HAL
open science

Synthèse de nouveaux copolymères amphiphiles cationiques à blocs, par voie radicalaire à l'aide d'iniferters

Laure Dziadosz

To cite this version:

Laure Dziadosz. Synthèse de nouveaux copolymères amphiphiles cationiques à blocs, par voie radicalaire à l'aide d'iniferters. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL148N . tel-01776134

HAL Id: tel-01776134

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776134v1

Submitted on 24 Apr 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

97 INPL 048N

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

(Spécialité : Génie des Procédés)

par

Laure DZIADOSZ

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Synthèse de nouveaux copolymères amphiphiles cationiques à blocs, par voie radicalaire à l'aide d'iniferters. Etude de leurs propriétés physico-chimiques en milieu aqueux.

Soutenue publiquement le 23 décembre 1997 devant la commission d'examen constituée de :

P. LOCHON	(Président)
J.-M. CATALA	(Rapporteur)
J. LANG	(Rapporteur)
M.-L. VIRIOT	(Examinatrice)
A. BREMBILLA	(Examinateur)

D 136 003535 4

Ecole Doctorale de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

13600035354

97INPL148N

[M] 1997 DZIADOSZ, L.

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

(Spécialité : Génie des Procédés)

par

Laure DZIADOSZ

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Synthèse de nouveaux copolymères amphiphiles cationiques à blocs, par voie radicalaire à l'aide d'iniferters. Etude de leurs propriétés physico-chimiques en milieu aqueux.

Soutenue publiquement le 23 décembre 1997 devant la commission d'examen constituée de :

P. LOCHON	(Président)
J.-M. CATALA	(Rapporteur)
J. LANG	(Rapporteur)
M.-L. VIRIOT	(Examinatrice)
A. BREMBILLA	(Examinateur)

Ecole Doctorale de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Remerciements

Comme lors de la sortie d'un nouveau film, je tiens à remercier tous ceux sans qui ce travail n'aurait pu avoir lieu.

Parmi eux, je citerai Monsieur P. LOCHON, Professeur à l'ENSIC et Directeur de l'équipe au sein de laquelle cette recherche a été effectuée. Je nommerai également Monsieur A. BREMBILLA, Chargé de Recherche au CNRS, pour son soutien au cours de ces trois années de travail acharné.

A l'aide technique, je n'oublierai pas d'exprimer mon humble reconnaissance à Messieurs G. DELAVEAU et R. LORRAIN, pour les accessoires expérimentaux qu'ils ont élaborés. Je remercierai également Monsieur A. VICHERAT, pour l'accumulation de spectres RMN ^1H effectuée ; ainsi que Monsieur J.-M. GROSSE, pour ses dépannages.

Au secrétariat, j'adresserai mes sincères remerciements à Mesdames A.-M. LEBLAY et N. PETITJEAN, pour leur aide logistique et leur force de frappe.

En ce qui concerne les prises extérieures, j'inclurai dans mes remerciements Madame M.-L. VIRIOT, Directeur de Recherche au CNRS, pour le prêt de son plateau de lumière ; ainsi que Monsieur M. ADRIAN, Ingénieur de Recherche à l'Université de Lausanne, pour ses talents de photographe.

Enfin, j'exprimerai mon immense gratitude aux membres du jury, pour avoir accepté ce travail et cette fonction en ces veilles de fêtes.
A cet égard, je remercie Messieurs J.-M. CATALA, Directeur de Recherche au CNRS, et J. LANG, Directeur de Recherche au CNRS, pour l'attention portée à l'examen de ce mémoire et le jugement qu'ils ont bien voulu fournir en tant que rapporteurs.
Je remercie également les examinateurs : Madame M.-L. VIRIOT et Monsieur A. BREMBILLA, pour avoir exercé leur œil critique sur cette thèse.
Pour finir, je désire témoigner ma reconnaissance à Monsieur P. LOCHON qui a consenti à présider cette commission d'examen.

A Christophe et Gigi.

ABREVIATIONS

AIBN : azobisisobutyronitrile.

CCM : chromatographie sur couche mince.
$CDCl_3$: chloroforme deutérié.
$CHCl_3$: chloroforme.
C_m : concentration à partir de laquelle les microdomaines hydrophobes sont détectés, en milieu aqueux.
CMC : concentration micellaire critique.

DMAC : 1,1-dicyano-4-(*p*-diméthylaminophényl)-1,3-butadiène.
DSC : "differential scanning calorimetry", calorimétrie différentielle à balayage.

$E_T(30)$: paramètre de polarité défini par Dimroth et Reichardt.

$[\eta]$: viscosité intrinsèque.
$[\eta]_H$: viscosité intrinsèque déterminée à l'aide de l'équation de Huggins.
$[\eta]_K$: viscosité intrinsèque déterminée à l'aide de l'équation de Kramer.
η_{red} : viscosité réduite.
η_{sp} : viscosité spécifique.

γ : tension de surface.

HMIBr : bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium.

I : polymolécularité.
I_1 : intensité de fluorescence du pyrène à 372 nm.
I_3 : intensité de fluorescence du pyrène à 383 nm.
IR : Infrarouge.

K : constante d'association des sondes de fluorescence envers les microdomaines hydrophobes des systèmes amphiphiles.

k_1 : coefficient d'Huggins.
k_1' : coefficient de Kramer.

λ_f, λ_1, λ_3 : longueurs d'onde de fluorescence de pics où l'intensité est maximale.
λ_{exc} : longueur d'excitation des sondes de fluorescence.

$\overline{M}_n$: masse molaire en nombre.

$\overline{M}_w$: masse molaire en poids.

$\overline{M}_p$: masse molaire de la fraction du polymère s'éluant avec une intensité maximale en chromatographie d'exclusion stérique.

MI : macroiniferter.

MPEG : α-méthyl-poly(éthylène glycol).

MPOECl : α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène).

MPOENN : α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène).

MPOECS : disulfure de bis{N'-[α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]}-thiurame, ou macroiniferter.

M29, M26 : copolymères POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du macroiniferter.

PI : polyiniferter.

POE : poly(oxyéthylène).

POECl : α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène).

POENN : α-(2-(N-pipérazinyl)-éthyl),ω-(N'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène).

POECS : poly{disulfure de 1,1'-[α-(2-(4-pipérazinyl)-éthyl,ω-(4'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]-thiurame}, ou polyiniferter.

PEG : poly(éthylène glycol).

P(VIC16Br) : poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium).

P8, P9, P10, P11, P12 : copolymères POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du polyiniferter.

Φ_f : rendement quantique de fluorescence.

R_f : rendement frontal.

RMN ^1H : résonance magnétique nucléaire du proton.

SEC : chromatographie d'exclusion stérique.

TGA : thermogravimétrie.

THF : tétrahydrofuranne.

VIC16Br : bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : Généralités 5

Introduction 6

I - Polymères amphiphiles cationiques 6
- I.1 - Introduction 6
- I.2 - Synthèse de polymères amphiphiles cationiques 7
  - I.2.1 - Sites cationiques sur la chaîne principale 8
  - I.2.2 - Sites cationiques à l'extérieur de la chaîne principale 9
    - a) - Enchaînement de motifs tensioactifs 9
    - b) - Enchaînement de motifs tensioactifs cationiques et de motifs hydrophobes 9
    - c) - Enchaînement de motifs hydrophobes et de motifs hydrophiles cationiques 10
- I.3 - Conclusion 11

II - Copolymères à blocs par voie radicalaire contrôlée 12
- II.1 - Polymérisation radicalaire "pseudo-vivante" 12
  - II.1.1 - En utilisant des iniferters comme agent de polymérisation 12
    - a) - Définition 12
    - b) - Exemples d'iniferters utilisés pour la synthèse de copolymères à blocs 13
  - II.1.2 - En contrôlant la polymérisation par l'introduction de "stabilisateur" des radicaux de propagation 18
- II.2 - Polymérisation radicalaire à l'aide de "macroinitiateurs" 20
  - II.2.1 - Macro- et poly- disulfures de thiurame 20
    - a) - Macroiniferter 21
    - b) - Polyiniferter 24
  - II.2.2 - Macromolécules contenant des fonctions xanthate 25
  - II.2.3 - Macromolécules associées à un ion ou complexe métallique 27
  - II.2.4 - Macromolécules contenant un ou des groupes azo, thermiquement labile(s) 27

II.2.5 - Macromolécules, contenant un groupe azo thermiquement labile, associées à un ion ou complexe métallique....32
II.2.6 - Macromolécules contenant des groupes azo et peroxy....34
II.3 - Conclusion....36

Bibliographie....37

CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium)....48

I - Introduction....49

II - Synthèse du macroiniferter et du polyiniferter....51
II.1 - Purification des dérivés poly(éthylène glycol) utilisés....52
II.1.1 - Purification de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol)....52
II.1.2 - Purification du poly(éthylène glycol)....52
II.2 - Chloration des dérivés poly(oxyéthylène)....53
II.2.1 - Synthèse et caractérisation de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène)....55
a) - Synthèse....55
b) - Caractérisation....56
II.2.2 - Synthèse et caractérisation de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène)....56
a) - Synthèse....56
b) - Caractérisation....57
II.3 - Amination des dérivés poly(oxyéthylène)....58
II.3.1 - Synthèse et caractérisation de l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)....60
a) - Synthèse....60
b) - Caractérisation....61
II.3.2 - Synthèse et caractérisation de l'α-(2-(N-pipérazinyl)-éthyl),ω-(N'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)....63
a) - Synthèse....63
b) - Caractérisation....64
II.4 - Dithiocarbamylation et oxydation des dérivés poly(oxyéthylène)....64
II.4.1 - Synthèse et caractérisation du disulfure de bis{N'-[α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]}-thiurame ou macroiniferter....68
a) - Synthèse....69
b) - Caractérisation....69

II.4.2 - Synthèse et caractérisation du poly{disulfure de 1,1'-[α-(2-(4-pipérazinyl)-éthyl,ω-(4'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]-thiurame} ou polyiniferter 71
a) - Synthèse 71
b) - Caractérisation 71
II.4.3 - Stabilité thermique à l'état solide des macro- et poly- iniferters synthétisés 73

III - Synthèse et caractérisation du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium 77

IV - Synthèse et caractérisation des copolymères à blocs POE et P(VIC16Br) 77
IV.1 - Introduction 77
IV.2 - Copolymères à blocs obtenus à l'aide du macroiniferter 82
IV.3 - Copolymères à blocs obtenus à l'aide du polyiniferter 91
IV.4 - Analyse des spectres RMN ^{1}H des copolymères 93
IV.4.1 - Calcul de la teneur en motifs oxyéthylène des copolymères 93
IV.4.2 - Calcul des masses molaires des copolymères synthétisés à l'aide du macroiniferter 94
IV.5 - Essai de détermination des masses molaires des copolymères par chromatographie d'exclusion stérique en milieu organique 95
IV.6 - Essai de dosage des fonctions C=S dans les copolymères 96

V - Solubilité des macro- et poly- iniferters, de VIC16Br, et des copolymères 96

VI - Conclusion 98

Bibliographie 100

CHAPITRE III : Etude physico-chimique en solution des copolymères à blocs poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) 104

I - Introduction 105

II - Etude physico-chimique des copolymères en solution organique : viscosimétrie 107
II.1 - Conditions opératoires 107
II.2 - Equation d'Huggins, équation de Kramer et autres expressions de la viscosité 108
II.3 - Viscosité en milieu chloroforme des copolymères à blocs obtenus à l'aide du macroiniferter : résultats et analyse par divers modèles 112

II.4 - Viscosité en milieu chloroforme des copolymères à blocs obtenus à l'aide du polyiniferter : résultats et analyse par divers modèles....118

III - Etude physico-chimique des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br), en solution aqueuse....122

III.1 - Mise en solution des copolymères....122

III.2 - Fluorimétrie....123

III.2.1 - Rappels concernant la spectroscopie de fluorescence....123

III.2.2 - Fluorimétrie du pyrène....125

a) - Fluorimétrie du pyrène dans divers solvants....126

b) - Fluorimétrie du pyrène en solution aqueuse en présence de différents systèmes amphiphiles....128

III.2.3 - Fluorimétrie du 1,1-dicyano-4-(*p*-diméthylaminophényl)-1,3-butadiène, noté DMAC....137

III.2.3.1 - Fluorimétrie du DMAC en fonction de la polarité de son microenvironnement....139

a) - Dans divers solvants....139

b) - Dans des solutions aqueuses en présence de concentrations croissantes en différents systèmes amphiphiles....140

III.2.3.2 - Fluorimétrie du DMAC en fonction de la viscosité de son microenvironnement....148

III.2.4 - Conclusion....151

III.3 - Viscosimétrie....152

III.4 - Cryomicroscopie électronique en transmission....157

III.4.1 - Principe de la microscopie et cryomicroscopie électronique en transmission....157

III.4.2 - Exemples de systèmes étudiés par cryomicroscopie électronique en transmission....158

III.4.3 - Clichés obtenus par cryomicroscopie électronique en transmission, à partir de solutions aqueuses des copolymères POE-P(VIC16Br)....159

III.4.4 - Conclusion....161

III.5 - Tensiométrie....166

III.5.1 - Introduction....166

III.5.2 - Conditions opératoires....172

III.5.3 - Comportement de HMIBr....173

III.5.4 - Comportement des copolymères POE-P(VIC16Br)....176

a) - Copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter....177

b) - Copolymères obtenus à l'aide du polyiniferter....180

III.5.5 - Conclusion 183

IV - Conclusion 184

Bibliographie 186

CHAPITRE IV : Partie expérimentale 192

I - Synthèse 194
I.1 - Synthèse des iniferters 194
I.1.1 - Macroiniferter 194
a) - Purification de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol), noté MPEG 194
b) - α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène), noté MPOECl 196
c) - α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène), noté MPOENN 197
d) - Disulfure de bis{N'-[α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]}-thiurame ou macroiniferter, noté MPOECS 199
I.1.2 - Polyiniferter 200
a) - Poly(éthylène glycol) séché, noté PEG 201
b) - α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène), noté POECl 202
c) - α-(2-(N-pipérarinyl)-éthyl),ω-(N'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène), noté POENN 203
d) - Poly{disulfure de 1,1'-[α-(2-(4-pipérarinyl)-éthyl),ω-(4'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]-thiurame} ou polyiniferter, noté POECS 205
I.2 - Synthèse du monomère, noté VIC16Br 207
I.3 - Synthèse des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) 209
I.3.1 - Copolymères à blocs obtenus à l'aide du macroiniferter 209
I.3.2 - Copolymères à blocs obtenus à l'aide du polyiniferter 211

II - Méthodes de caractérisation 213
II.1 - Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) 213
II.1.1 - SEC en phase aqueuse 213
II.1.2 - SEC en phase organique 213
II.2 - Analyse thermique 215
II.2.1 - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 215
II.2.2 - Thermogravimétrie 216
II.3 - Viscosimétrie 216
II.3.1 - En milieu chloroforme 216
II.3.2 - En milieu hydro-alcoolique 217

II.4 - Fluorimétrie 217
II.4.1 - Pyrène 218
II.4.2 - Rotor moléculaire 219
II.5 - Spectroscopie UV-visible 220
II.6 - Cryomicroscopie électronique en transmission 220
II.7 - Tensiométrie 221

Bibliographie 222

CONCLUSION GENERALE 223

INTRODUCTION GENERALE

Depuis une cinquantaine d'années, l'intérêt pour les polymères amphiphiles ne cesse de croître. La présence au sein d'une même substance, de fragments ayant des affinités opposées vis-à-vis d'un même solvant, l'eau généralement, constitue le trait caractéristique de ces systèmes. En effet, selon la nature et la proportion des différents fragments, ils possèdent en milieu aqueux des propriétés très intéressantes. Par l'intermédiaire d'associations hydrophobes entre les fragments fréquemment alkyles ou fluorés, ils sont susceptibles de :

-soit former un gel dans le cas des polymères associatifs,

-soit provoquer la formation de pelotes par repliements des macromolécules.

Cette seconde possibilité de créer des poches hydrophobes au sein d'une solution aqueuse semble particulièrement attractive ; notamment pour l'utilisation de polymères amphiphiles, comme dans le cas des tensioactifs, afin de polymériser des monomères hydrophobes ou de faciliter la réaction entre deux réactifs amphipathiques. L'utilisation des polymères amphiphiles vise en fait à substituer l'eau comme milieu réactionnel, de transport ou de stockage, aux solvants organiques, dont l'usage n'est pas sans risque ou peut poser des problèmes au niveau de la protection de l'environnement. La mise en jeu d'espèces amphiphiles de haute masse molaire peut cependant, par rapport aux tensioactifs traditionnels, modifier certaines caractéristiques de solubilisation d'espèces hydrophobes, de stabilité des systèmes, ou de réactivité entre réactifs amphipathiques. C'est pourquoi il est nécessaire, avant toute chose, d'étudier l'organisation et le comportement de ces systèmes amphiphiles en milieu aqueux. A ce propos, un des thèmes particulièrement développés dans l'équipe au sein de laquelle nous avons effectué notre recherche concerne la synthèse de polymères amphiphiles cationiques, et l'étude de leur comportement en milieux aqueux. Les polymères synthétisés jusqu'à présent sont essentiellement des macromolécules linéaires ayant une structure en peigne. Ils sont en fait composés d'une majorité de motifs possédant un segment alkyle de 12 ou 16 atomes de carbone, relié à la chaîne principale par l'intermédiaire d'un site cationique. Parmi ces polymères, nous citerons : les poly(bromure de 3-(hexadécyl ou dodécyl)-1-vinylimidazol-3-ium)s[1], le poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium)[2], et les copolymères statistiques[2] à base de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium (3VPC16) et de bromure de 3-méthyl-1-vinylpyridin-3-ium (3VPC1).

Le principal problème de ces polymères amphiphiles cationiques consiste en une faible solubilité en milieu fortement aqueux. En fait, ces polymères sont difficilement directement solubles dans l'eau ; en revanche, il est possible de les obtenir en solution aqueuse par solubilisation préalable dans le *n*-propanol. Dans le but d'augmenter le seuil de solubilité des polymères à base de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (VIC16Br) ou de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium (3VPC16), une solution est d'introduire au sein des macromolécules des motifs plus hydrophiles. C'est ainsi que lors de précédents travaux, Benjelloun[2] a synthétisé des copolymères statistiques intégrant des motifs amphiphiles cationiques (3VPC16) et hydrophiles cationiques (3VPC1). Cependant, l'introduction de motifs hydrophiles (3VPC1) de manière statistique dans les polymères à base de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium provoque, en milieu aqueux, une perte de la structure conformationnelle de la macromolécule par rapport à celle de l'homopolymère. En particulier, lorsque la teneur en motifs hydrophiles augmente, le comportement des macromolécules tend à ressembler à celui des polymères associatifs. Afin d'essayer de préserver les possibilités de repliements des enchaînements de motifs amphiphiles cationiques, il nous a semblé judicieux de synthétiser des copolymères à blocs comportant les séquences de motifs amphiphiles cationiques et des séquences hydrophiles. De plus, les copolymères à blocs, par définition plus facilement caractérisables, sont plus adaptés que les copolymères statistiques pour effectuer des corrélations entre leur comportement en solution et leur structure.

Dans ce travail, nous nous sommes donc proposés de synthétiser des copolymères à blocs, dont les séquences consisteraient respectivement en des enchaînements de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium et des segments à base de poly(oxyéthylène)s (POE). Les poly(oxyéthylène)s sont en effet réputés pour leur forte hydrophilie et peuvent, par conséquent, être susceptibles d'améliorer la solubilité des copolymères correspondants en milieu aqueux.

Lors de précédentes études, différents poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium)s ont été synthétisés par polymérisation du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium, à l'aide d'amorceurs tels que : l'AIBN, l'acide 4,4'-azobis(4-cyanovalérique), ou le persulfate de sodium associé à du métabisulfite de sodium. Ce monomère polymérisant très bien par voie radicalaire, cette technique a été conservée dans le cas présent, pour obtenir des copolymères contenant des blocs poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium). A cet effet, nous nous sommes inspirés d'une méthode de polymérisation contrôlée, mise en œuvre par Clouet et coll., faisant appel à des agents de polymérisation particuliers appartenant à la famille des iniferters. Sous

apport d'énergie, ces molécules se scindent en deux radicaux qui, en présence de monomère vinylique tel que le styrène, conduisent à l'obtention de poly(styrène)s α,ω fonctionnalisés par les groupements des radicaux émis. En utilisant des iniferters à base de poly(oxyéthylène)s, Clouet et coll. ont ainsi pu synthétiser des copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(styrène). A l'aide d'iniferters comportant une fonction disulfure de thiurame intégrée entre deux segments poly(oxyéthylène) (macroiniferter), ils ont obtenu des copolymères triblocs poly(oxyéthylène)-poly(styrène)-poly(oxyéthylène) ; et à partir d'iniferters composés de plusieurs fonctions disulfure de thiurame séparées par des segments poly(oxyéthylène) (polyiniferter), ils ont synthétisé des copolymères poly(oxyéthylène)-poly(styrène) alternés.

Donc *dans une première partie de ce travail,* nous avons décrit les recherches réalisées pour adapter cette méthode à la synthèse de copolymères triblocs et alternés en substituant le bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium au styrène.

Ensuite, *dans une seconde partie,* nous nous sommes intéressés au comportement en solution des copolymères obtenus : tout d'abord dans un bon solvant organique, afin d'obtenir des renseignements sur la taille des macromolécules ; puis en milieux aqueux. En milieux aqueux, nous avons surtout mis en évidence la formation de microdomaines hydrophobes par associations des fragments lipophiles des macromolécules. Ce comportement a pu être détecté par :

*fluorimétrie de sondes à caractère hydrophobe et sensibles au microenvironnement dans laquelle elles se situent,

*viscosimétrie dans un mélange binaire (eau/bon solvant organique) dont les proportions évoluent,

*cryomicroscopie électronique en transmission.

Les études antérieures sur les homopolymères de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium ou de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium, ont révélé l'aptitude relative de ces macromolécules à s'organiser en pelotes en créant des microdomaines hydrophobes. Nous nous sommes donc appliqués à comparer le comportement de nos copolymères à celui de l'homopolymère correspondant, puis à le relier à l'architecture des macromolécules ainsi qu'à la composition en motifs oxyéthylène et bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium. La comparaison du comportement des copolymères a également été effectuée, dans certains cas, avec celui du bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr) qui, de par sa structure, peut être considéré

comme le modèle amphiphile d'un motif des séquences poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium).
Outre l'étude des copolymères POE-P(VIC16Br) au sein des solutions aqueuses, nous avons aussi testé et comparé, par tensiométrie, leur propriété à la surface du liquide.

Afin de présenter l'ensemble des résultats obtenus, cet exposé a été découpé en quatre chapitres.

*Le premier constitue un rappel des études les plus marquantes mentionnées dans la littérature : sur les modes de préparation de différents polymères amphiphiles cationiques, et sur les méthodes de synthèse des copolymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée (la polymérisation à l'aide de macroiniferter et de polyiniferter faisant partie de l'ensemble des protocoles radicalaires permettant l'obtention de copolymères à blocs, en contrôlant plus ou moins la taille des séquences en fonction des conditions opératoires).

*Le deuxième chapitre récapitule l'ensemble des protocoles et les caractéristiques des produits synthétisés : copolymères à base de séquences poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium), et réactifs intermédiaires.

*Le troisième chapitre concerne l'étude et l'analyse du comportement physico-chimique des copolymères en solutions organique et aqueuse, en fonction de leur structure à blocs et de leur composition en motifs oxyéthylène et bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium.

*Quant au quatrième chapitre, il rassemble les descriptions des méthodes de synthèse et d'étude utilisées pour la réalisation de ce travail expérimental.

Bibliographie

(1)*Synthèse et étude des propriétés de nouveaux polymères amphiphiles cationiques bases de systèmes organisés macromoléculaires, C. Damas, Thèse, ENSIC-INPL, Nancy, (1994)*

(2)*Synthèse et étude du comportement en milieu aqueux de nouveaux polymères amphiphiles cationiques dérivés de la 3-vinylpyridine, A. Benjelloun, Thèse, ENSIC-INPL, Nancy, (1996)*

CHAPITRE I

Généralités

INTRODUCTION

Un des buts de ce travail étant la synthèse de copolymères à blocs, amphiphiles cationiques par voie radicalaire ; nous avons donc reporté dans ce chapitre : tout d'abord quelques généralités concernant les polymères amphiphiles cationiques, puis quelques méthodes d'obtention de copolymères à blocs par voie radicalaire. Vis-à-vis de ce thème, nous avons essentiellement répertorié les publications relatant la synthèse de ces macromolécules de manière contrôlée. Les propriétés physico-chimiques des polymères amphiphiles cationiques ainsi que les techniques de caractérisation n'ont pas été détaillées dans ce chapitre, mais dans la troisième partie de ce mémoire. A cet égard, avant l'énoncé des résultats concernant le comportement des macromolécules étudiées, nous avons noté de brefs rappels sur les techniques utilisées et mentionné quelques caractéristiques de polymères amphiphiles décrits dans la littérature.

I - POLYMERES AMPHIPHILES CATIONIQUES

I.1 - INTRODUCTION

Les principales caractéristiques des polymères amphiphiles proviennent de la juxtaposition dans une même macromolécule de sites hydrophiles et hydrophobes. En effet, en milieu aqueux, les polymères amphiphiles adoptent généralement une conformation particulière permettant de protéger les fragments hydrophobes de l'eau, à l'aide des sites hydrophiles. En fait, selon la nature et la concentration du polymère, les fragments hydrophobes s'associent en microdomaines et créent : soit un gel (polymère associatif), soit des "pseudo-micelles" (par analogie aux micelles de tensioactifs) par repliements des macromolécules sous forme de pelotes.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés préférentiellement aux polymères ayant un caractère cationique et susceptibles d'adopter une conformation pseudo-micellaire. Afin de situer les polymères synthétisés dans leur contexte, nous avons exclusivement reporté dans ce paragraphe, quelques polymères amphiphiles cationiques possédant ce comportement ainsi que différentes voies de polymérisation utilisées.

I.2 - SYNTHESE DE POLYMERES AMPHIPHILES CATIONIQUES

En parcourant la littérature, nous avons relevé trois principaux modes de synthèse de polymères cationiques amphiphiles :

1) A partir d'un monomère tensioactif, par polymérisation radicalaire :
   - en présence d'eau[1,11] :
     - en milieu isotrope[4,5,9],
     - en milieu micellaire[2,3,4,5,6,7,8,9,12,13],
     - en milieu vésiculaire[15,16],
     - à l'interface du système eau/air[17] ;
   - en présence de solvant organique[7,8,9,10,14].

2) A partir de monomères à caractère hydrophobe et/ou hydrophile par :
   - copolymérisation radicalaire statistique[18,19,20,21,22,23,24,25,26],
   - polycondensation[27,28,29,30].

3) Par modifications chimiques d'un polymère[29,31,32,33,34], d'un copolymère statistique[35,36] ou d'un copolymère à blocs[37,38,39,40,41].

Le caractère cationique des polymères est généralement apporté par la présence de sites ammonium ou parfois sulfonium et phosphonium. Lorsque ces polymères possèdent en solution aqueuse, des propriétés tensioactives ou de repliements par associations hydrophobes ; Wessling et Pickelman[35] les classent selon deux catégories.

—> La première catégorie regroupe les "polysoaps", polymères pour lesquels l'unité répétitive est constituée, comme pour les tensioactifs traditionnels, de deux parties : hydrophile et hydrophobe.

—> La seconde catégorie intitulée "polymeric surfactant" rassemble les polymères composés d'unités monomères qui individuellement ne révèlent pas de comportement caractéristique des tensioactifs.

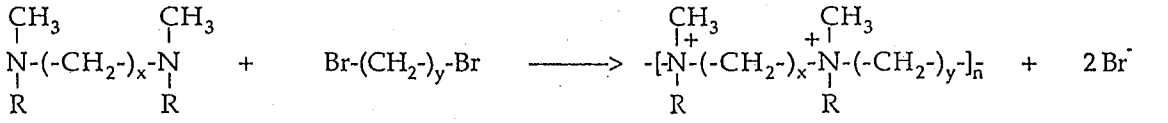
Berger[42], quant à lui, préfère classer les polymères amphiphiles cationiques selon la position des charges dans les macromolécules. Il distingue ainsi : les polymères dont les sites cationiques appartiennent à la chaîne principale, et ceux où les charges sont situées sur des segments latéraux reliés à la chaîne principale.

Dans la suite de cet exposé, afin de citer quelques exemples de polymères amphiphiles cationiques, nous avons préféré utiliser la classification adoptée par Berger.

I.2.1 - Sites cationiques sur la chaîne principale

Les polymères ayant cette configuration peuvent être obtenus par polycondensation d'amines tertiaires sur des bromures d'alkyle[27,28,29], ou de diols portant un site cationique sur des diisocyanates[30].

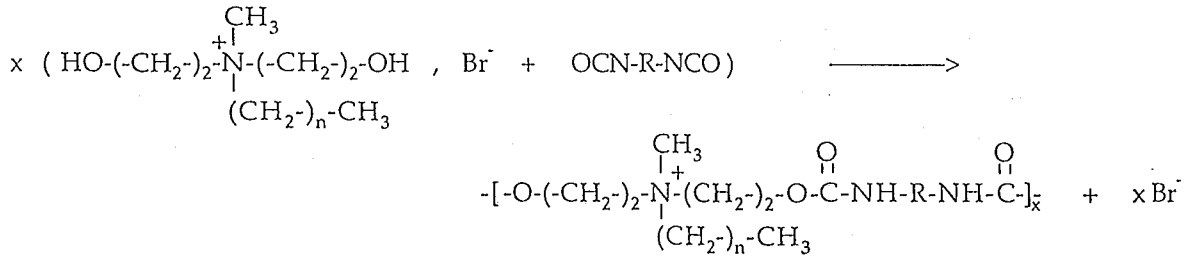
Dans le premier cas, la réaction s'effectue en présence des réactifs schématisés ci-dessous :



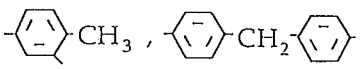
R : radical alkyle

Selon les paramètres x, y et R, les polymères synthétisés occupent en solution aqueuse : soit une conformation étendue comme un simple polyélectrolyte, soit une conformation plus compacte régie par des associations entre segments hydrophobes. Lorsque x et y sont tous deux égaux à 3 ou 4, les macromolécules passent d'une conformation étendue à une conformation plus compacte si le radical R comporte plus de cinq atomes de carbone[27].
En revanche, lorsque x et y sont égaux à 6, le radical R doit compter au moins 8 atomes de carbone pour permettre un comportement compact en solution aqueuse[27]. D'autres auteurs[28] ont également décelé ce comportement, lorsque R correspond à un radical méthyle, avec x équivalent à 3 et y supérieur à 13.

L'autre méthode relevée[30], pour l'obtention de polymères amphiphiles cationiques dans lesquels les charges se trouvent sur la chaîne principale, consiste à effectuer la réaction ci-dessous :



n = 17, 21

R : $-(-CH_2-)_6-$, 

I.2.2 - Sites cationiques à l'extérieur de la chaîne principale

Dans ce cas, les charges cationiques sont situées aux extrémités ou à l'intérieur de segments latéraux reliés à la chaîne principale. Les polymères concernés ont été reportés dans ce paragraphe, selon leur structure et leur mode de synthèse.

a) - Enchaînement de motifs tensioactifs

Deux protocoles peuvent être utilisés pour synthétiser des polymères correspondant à un enchaînement de motifs tensioactifs. Le premier consiste, par exemple, en la quaternisation d'une fonction amine des motifs de polymère tel que le poly(N-vinylimidazole) ou les poly(4, 3 ou 2-vinylpyridine)s, à l'aide de bromure de dodécyle ou d'hexadécyle. Cependant, lorsque le bromure d'alkyle est assez long ou le site quaternisable difficile d'accès, l'obtention d'un polymère entièrement quaternisé n'est pas très aisée. Il est alors préférable, si cela est possible, comme dans le cas des motifs N-vinylimidazole, de synthétiser les monomères quaternisés puis de les polymériser.

Outre la synthèse de poly(iodure[2,3] ou bromure[13,43] de 3-hexadécyl ou dodécyl-1-vinylimidazole-3-ium), ce protocole a permis l'obtention de :

- poly(bromure d'allyldodécyldiméthylammonium)[4],
- poly(bromure de 11-(triméthylammonium)undécane-acrylate)[5],
- poly(bromure de dodécyldiméthylammonium-vinylacétate)[5],
- poly(bromure de 2-(alkyldiméthylammonium)éthyl-méthacrylate) avec les segments décyle[9] dodécyle[7,8,9], tétradécyle[7,8,9], hexadécyle[9], octadécyle[7,8,9] ou undécane-11-ol-1-yle[9] comme radical alkyle,
- poly(triflate de 4-dodécyl-1-vinylpyridinium)[10],
- cyclopoly(chlorure de diallyl(décyl ou hexadécyl)méthylammonium)[11],
- poly(chlorure d'hexadécyldiméthyl-4-vinylbenzylammonium)[12],
- poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium)[14,44].

b) - Enchaînement de motifs tensioactifs cationiques et de motifs hydrophiles

Les polymères relevés dans la littérature sont généralement obtenus :

* soit par copolymérisation radicalaire statistique de monomères amphiphiles cationiques et de monomères hydrophiles cationiques ou non ioniques ;
* soit par modifications chimiques de polymères possédant des sites amine quaternisables.

• Les premiers copolymères sont par exemple des :
- poly(iodure de 3-dodécyl-1-vinylimidazol-3-ium-*co*-N-vinylpyrrolidone)[19],
- poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium-*co*-N-vinylpyrrolidone)[24,25,26],
- poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium-*co*-bromure de 3-méthyl-1-vinylimidazol-3-ium)[24],
- poly(bromure de diallyldodécylméthylammonium-*co*-bromure de diallyl (diméthyl ou butylméthyl ou pentylméthyl)ammonium)[20],
- poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium-*co*-bromure de 3-méthyl-1-vinylpyridin-3-ium)[23,44].

• Les seconds copolymères, obtenus par modifications chimiques de chaînes macromoléculaires, figurent parmi les premiers polymères amphiphiles cationiques synthétisés dans la littérature. Nous citerons notamment les polymères réalisés par Strauss et coll., tels que :
- la poly(2-vinylpyridine) dont les fonctions amine sont partiellement quaternisées par du bromure de dodécyle[31,34] ;
- la poly(4-vinylpyridine) dont les fonctions amine sont toutes quaternisées par du bromure d'éthyle et par du bromure de dodécyle[32].

c) - Enchaînement de motifs hydrophobes et de motifs hydrophiles cationiques

Similairement au cas précédent, ces enchaînements sont obtenus principalement :

* soit par copolymérisation radicalaire de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles cationiques ;
* soit par modifications chimiques de copolymères statistiques ou à blocs comportant des motifs hydrophobes et des motifs "hydrophiles" quaternisables.

Afin d'illustrer ces deux modes de synthèse, nous citerons :

• *pour le premier cas :*
  - le poly(méthylsulfate 1,2-diméthyl-5-vinylpyridinium-*co*-styrène)[18]

• *pour le second cas :*
  - les copolymères statistiques :
    - poly(chlorure de triméthyl-vinylbenzylammonium-*co*-méthacrylate de méthyle)[35]
    - poly(bromure de méthyl-4-vinylpyridinium-*co*-N-(décyl ou dodécyl) acrylamide)[36]

- les copolymères à blocs :
  - poly(bromure d'éthyl-4-vinylpyridinium-*co*-styrène)[37],
  - poly(iodure de méthyl-4-vinylpyridinium-*co*-styrène)[38],
  - poly((chlorure ou iodure de méthyl ou bromure d'éthyl ou bromure d'octyl)-2-vinylpyridinium-*co*-styrène)[39],
  - poly(bromure de 1-méthacrylate-2-éthyldiméthylammonium-éthyl-*co*-méthyl-méthacrylate)[40]
  - poly(iodure de 1-méthacrylate-2-triméthylammonium-éthyl-*co*-n-butyl-méthacrylate)[41]

I.3 - CONCLUSION

En résumé, il est possible d'obtenir des polymères amphiphiles cationiques susceptibles de s'organiser de manière compacte en créant des domaines hydrophobes en solution aqueuse :

- par polycondensation de diamines tertiaires sur des dibromures d'alkyles,
- par homopolymérisation de monomères tensioactifs,
- par synthèse de copolymère à blocs hydrophiles et hydrophobes,
- par copolymérisation statistique de monomères hydrophobes et hydrophiles,
- ou par modifications chimiques de polymères ou de copolymères.

La voie de synthèse par modifications chimiques de macromolécules peut parfois poser quelques problèmes, notamment par :

- le caractère non quantitatif des modifications dans certains cas,
- la difficulté à déterminer la structure du polymère résultant, dans le cas de modifications partielles ou de modifications successives.

Il est également possible de synthétiser des polymères amphiphiles cationiques par copolymérisation radicalaire statistique de deux types de monomère. Dans ce cas, il est juste nécessaire de s'assurer que les monomères soient solubles de manière homogène dans le milieu réactionnel. Cependant, cette méthode de polymérisation peut poser quelques problèmes quant à la détermination de la structure précise des chaînes macromoléculaires.

Contrairement à ces deux méthodes, les trois autres protocoles cités semblent plus adaptés pour l'obtention de polymères de structure bien définie.

II - COPOLYMERES A BLOCS PAR VOIE RADICALAIRE CONTROLEE

Nous avons répertorié dans la littérature, deux principaux protocoles permettant l'obtention de copolymères à blocs par voie radicalaire de manière plus ou moins contrôlée, tant au niveau de la structure qu'au niveau de la taille des séquences.

* Le premier consiste à synthétiser une séquence oligomère avec une terminaison réversible, puis à employer cette séquence pour la polymérisation d'autres monomères. Par analogie au procédé par voie anionique, nous inscrirons ce type de protocole sous le titre de polymérisation radicalaire pseudo-vivante.

* Le second protocole préconise l'utilisation d'agents (macroinitiateurs) composés de séquences oligomères d'un type de monomère et de fonction(s) permettant la polymérisation d'autres monomères.

Dans chacun des cas, selon la méthode de synthèse utilisée pour la première séquence (premier protocole), ou selon l'organisation des séquences oligomères et des fonctions de l'agent de polymérisation (second protocole) ; les copolymères obtenus possèdent une structure soit dibloc, soit tribloc ou même alternée.

II.1 - POLYMERISATION RADICALAIRE "PSEUDO-VIVANTE"

II.1.1 - En utilisant des iniferters comme agent de polymérisation

a) - Définition[45,46]

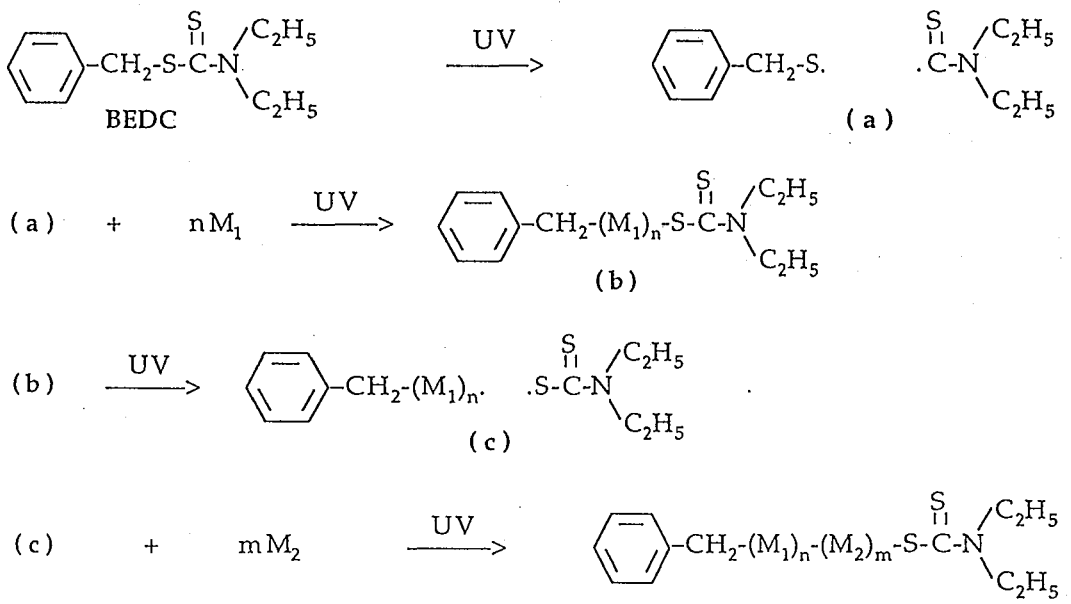
Iniferter provient de la contraction des termes anglais : <u>ini</u>tiator, trans<u>fer</u> et <u>ter</u>minator. Ce sont des molécules qui se décomposent en deux radicaux libres sous l'effet de la chaleur (60-100°C), ou sous irradiation UV. De par leur propriétés simultanées d'amorceur, d'agent de transfert et de terminaison de chaîne ; en présence de monomères vinyliques, ils permettent l'obtention de polymères α,ω fonctionnalisés. En fait, la polymérisation peut être considérée comme l'insertion progressive, au cours du temps, des monomères entre les atomes donnant lieu aux deux radicaux de l'iniferter. L'utilisation de ces agents permet de contrôler la taille des macromolécules, et parfois de poursuivre la polymérisation en présence d'autres monomères afin d'obtenir des copolymères à blocs.

b) - Exemples d'iniferters utilisés pour la synthèse de copolymères à blocs

* *Iniferters à base de fonction(s) dithiocarbamate*

- Benzyl N-éthyldithiocarbamate (BEDC)[47]

A 30°C, sous irradiation UV, en présence de benzène, cet agent permet d'obtenir des copolymères de type AB, avec : comme sur le schéma réactionnel ci-dessous, les séquences A et B correspondant respectivement à des enchaînements de monomères M_1 et M_2.

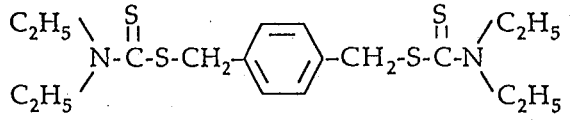


En prenant le styrène et le méthacrylate de méthyle comme monomères M_1 et M_2, Otsu et coll. obtiennent des rendements en copolymère supérieurs à 70%, et voisins de 40% lorsque l'ordre d'introduction des monomères est inversé. Les pourcentages complémentaires correspondent aux quantités d'homopolymères de styrène et de méthacrylate de méthyle détectées.

- Xylylène bis(N-éthyldithiocarbamate) (XEDC)[47]

Dans les mêmes conditions que pour BEDC et selon un schéma réactionnel similaire, cet agent permet a priori d'obtenir des copolymères de type BAB avec A et B correspondant respectivement à des segments de monomères M_1 et M_2. En utilisant le styrène et le méthacrylate de méthyle respectivement comme monomère M_1 et M_2, le rendement en copolymère est proche de 90%. En revanche, si l'ordre d'insertion des monomères est inversé, le rendement signalé n'atteint plus que 60% des macromolécules obtenues.

XEDC :



Outre des copolymères poly(styrène)-*co*-poly(méthacrylate de méthyle), Otsu et coll.[48] ont synthétisé à l'aide du XEDC, des copolymères dans lesquels :

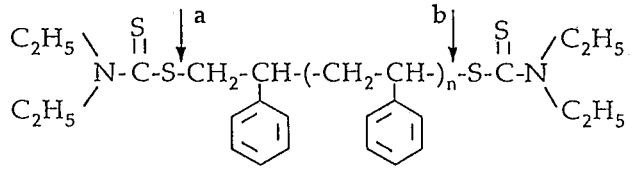
• la séquence A correspond à une chaîne statistique de styrène et de méthacrylate de méthyle, et la séquence B à un enchaînement d'acétate de vinyle ou d'acide acrylique.

• la séquence A correspond à une chaîne statistique de styrène avec de l'isobutène, ou du butadiène, ou de l'acétate de vinyle, ou du chlorure de vinyle, et la séquence B à un segment poly(méthacrylate de méthyle).

- Disulfures de thiurame

Certains travaux ont également été menés, toujours sous irradiation UV, afin d'obtenir des copolymères à blocs à l'aide de disulfure de thiurame tel que le disulfure de tétraéthylthiurame[49] (TETD) ou le disulfure de N,N'-diméthyl-N,N'-bis(phénéthyl)thiurame[30].

Cependant, Otsu et coll. ont constaté à l'aide de TETD, que ce type d'agent ne permet pas l'obtention de copolymère de structure précise. En effet, elle varie selon les monomères polymérisés et selon l'ordre de polymérisation. Par exemple : après polymérisation du premier monomère (M_1) tel que le styrène, la macromolécule schématisée ci-après possède deux sites a et b susceptibles de polymériser le second monomère (M_2).



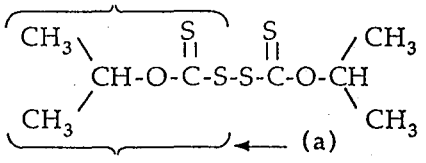
Ces deux sites a et b, sous irradiation UV, donnent lieu à des radicaux de réactivité différente envers le second monomère à polymériser. Selon les auteurs, ce phénomène explique l'obtention dans le mélange de macromolécules, d'environ 70% de copolymères de type :

- BAB, lorsque les monomères M_1 et M_2 correspondent respectivement au styrène et à l'acétate de vinyle, ou au couple méthacrylate de méthyle-styrène ;
- AB, lorsque les monomères M_1 et M_2 correspondent respectivement au styrène et au méthacrylate de méthyle, ou au styrène et à l'acrylate d'éthyle.

Quant aux copolymères synthétisés à l'aide de disulfure de N,N'-diméthyl-N,N'-bis(phénéthyl) thiurame, de styrène (monomère M_1) et de méthacrylate de méthyle (monomère M_2) ; selon Haque[50], ils contiennent approximativement 80% de macromolécules triblocs et 20% de diblocs.

* *Iniferter à base de fonctions disulfure de xanthate*

- *Disulfure de bis(isopropylxanthate) (BX)*



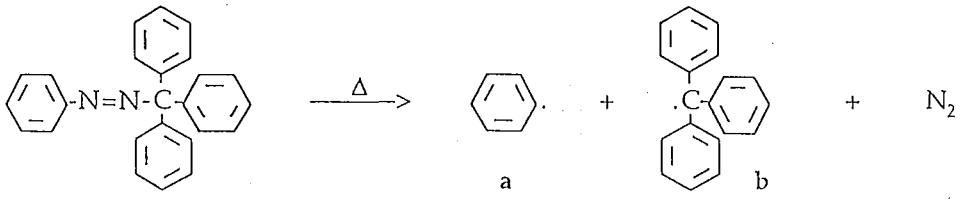
Selon Niwa et coll.[51,52], cet agent permet l'obtention de poly(styrène), de poly(méthacrylate de méthyle) et de poly(acrylate de méthyle), sous forme de polymères α,ω fonctionnalisés par des groupements (a) du schéma ci-dessus. Lorsque ces polymères sont à nouveau introduits, sous irradiation UV, en présence de monomères vinyliques tels que le styrène, le méthacrylate de méthyle ou l'acrylate de méthyle, les auteurs décèlent un accroissement de la masse molaire des macromolécules. Ainsi, dans le cas où les monomères polymérisés au cours des deux étapes sont de nature différente, cette technique permet d'obtenir des copolymères à blocs. Les auteurs ne précisent cependant pas dans leurs publications, la structure dibloc ou tribloc des macromolécules synthétisées.

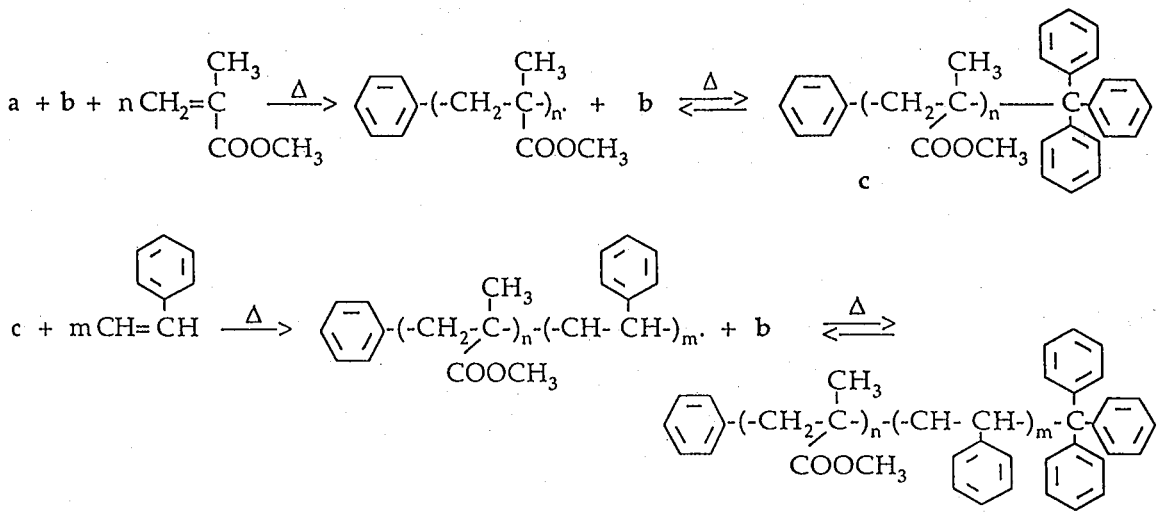
* *Iniferters à base de sites substitués par des groupements phényle*

Ces iniferters, contrairement aux précédents, sont plutôt essentiellement des agents de polymérisation thermique. L'obtention de copolymères à blocs s'effectue généralement pour des températures comprises entre 60 et 100°C.

- *Le phénylazotriphénylméthane (PAT)*

Cet agent a été utilisé, entre autres, par Otsu et coll.[53] pour la synthèse de copolymères diblocs poly(méthacrylate de méthyle)-poly(styrène). Le protocole réactionnel préconisé par les auteurs, se résume selon le schéma ci-dessous :





Ce protocole permet d'obtenir entre 48 et 72% de copolymère selon les conditions opératoires employées (température, temps de réaction, concentration des réactifs...) ; le reste des macromolécules obtenues étant composé d'homopolymères de styrène et de méthacrylate de méthyle. La présence de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) dans le produit de synthèse suppose, d'après les auteurs, une désactivation du radical PMMA par une terminaison différente de celle proposée avec le radical trityle (produit c). D'autre part, ce type de polymérisation engendre des polymères ayant une polymolécularité plutôt forte. Par exemple : lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle par le PAT, alors que la masse molaire augmente, elle est de 2,87 après 4 heures de réaction et de 5,54 après 10 heures (détermination par chromatographie d'exclusion stérique).

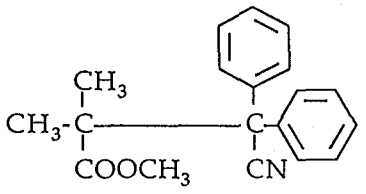
D'autres auteurs[54] ont également utilisé cet agent pour l'obtention de copolymère dibloc, mais en substituant le méthacrylonitrile au méthacrylate de méthyle, et le 2,3,3,4,4,4-hexafluorobutylméthacrylate au styrène. Dans ce cas, seule la présence d'homopoly(2,3,3,4,4,4-hexafluorobutylméthacrylate) a pu être détectée. L'éventuelle présence d'homopoly(méthacrylonitrile) n'a pu être mise en évidence, faute de solvant susceptible d'extraire ce composé du produit de synthèse.

- Tétraphényléthanes 1,2 substitués

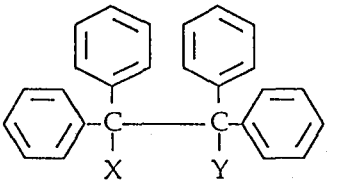
Ce type d'agent a été utilisé par Otsu et coll., en vue d'obtenir des copolymères à blocs poly(méthacrylate de méthyle)-poly(styrène). Pour cela, ces auteurs ont dans un premier temps effectué la polymérisation du méthacrylate de méthyle, puis dans un second temps, à l'aide de l'oligomère obtenu, entrepris la polymérisation

du styrène. Avant d'employer des agents tétraphényléthane tels que le tétraphénylsuccinodinitrile (TPSN)[55] et le pentaphényléthane (PPE)[55], quelques copolymérisations ont été réalisées à l'aide d'un composé modèle : le 1-méthyl-2,2-diméthyl-3,3-diphényl-3-cyanopropionate[56] (MDDC).

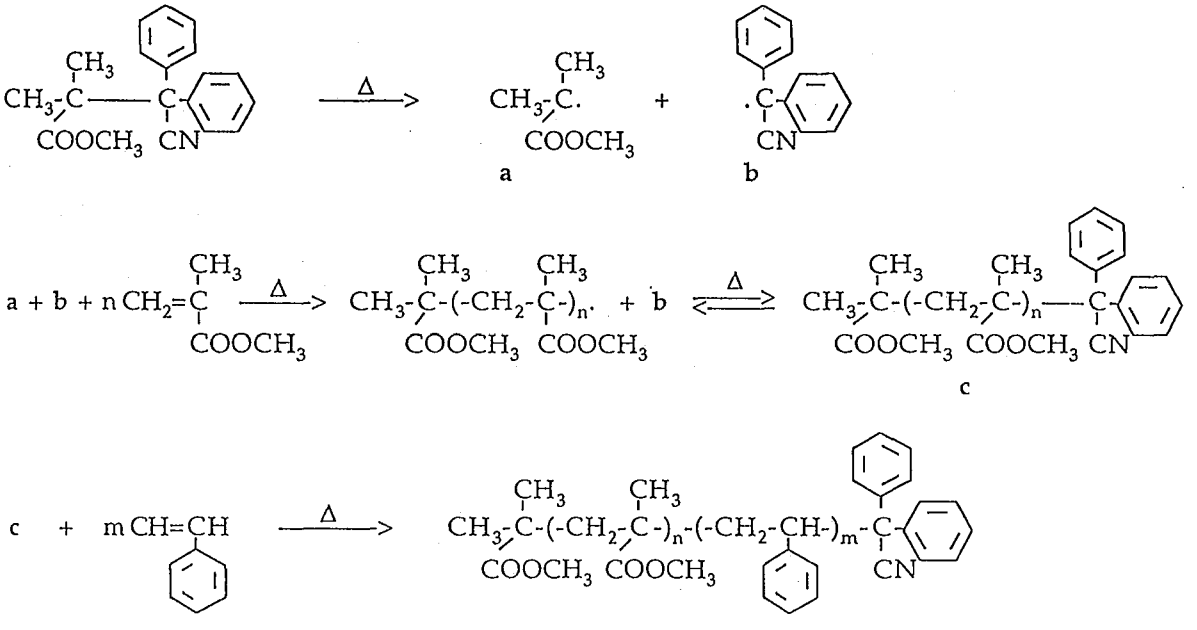
MDDC :



TPSN : X = Y = CN , PPE : X = H, Y = C_6H_5



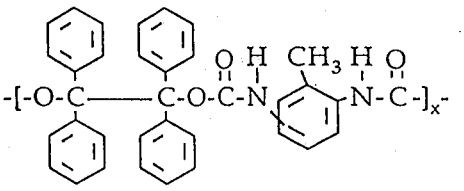
A l'aide du composé modèle, les auteurs proposent le schéma réactionnel ci-dessous :



L'inconvénient de l'utilisation de ce type d'agent réside dans les faibles rendements en copolymère (entre 37 et 60%). La nature pseudo-vivante du poly(méthacrylate de méthyle) n'est pas très prononcée ; elle provoque la présence, dans le produit de synthèse, d'une forte quantité d'homopolymères de styrène et de méthacrylate de méthyle. D'autre part, on remarque, à partir des chromatogrammes d'exclusion stérique du PMMA amorcé par le TPSN[55], que ces agents provoquent l'obtention de polymères ayant de fortes polymolécularités qui de plus, augmentent avec le temps de polymérisation (entre 1 et 20 heures) et la masse molaire du polymère.

Dans cette catégorie d'agents de polymérisation, on peut également citer celui synthétisé par Radhakrishan et coll.[57], à partir de tétraphényl-1,2-éthanediol et de toluène diisocyanate, noté BPT. Il consiste, comme le précise le schéma ci-dessous, en une alternance de groupements tétraphényléthane séparés par des séquences uréthane.

BPT :



Les auteurs ont montré :

- que par apport d'énergie thermique, le BPT, de par la rupture des liaisons C-C substituées par les groupements phényle, permet la polymérisation du méthacrylate de méthyle ;
- et que le polymère résultant de la polymérisation du méthacrylate de méthyle peut ensuite engendrer la polymérisation du styrène.

Ils ont ainsi obtenu outre des homopolymères de styrène et de méthacrylate de méthyle, au moins 40% de copolymère alternant segments poly(styrène) et segments poly(méthacrylate de méthyle).

Ils ont également montré, d'après une étude chromatographique d'exclusion stérique, que : lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle par le BPT sur 12 heures, alors que la masse molaire du polymère augmente, sa polymolécularité évolue de 26,93 à 5,07. Lorsqu' ensuite, le polymère est introduit dans du styrène puis porté à 70°C : la masse molaire du polymère augmente à nouveau au cours du temps, et sa polymolécularité diminue. Elle passe de 5,07 à 2,09 après 24 heures de polymérisation en présence de styrène.

II.1.2 - En contrôlant la polymérisation par l'introduction de "stabilisateur" des radicaux de propagation

L'introduction de "stabilisateur" ou "scavenger" dans le milieu réactionnel provoque la terminaison réversible des radicaux de propagation, et permet ainsi de contrôler la croissance des macromolécules. Parmi ces stabilisateurs, nous avons relevé[58] :

* un radical stable tel que le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO), dans le cas de la polymérisation du styrène amorcée par du peroxyde de benzoyle.

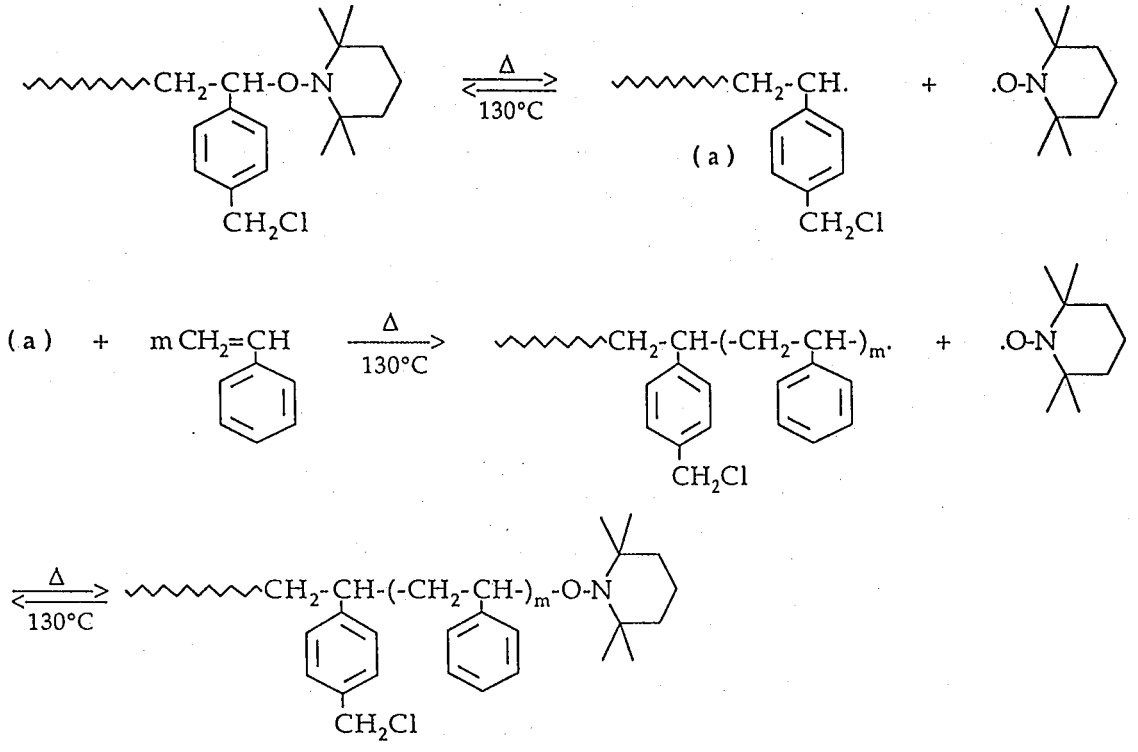
* des composés organo-métalliques complexés par des ligands donneurs d'électrons, tels que :
  - le diacétate de chrome en présence de trisulfate 18-ane-6, dans le cas de la polymérisation de l'acétate de vinyle amorcée par du peroxyde de benzoyle ;
  - ou le triisobutylaluminium complexé par le 2,2'-dipyridyle, dans le cas de la polymérisation de l'acétate de vinyle, du styrène ou du méthacrylate de méthyle, en présence de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO).

* des composés trialkylphosphite, dans le cas de la polymérisation de l'acétate de vinyle amorcée par du peroxyde de benzoyle.

La terminaison réversible des radicaux de propagation induite par ces stabilisateurs a été, dans certains cas, utilisée afin de synthétiser des copolymères à blocs.

Nous citerons par exemple, les travaux de Matyjaszewski et coll.[58] qui leur ont permis d'obtenir des copolymères poly(acétate de vinyle)-poly(méthacrylate de méthyle) (PA-PMMA), poly(acétate de vinyle)-poly(styrène) (PA-PSt), et poly(méthacrylate de méthyle)-poly(acétate de vinyle) (PMMA-PA). Les premiers segments de chaque copolymère ont été synthétisés en présence de triisobutylaluminium, de 2,2'-dipyridyle et de TEMPO ; ils possèdent des polymolécularités respectivement égales à 1,16, 1,24, 1,21. Les secondes séquences des copolymères ont été obtenues par polymérisation d'un autre monomère, à l'aide des segments précédemment réalisés. Pour le premier copolymère cité, les auteurs ont juste noté la présence résiduelle de poly(acétate de vinyle) dans le produit de synthèse. Sinon, ce type de protocole a permis d'obtenir des copolymères de faibles polymolécularités, c'est-à-dire égale à 1,48 pour PA-PMMA, 1,27 pour PA-PSt et 1,32 pour PMMA-PA.

Boutevin et coll.[59] ont également obtenu des copolymères diblocs poly-(chlorométhylstyrène)-poly(styrène) en utilisant ce type de polymérisation. Ils ont dans un premier temps, synthétisé des segments poly(chlorométhylstyrène) en présence du monomère, de peroxyde de benzoyle et de TEMPO ; puis dans un second temps, utilisé ces segments pour polymériser le styrène. Le produit résultant en fin de protocole, selon les chromatogrammes d'exclusion stérique, ne contient pas d'homo-poly(chlorométhylstyrène) et possède une polymolécularité inférieure à 2. Le schéma réactionnel proposé pour la seconde étape se résume selon la figure ci-après :



II.2 - POLYMERISATION RADICALAIRE A L'AIDE DE "MACROINITIATEURS"

Les agents répertoriés dans ce paragraphe sont essentiellement des macromolécules comportant deux (ou plusieurs) segments oligomères reliés par une (ou plusieurs) fonction(s). D'après la littérature, ils permettent l'obtention de copolymères à blocs en présence de monomères vinyliques et éventuellement d'un amorceur ou catalyseur de polymérisation. Outre l'obtention de copolymères, de tels systèmes permettent de contrôler la taille des segments des monomères polymérisés, en fonction des conditions opératoires (température, concentration des réactifs, durée de la réaction).

II.2.1 - Macro- et poly- disulfures de thiurame

Les disulfures de thiurame sont des molécules appartenant à la famille des iniferters. Sous apport d'énergie, ils se scindent en deux radicaux et permettent, en présence de monomère vinylique tel que le styrène, l'obtention de polymères α,β fonctionnalisés par des groupements dithiocarbamate (paragraphe II.1.1), dont la masse molaire augmente au cours du temps.

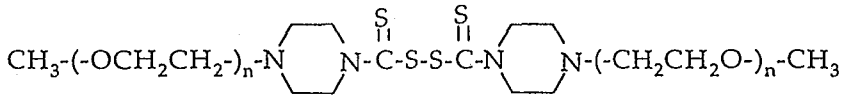
En 1988, Clouet et coll.[60] ont introduit ces fonctions disulfure de thiurame au sein de chaînes macromoléculaires, afin de synthétiser des macroiniferters (macromolécules composées de deux segments oligomères reliés par une fonction disulfure de thiurame) et des polyiniferters (macromolécules alternant segments oligomères et fonctions disulfure de thiurame). Ces iniferters, selon leur suffixe macro ou poly, leur ont permis d'obtenir des copolymères de structure respectivement tribloc et alternée, en présence d'un monomère vinylique, à des températures proches de 80°C.

a) - Macroiniferter

Parmi les macroiniferters synthétisés par Clouet et coll., nous avons relevé ceux à base de polymères, tels que :

- des poly(oxyéthylène)s (POE)[61]

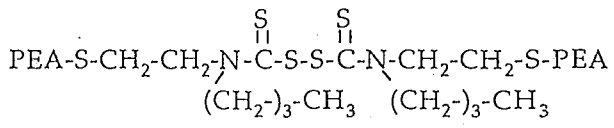
Dans ce cas, les macroiniferters se présentent sous la forme schématisée ci-dessous :



Ils ont été obtenus par condensation d'α-méthyl-poly(éthylène glycol)s ($\overline{M}_W$ = 2000 et 5000 g/mol) commerciaux sur de la pipérazine, puis par réaction des α-méthyl,ω-pipérazine-poly(oxyéthylène)s sur du disulfure de carbone, suivie d'une oxydation par l'iode.

- des poly(acrylate d'éthyle)s (PEA)[62]

Les macroiniferters à base de PEA ont été réalisés à partir de poly(acrylate d'éthyle)s ω,fonctionnalisés par du chlorure de butyl-(2-mercaptoéthyl) ammonium. Cette fonction a permis la condensation des polymères sur du disulfure de carbone, soit l'obtention de (PEA-ω-dithiocarbamate)s qui, après addition d'iode, se sont associés deux à deux pour former le macroiniferter schématisé ci-dessous :

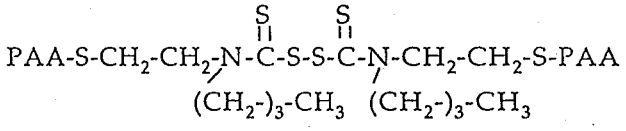


Afin d'obtenir une réaction quantitative lors de la dernière étape de synthèse, il est nécessaire, selon l'étude chromatographique d'exclusion stérique, d'utiliser

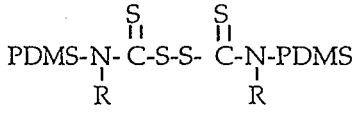
des PEA de masse molaire en poids inférieure à $1{,}87.10^{-4}$ g/mol (déterminée à partir d'étalons poly(méthacrylate de méthyle)). Dans ce cas, la polymolécularité des macroiniferters synthétisés varie globalement entre 2 et 3.

- des poly(acide acrylique)s (PAA)[63]

Les macroiniferters à base de PAA ont été synthétisés selon un protocole similaire à celui décrit pour ceux à base de poly(acrylate d'éthyle)s. Dans ce cas, les auteurs ont également constaté que l'obtention de macroiniferter est facilitée lorsque la masse molaire du PAA est faible. Par exemple : pour un poly(acide acrylique) d'une masse molaire moyenne en nombre de 6297 g/mol (I = 1,39), ils ont obtenu un macroiniferter pour lequel $\overline{M}_n$ = 12400 g/mol et I = 1,72.



- des poly(diméthylsiloxane)s (PDMS)[64]



Les macroiniferters à base de PDMS ont été réalisés par condensation de poly(diméthylsiloxane)s ω,fonctionnalisés par une amine secondaire sur du disulfure de carbone, suivie d'une oxydation par l'iode. Expérimentalement, différentes synthèses ont été effectuées à l'aide de PDMS de masse molaire de 2800 et 4200 g/mol, ce qui a permis d'obtenir des macroiniferters de masse molaire moyenne en poids de 4950 et 7450 g/mol avec des polymolécularités respectives de 1,19 et 1,22.

Ces macromolécules ont ensuite été utilisées afin d'obtenir divers copolymères à blocs. Parmi les quelques exemples cités ci-dessous, il est à noter que le nom de la première séquence exprimée correspond à la nature du macroiniferter à partir duquel le copolymère a été synthétisé.

- Copolymères poly(oxyéthylène)-poly(styrène)[61]

Selon les auteurs, les copolymères de différentes masses molaires, obtenus en faisant varier les proportions de styrène et de macroiniferter à base de POE, sont de parfaits triblocs et possèdent une polymolécularité comprise entre 1,5 et 2,6.

- Copolymères poly(acrylate d'éthyle)-poly(styrène) ou poly(méthacrylate de méthyle)[62]

A partir de macroiniferters dont les masses molaires des segments PAE sont faibles (par exemple : $\overline{M}_w$ = 8400 g/mol, I = 2,27), les auteurs ont obtenu des copolymères triblocs de masses molaires moyennes en poids, déterminées par chromatographie d'exclusion stérique, évoluant entre $8{,}9.10^4$ et $21{,}6.10^4$ g/mol ou entre $3{,}8.10^4$ et $12{,}4.10^4$ g/mol, en utilisant respectivement le méthacrylate de méthyle et le styrène. Les polymolécularités, quant à elles, oscillent entre 2 et 3,1 pour les copolymères PEA-PMMA, et entre 1,5 et 1,9 pour les copolymères PEA-PSt. Lorsque dans les mêmes conditions de concentration (en g/l) des réactifs, la masse molaire du macroiniferter augmente ; tandis que les copolymères PEA-PSt gardent une structure tribloc, les copolymères PEA-PMMA ont tendance à devenir diblocs. La diminution des radicaux dithiocarbamate dans le milieu favorise la terminaison par dismutation des radicaux de propagation du méthacrylate de méthyle, comme dans le cas du méthacrylate de méthyle polymérisé par l'AIBN.

- Copolymères poly(acide acrylique)-poly(acide méthacrylique) ou poly(acide acrylique)-poly(méthacrylate de méthyle)[63]

Dans cette publication, la structure des copolymères n'a pas été directement établie, elle est suggérée tribloc. A l'aide du macroiniferter à base de PAA, ($\overline{M}_n$ = 6297 g/mol, I = 1,39), les auteurs ont obtenu des copolymères poly(acide acrylique)-poly(acide méthacrylique) de masses molaires moyennes en nombre comprises entre $1{,}8.10^5$ g/mol et 3.10^5 g/mol, et ayant des polymolécularités oscillant entre 1,06 et 1,18.

- Copolymères poly(diméthylsiloxane)-poly(styrène) ou poly(diméthylsiloxane)-poly(méthacrylate de méthyle)[64]

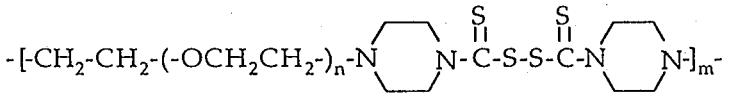
Dans l'étude répertoriée, les auteurs se sont surtout appliqués à déterminer la constante de transfert des radicaux de propagation styrène ou méthacrylate de méthyle avec les groupes dithiocarbamate reliés à des chaînes poly(diméthylsiloxane). D'après leurs travaux, il s'avère que la constante de transfert relative au styrène est 1,5 fois plus élevée que celle associée au méthacrylate de méthyle, et que l'addition de solvant facilite le transfert entre les radicaux de propagation et les macroiniferters à base de PDMS.

b) - Polyiniferter

Parallèlement aux agents précédemment répertoriés, Clouet et coll. ont synthétisé des polyiniferters à base de chaînes macromoléculaires de différentes natures telles que :

- des poly(oxyéthylènes) (POE)[61]

Les polyiniferters à base de POE ont été synthétisés similairement aux macroiniferters, mais en substituant des poly(éthylène glycol)s ($\overline{M}_w$=3400 g/mol) aux α-méthyl-poly(éthylène glycol)s. Cette substitution a ainsi permis d'obtenir des macromolécules, dont la structure est proche de celle schématisée ci-dessous :

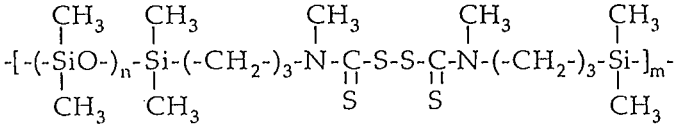


$<m> = 4,8$

En contact avec du styrène, à 85°C, ce polyiniferter a entraîné la formation de copolymères de masses molaires $\overline{M}_n$ variant entre 3.10^4 g/mol et 4.10^4 g/mol avec des polymolécularités oscillant entre 2 et 3. Selon les conditions opératoires (concentration des réactifs, temps de réaction), la structure des copolymères consisterait en une répétition des segments $-(-POE-PSt-)_z-$ avec par exemple : $<z> = 4,4$ ou 6,3.

- des poly(diméthylsiloxane)s (PDMS)[65]

Dans ce cas, les auteurs ont utilisé des PDMS de masses molaires $\overline{M}_n$ égales à 400, 1090, 3050 g/mol, et α,ω fonctionnalisés par des amines secondaires. En présence de disulfure de carbone puis d'iode, ces polymères se sont associés par le biais de liaisons disulfure, afin de former des macromolécules représentées ci-dessous :



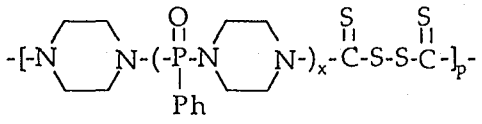
$<n> = 13$ et $<m> = 26$

$<n> = 39,6$ et $<m> = 22$ ou 12,6

La polymérisation du styrène ou du méthacrylate de méthyle à l'aide des polyiniferters à base de PDMS, après totale disparition des liaisons disulfure (c'est-à-dire après trois jours de polymérisation), ont permis d'obtenir des copolymères alternant des séquences $-(-PDMS-PSt-)_z-$ ou $-(-PDMS-PMMA-)_w-$ avec z et w variant respectivement entre 1,86 et 11,20, et entre 1,25 et 2,42. Dans la plupart des cas, la polymolécularité est comprise entre 2 et 2,5.

- des poly(phosphonamide)s[66]

Ce type de polyiniferter a été réalisé à partir de poly(phosphonamide)s obtenus par polycondensation de dichlorure de phénylphosphonique sur un excès de pipérazine. Les poly(phosphonamide)s α,ω-diaminés résultants ont ensuite été condensés sur du disulfure de carbone, puis reliés par couplage oxydant à l'aide d'iode.



En présence de styrène ou de méthacrylate de méthyle, ces polyiniferters ont permis l'obtention de copolymères de masses molaires et de compositions diverses, en fonction des conditions opératoires appliquées (concentration des réactifs, masse molaire et structure des polyiniferters, temps de réaction).

II.2.2 - Macromolécules contenant des fonctions xanthate

La polymérisation de monomères vinyliques à l'aide de macromolécules contenant des fonctions xanthate, afin d'être effective thermiquement, doit être réalisée en présence d'agents supplémentaires.

Dans le cas de Wodka et coll.[67], les polymérisations ont été menées en présence d'eau oxygénée et d'acide sulfurique dans l'eau. Ces composés, associés à des poly(oxyéthylène)s α,ω fonctionnalisés par des groupes xanthate de potassium, ont permis l'obtention, entre 25 et 35°C, de copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(acrylonitrile) (POE-PAN). Le schéma réactionnel préconisé pour ces réactifs est décrit ci-dessous :

$$H\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}OH + 2\,CS_2 + 2\,KOH \xrightarrow{\text{m-xylylène}} K\text{-}S\text{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}O\text{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}\text{-}S\text{-}K + 2\,H_2O$$

(a)

$$(a) \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4 \quad H_2O_2} .\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_{n-2}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}. + CS_2$$

(b)

$$(b) + m\,CH_2{=}\underset{\underset{\displaystyle CN}{|}}{CH} \xrightarrow{H_2O} .(\text{-}\underset{\underset{\displaystyle CN}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-})_y\text{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_{n-2}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}\text{-}(\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{\displaystyle CN}{|}}{CH}\text{-})_x.$$

$x + y \leq m$

En jouant sur les différentes proportions des réactifs, il est possible d'obtenir des copolymères de viscosité intrinsèque globale différente ; cependant, le protocole ne permet pas toutefois d'obtenir une structure unique de copolymère. Les radicaux de propagation peuvent se désactiver par la rencontre de radicaux .OH, POE., ou par combinaison avec un autre radical de propagation. Ceci mène, comme l'ont montré les auteurs par précipitation fractionnée ou par chromatographie d'exclusion stérique, à l'obtention d'un produit contenant des copolymères de diverses structures et de diverses masses molaires.

Plus récemment, Cakmak[68] a repris ce protocole, mais en utilisant des poly(oxyéthylène)s α,ω fonctionnalisés par des fonctions xanthate de sodium, et dans le but de synthétiser des copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(méthacrylate de méthyle) (POE-PMMA). Partant du principe que les radicaux de propagation de l'homopoly(méthacrylate de méthyle) se désactivent majoritairement par dismutation, l'auteur suppute plutôt l'obtention de copolymères triblocs de type PMMA-POE-PMMA.

D'autres auteurs[69] ont également utilisé les fonctions xanthate, mais sous forme de disulfure de xanthate, et incorporées dans les macromolécules schématisées ci-dessous, à base de poly(oxyéthylène)s (POE) ou de poly(méthacrylate de méthyle)s (PMMA).

$$CH_3\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}O\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}S\text{-}S\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}(\text{-}CH_2CH_2O\text{-})_n\text{-}CH_3$$

$$\text{-}[\text{-}S\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}O\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}S\text{-}]_x\text{-} \qquad PMMA\text{-}O\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}S\text{-}S\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}PMMA$$

En présence d'AIBN, les auteurs ont montré que : vers 80°C, ces molécules permettent la polymérisation contrôlée dans le temps, du méthacrylate de méthyle (MMA) et du 2-éthylhexyl-acrylate (EHA). En effet, en fonction du temps de polymérisation, la fraction de monomère polymérisé ainsi que la masse molaire du polymère résultant augmente. Les radicaux ROCSS. (R = PMMA ou POE) formés dans le milieu désactivent a priori réversiblement les radicaux de propagation du MMA ou de EHA ; et en fin de réaction, selon la nature de R, provoquent la formation de copolymère à blocs. Dans la publication mentionnée ci-dessus, les structures des macromolécules obtenues n'ont malheureusement pas été mentionnées.

II.2.3 - Macromolécules associées à un ion ou complexe métallique

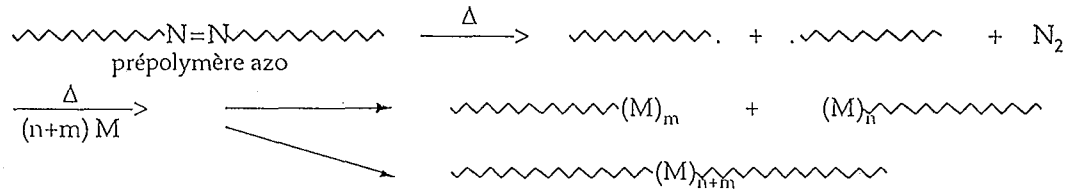
Certains ions métalliques, en présence de fonctions particulières, forment un complexe qui se décompose en produisant des radicaux susceptibles d'amorcer la polymérisation de monomères vinyliques[70]. C'est en effet le cas du Manganèse III, associé entre autres à des alcools. Il se réduit en Manganèse II, en provoquant la formation de radicaux RO. et l'initiation de monomère tel que le méthacrylate de méthyle. Parmi les ions métalliques : le cérium IV, le vanadium V, le cobalt III, le chrome VI, le cuivre II et le fer III sont également susceptibles, en présence de molécules comportant des fonctions appropriées, de catalyser la polymérisation de quelques monomères vinyliques.
En présence de poly(éthylène glycol), divers auteurs[71] ont mis en évidence la capacité des ions Cerium IV ou Manganèse III à catalyser la polymérisation de monomères vinyliques. Nous avons relevé par exemple, les travaux de :

- Coutinho et coll.[72], relatant la synthèse de copolymères à blocs POE-PMMA à l'aide de poly(éthylène glycol), de méthacrylate de méthyle et de cerium IV sous forme de nitrate-complexe avec l'ion ammonium en présence d'acide nitrique, dans le 1,4-dioxanne, à 60°C ;
- ou de Cakmak[73], relatant la synthèse de copolymère à blocs POE-PAN à l'aide de poly(éthylène glycol), d'acrylonitrile (AN) et de manganèse III sous forme d'acétate en présence d'acide sulfurique, dans l'eau, à 40°C.

L'obtention de copolymères à blocs a été, quel que soit le travail, mise en évidence. Malheureusement, la structure ou le nombre de blocs n'ont pas été déterminés. Au vu des chromatogrammes d'exclusion stérique présentés, nous avons cependant remarqué l'importante polymolécularité des macromolécules obtenues.

II.2.4 - Macromolécules contenant un ou des groupes azo, thermiquement labile(s)

Globalement, la synthèse de copolymères à blocs à l'aide de macromolécules contenant une fonction azo soumise à des températures de 60 à 80°C, en présence de monomères vinyliques (M), se schématise selon la figure ci-dessous :



Sur ce schéma, la structure du copolymère obtenu dépend fortement du monomère (M) utilisé, ou plutôt du mode de terminaison de ses radicaux de propagation. Le produit résultant de la polymérisation peut également varier selon le prépolymère azo, ou selon la position du groupe azo dans la macromolécule employée. Par exemple, en présence de monomères dont les radicaux de propagation se terminent exclusivement par dismutation, la littérature[74,75] préconise, à partir de macromolécules de type a, b, c, ou d (figure I.1), respectivement l'obtention des mélanges de polymères suivants :

- uniblocs et diblocs, (type a)
- diblocs, (type b)
- uniblocs et triblocs, (type c)
- triblocs et uniblocs ou diblocs, (type d)

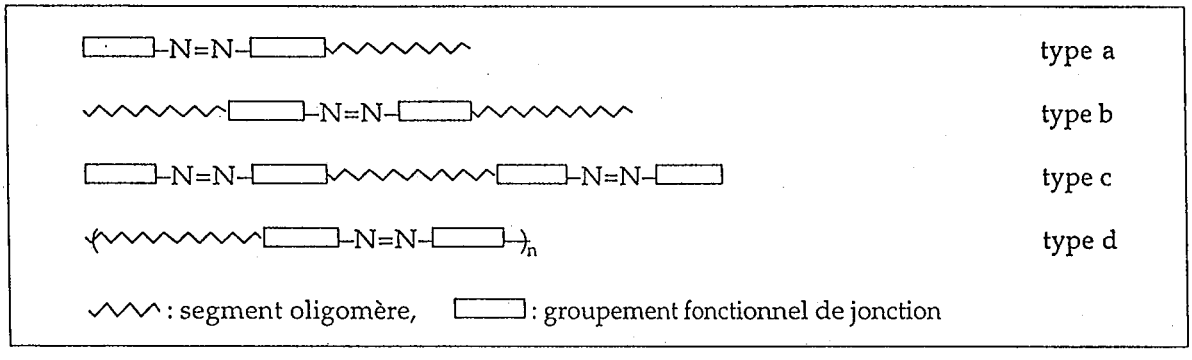


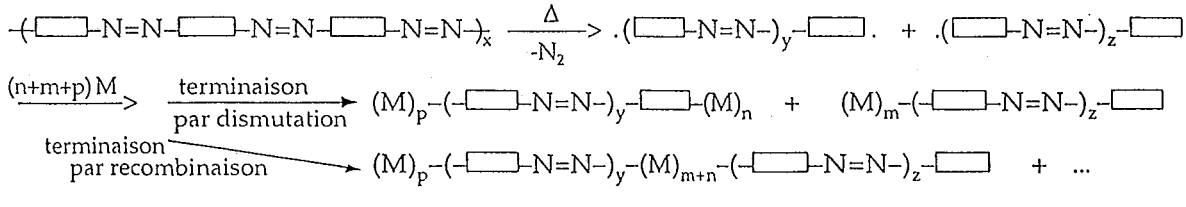
Figure I.1 : Macromolécules linéaires contenant des groupes azo.

A priori, deux voies principales sont généralement utilisées pour la synthèse de prépolymère contenant une ou plusieurs fonctions azo[74,75,76], en vue d'obtenir des copolymères à blocs.

* L'une préconise la réaction de molécules contenant un groupe azo et deux fonctions réactives envers :

- des polymères α ou α,ω fonctionnalisés[77,78,79,80,81,82,83,84,85],
- des monomères[86].

* L'autre suggère la dégradation partielle d'un composé alternant fonctions azo et groupes fonctionnels de jonction, selon le schéma ci-dessous :



M : monomère vinylique : MMA [87], acrylamide [88,89]

: groupe fonctionnel de jonction : $-C(CH_3)_2CO(OCH_2CH_2)_qOOC-(CH_3)_2-$ avec $q = 2$[87], 4[88,89]

$-C(CH_3)_2COO-(CH_2)_6-OOC-C(CH_3)_2-$ [89]

En ce qui concerne la première méthode et les réactions de (poly)condensation de molécules contenant un groupe azo avec des polymères, les réactifs les plus généralement utilisés sont :

- l'AIBN[77,78,79] ou ses dérivés tels que le chlorure d'acide 4,4'-azobis (4-cyanopentanoïque)[80,81,82,83] (ACPC) et le 4,4'azobis(4-cyanopentan-1-ol)[85] ;

- des poly(éthylène glycol)s[77,78,79,80,81,82], des poly(propylène glycol)s[77], des α-méthyl-poly(éthylène glycol)s[83], des α,ω-diol-poly(éthylène adipate)s[84], des α,ω-diol-poly(tétraméthylène adipate)s[84], des α,ω-diol-poly(caprolactone)s[84], des α,ω-diol-poly(carbonate)s[84] et des α,ω-disocyanate-poly(oxyéthylène)s[85].

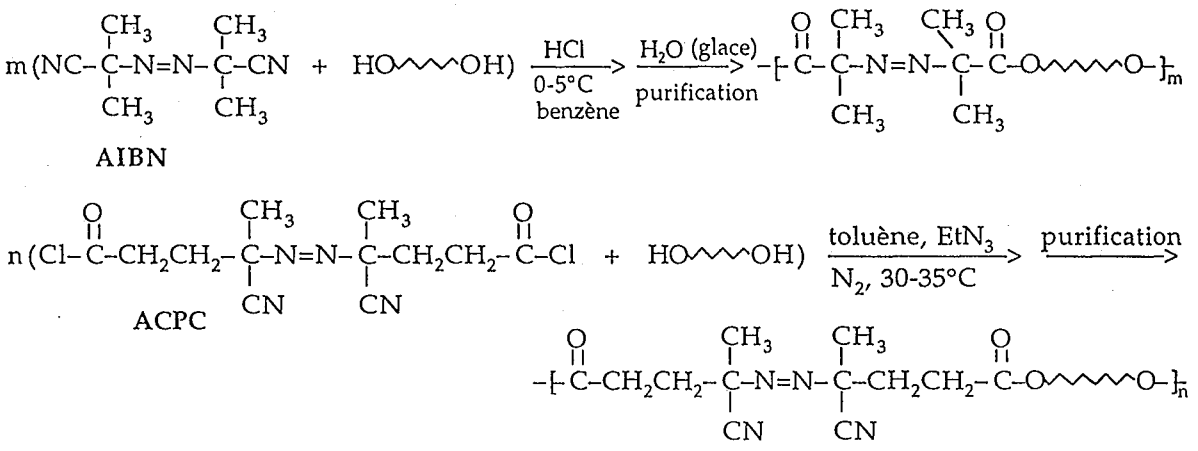


Figure I.2 : Exemples de synthèses de macromolécules azo à l'aide d'AIBN ou d'un de ses dérivés, et de segments α,ω-diol.

Différents auteurs[77,85] ont mis en évidence la possibilité de réguler la taille de la macromolécule azo ainsi que le nombre de groupes azo incorporés, en jouant sur le rapport de petites molécules azo, type AIBN, envers les polymères α,ω-diol ou α,ω-diisocyanate. Cette régulation est cependant assez grossière, car selon les chromatogrammes d'exclusion stérique des produits macromoléculaires azo obtenus[77,80], la polymolécularité est assez importante, plus importante que celle des polymères de départ. Nous avons également noté, d'après la littérature, qu'afin d'obtenir des copolymères à blocs lors de l'étape de synthèse suivante (polymérisation d'un monomère vinylique) ; il est préférable d'utiliser des macromolécules azo comportant des segments oligomères à chaque extrémité de chaîne. Dans le cas contraire (macromolécule type a, figure I.1), il pourrait se former des homopolymères, ce qui évidemment ici n'est pas souhaitable. Ainsi, lors de la réaction de polymères α,ω-diol envers l'AIBN[77] ou l'ACPC[80], les auteurs préconisent respectivement l'utilisation des rapports molaires 2/1[77] ou 1/1 avec un léger excès de diol[77,80].

Heitz et coll.[77] ont réalisé dans ces conditions, une macromolécule azo contenant en moyenne 10 groupes azo, à partir de poly(éthylène glycol) ($\overline{M}_n$ = 300 g/mol) et d'AIBN. En présence de styrène, cette macromolécule leur a permis d'obtenir, selon les chromatogrammes d'exclusion stérique, des copolymères poly(oxyéthylène)-poly(styrène) de différentes tailles mais de polymolécularité assez importante. D'après leurs travaux, celui ayant une masse molaire (M_p) équivalente à 23000 g/mol (étalonnage établi à l'aide de polystyrène) comporte des blocs poly(styrène) compris entre 4000 et 6000 g/mol, soit théoriquement entre 3 et 5 blocs poly(styrène).

Wodka[79], en utilisant l'AIBN et du poly(éthylène glycol) ($\overline{M}_w$ = 6000 g/mol) dans un rapport 1/2, a obtenu des macromolécules comportant un groupe azo avec, de part et d'autre, un segment ω-ol-poly(oxyéthylène) (figure I.3). En présence d'acrylonitrile (AN), ces macromolécules provoquent la formation d'un mélange de copolymères poly(oxyéthylène)-poly(acrylonitrile) (POE-PAN) très polymoléculaire, et a priori de structure variant d'un arrangement dibloc POE-P(AN)$_x$ à un arrangement tribloc POE-P(AN)$_{2x}$-POE, ou peut-être greffée.

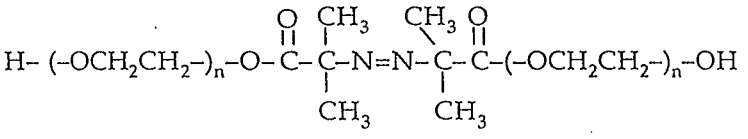


Figure I.3 : Exemple de macromolécule azo obtenue à l'aide d'AIBN et de poly(éthylène glycol) dans un rapport 1/2.

Laverty et coll.[80], à l'aide de macromolécules azo synthétisées à partir d'ACPC et de poly(éthylène glycol) dans un rapport stœchiométrique avec néanmoins un léger excès de PEG, ont également reporté l'obtention de copolymère à blocs. Dans ce cas, le monomère polymérisé consiste en du chlorure de vinyle. Il permet, selon leur résultat, d'obtenir a priori une majorité de copolymères triblocs de type poly(chlorure de vinyle)-poly(oxyéthylène)-poly(chlorure de vinyle), dont les chromatogrammes d'exclusion stérique sont assez étalés.
Ce protocole de synthèse a été repris une dizaine d'années après, par une équipe japonaise[82], et utilisé dans le but de synthétiser des copolymères poly(oxyéthylène)-poly(styrène)[81]. Cette même équipe a ensuite entrepris la synthèse de macromolécules azo en substituant l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) au poly(éthylène glycol), pour la préparation de copolymères poly(oxyéthylène)-poly(méthacrylate de méthyle)[83]. Plus récemment[84], elle a effectué la synthèse

de macromolécules azo à l'aide de polymère α,ω-diol de différentes natures : PEA, PTMA, PC et PCl, afin d'obtenir des copolymères PEA-PSt, PEA-PMMA, PTMA-PSt, PTMA-PMMA, PCl-PSt et PC-PSt, avec :

PEA : poly(éthylène adipate), PSt : poly(styrène), PMMA : poly(méthacrylate de méthyle), PTMA : poly(tétraméthylène adipate), PCl : poly(caprolactone), PC : poly(carbonate).

Dans chacun des cas[81,82,83,84], afin de déterminer la structure des copolymères obtenus, les auteurs se basent sur le type des macromolécules azo employées, sur leur aptitude à produire des monoradicaux (oligomère.) ou diradicaux (.oligomère.), et sur les réactions de terminaison connues des radicaux de propagation des monomères polymérisés.

Pour illustrer ce type de synthèse, nous avons également relevé le travail de Baysal et coll.[85]. La macromolécule azo employée résulte de l'addition de α,ω-diisocyanate-poly(oxyéthylène) sur du 4,4'-azobis(4-cyanopentan-1-ol) dans un rapport 1/(>2). Elle se compose de deux fonctions azo, de part et d'autre du segment poly(oxyéthylène), qui, sous apport d'énergie thermique, entraînent la production de diradicaux (.oligomère.) et de monoradicaux {HO. et $(CH_2)_3(CH_3)(CN)C.$ (ou R.)}. Mélangée à du styrène, cette macromolécule azo conduit à l'obtention de copolymères POE-PSt avec toutefois la présence d'homopolystyrène, probablement engendré par le radical R..

Une autre technique permettant l'obtention de copolymères à blocs consiste, comme le montre Gunesin et coll.[86], à utiliser le *di-t*-butyl-4,4'-azobis (4-cyanoperoxyvalérate). En présence de tétraéthylpentamine, à 25°C, cette molécule engendre majoritairement un diradical 4,4'-azobis(4-cyanovalérate) et quelques monoradicaux de *t*-butylate, tétraéthylènepentamine ou de 4,4'-azo-4-cyanovalérique-4'-cyanovalérate. Additionnée à du méthacrylate de méthyle, les auteurs préconisent l'obtention de macromolécules contenant un groupe azo relié de part et d'autre à un segment poly(méthacrylate de méthyle), et de quelques homopoly(méthacrylate de méthyle)s ne contenant pas de fonction azo (≈ 10% en poids). Les macromolécules synthétisées sont ensuite utilisées à 60°C, avec de l'acrylate de butyle, afin d'obtenir des copolymères à blocs de structures diblocs ou triblocs, selon le mode de terminaison des radicaux de propagation du second monomère polymérisé. Cette synthèse a permis d'obtenir des copolymères polymoléculairement assez dispersés, séparables par précipitation fractionnée en quatre fractions.

La seconde voie empruntée pour la synthèse de copolymère à blocs a surtout été suivie par Heitz et coll.[87,88,89].
La première étape consiste à polycondenser un diol (tétraéthylène glycol[88,89], 1,6-hexanediol[89], diéthylèneglycol[87]) sur l'AIBN, en quantités stœchiométriques, en présence d'acide chlorhydrique, à 0°C. L'oligomère ainsi obtenu est dans un second temps, partiellement dégradé à environ 60°C en présence de monomères M_1, pour former des prépolymères composés d'enchaînements de monomères M_1 et de groupes azo. Dans un troisième temps, ce prépolymère est utilisé afin de polymériser un monomère M_2, à 60°C, en dégradant toutes les fonctions azo subsistantes. On obtient ainsi un mélange d'homopolymères de M_1 et M_2, et de copolymères à blocs $(M_1)_n$-$(M_2)_m$ de structures variées.

-Dans le premier travail répertorié, Heitz et coll.[87], à l'aide d'AIBN et de diéthylèneglycol, ont synthétisé un oligomère comportant cinq séquences similaires à celle schématisées figure I.2. Ce produit a ensuite été utilisé selon le protocole détaillé ci-dessus, avec comme monomères M_1 et M_2 : le styrène et le méthacrylate de méthyle. Les radicaux de propagation de styrène se terminant essentiellement par recombinaison, ce monomère permet de faciliter l'obtention de prépolymère contenant des séquences poly(styrène) associées à des fonctions azo en éliminant au maximum la synthèse d'homopoly(styrène). En fin de protocole, et selon les conditions opératoires initiales, les auteurs ont obtenu entre 36 et 91% de macromolécules à blocs qui apparemment consistent en un mélange de copolymères diblocs et triblocs.

-Heitz et coll. ont également suivi ce protocole en utilisant : l'acrylamide et l'acétate de vinyle respectivement en tant que monomère M_1 et M_2, et un oligomère comportant environ 10 unités schématisées figure I.2, obtenues à l'aide d'AIBN et de tétraéthylène glycol[88]. Ils n'ont toutefois pas précisé la structure des macromolécules synthétisées.

II.2.5 - Macromolécules, contenant un groupe azo thermiquement labile, associées à un ion ou complexe métallique

Certains auteurs, afin de synthétiser des copolymères à blocs, ont associé les mécanismes de polymérisation décrits dans les paragraphes II.2.2 et II.2.3. Pour cela, ils ont utilisé des molécules contenant à la fois : des fonctions alcool ou autres qui, en présence d'un ion ou complexe métallique oxydant, peuvent amorcer une polymérisation de monomères vinyliques à 30°C ; et des fonctions

azo qui, par leur dégradation à partir d'environ 60°C, permettent également la polymérisation de monomères vinyliques. Les différentes réactivités de ces fonctions ont ainsi permis d'obtenir des copolymères à blocs par polymérisations successives. Dans chacune des publications répertoriées, l'obtention des copolymères a été démontrée par chromatographie d'exclusion stérique ou par mesure viscosimétrique ; quant à leur structure supposée, elle repose essentiellement sur le mode de terminaison des radicaux de propagation suggéré par l'analyse des différentes polymérisations.

Nous avons relevé par exemple : la synthèse de copolymères poly(acrylamide)-poly(styrène) (PAM-PSt)[90]. Elle a été réalisée par la polymérisation d'acrylamide en solution aqueuse à 30°C, amorcée par les fonctions alcool du 4,4'-azobis (4-cyanopentan-1-ol) en présence de cérium (IV) sous forme de nitrate-complexe avec l'ion ammonium dans l'acide nitrique (1 mol/l). A priori, la molécule résultante de cette opération se schématise ainsi :

PAM-C$(CH_3)_2$-N=N-$(CH_3)_2$C-PAM

Puis cette molécule a été introduite dans une émulsion de styrène, à 60°C, afin d'obtenir les copolymères à blocs poly(acrylamide)-poly(styrène) vraisemblablement de structure PAM-PSt-PAM.

Selon une technique similaire, d'autres copolymères tels que les macromolécules à base de segments poly(oxyéthylène) et poly(acrylamide) ont été synthétisés. Yagci et coll.[91] ont tout d'abord réalisé des macromolécules comportant deux segments ω-ol-poly(oxyéthylène) de part et d'autre d'une fonction azo, à l'aide de poly(éthylène glycol) et d'AIBN (figure I.3). Par la suite, les groupements alcool de ces macromolécules ont été utilisés en présence de cérium (IV) sous forme de nitrate-complexe avec l'ion ammonium, à 30°C, afin de polymériser l'acrylamide et d'obtenir des copolymères a priori du type : PAM-POE-N=N-POE-PAM. En une dernière étape, ce copolymère a été introduit dans des solutions d'acrylamide à 70°C, afin de dégrader les fonctions azo et d'obtenir d'autres copolymères.

Toujours dans le but d'obtenir des copolymères à base de poly(oxyéthylène)s et de poly(acrylamide)s, Yagci et coll.[92] ont inversé par rapport à la publication précédente, l'ordre d'utilisation des fonctions réactives de la macromolécule comportant un groupe azo inséré entre deux segments ω-ol-poly(oxyéthylène). Ils ont d'abord effectué la polymérisation de l'acrylamide, à 70°C, en présence de la macromolécule azo ; puis utilisé le copolymère résultant (ou plutôt sa ou ses fonction(s) alcool) en présence de cérium (IV) sous forme de

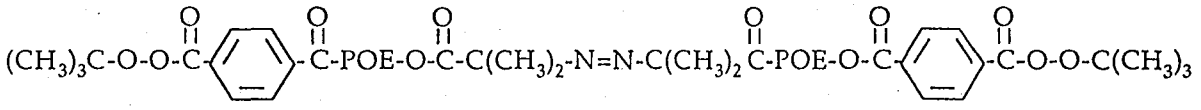
nitrate-complexe avec l'ion ammonium, pour polymériser à nouveau l'acrylamide vers 30°C.

Ces auteurs ont également réalisé par cette technique, la synthèse de copolymère comportant des blocs de trois natures différentes : poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), poly(oxyéthylène) (POE) et poly(styrène) (PSt)[93]. A cet effet, ils ont dans un premier temps, introduit en solution aqueuse des macromolécules comportant une fonction azo insérée entre deux segments ω-ol-poly(oxyéthylène) (figure I.3), du méthacrylate de méthyle et du cérium (IV) sous forme de nitrate-complexe avec l'ion ammonium, à 30°C. Ce mélange a permis d'obtenir un copolymère vraisemblablement de type : PMMA-POE-N=N-POE-PMMA, qu'ils ont ensuite incorporé dans du styrène vers 70°C. Selon le mode de terminaison des radicaux de propagation du styrène, les copolymères résultant de cette polymérisation doivent a priori correspondre à l'enchaînement PMMA-POE-PSt-POE-PMMA.

Outre l'utilisation de molécules à base de fonctions azo et alcool pour ce type de polymérisation, nous avons répertorié l'emploi de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane][94]. En présence de dichlorure de cuivre, vers 40°C, cette molécule se dote de radicaux amine sur les sites imidazole, capables d'engendrer la polymérisation du styrène. Dans ce cas, le produit résultant consiste en des chaînes macromoléculaires d'une polymolécularité assez importante, alternant poly(styrène) et fonctions azo. Ce polymère, utilisé en présence de méthacrylate de méthyle à 80°C, permet d'obtenir par la suite des copolymères qui, après extraction des homopolymères de styrène et de méthacrylate de méthyle, possèdent également un chromatogramme d'exclusion stérique très étalé.

II.2.6 - Macromolécules contenant des groupes azo et peroxy

En jouant sur les différentes réactivités des fonctions azo et peroxy, il est possible, à partir de molécules comportant ces deux groupes, de synthétiser des copolymères à blocs. A titre d'exemple, nous avons reporté le travail de Hazer et coll.[95] visant à obtenir par ce procédé, des copolymères à blocs poly(oxyéthylène), poly(styrène) et poly(méthacrylate de méthyle). A cet effet, ils ont additionné sur des macromolécules comportant une fonction azo insérée entre deux segments ω-ol-poly(oxyéthylène) (figure I.3), du dichlorure de téréphtaloyle et de l'hydroperoxyde de tert-butyle ; puis obtenu le polymère schématisé figure I.4.



POE : $-(-OCH_2CH_2-)_n-$

Figure I.4 : Macromolécule possédant deux fonctions azo et peroxy, permettant d'amorcer des polymérisations de monomères vinyliques.

Dans un premier temps, ce polymère a été incorporé dans du styrène ou du méthacrylate de méthyle, afin d'obtenir des copolymères ayant deux types de blocs.

1) En présence de styrène, il a été porté à 60°C, pendant environ trois heures, afin de dégrader les fonctions azo et de permettre la polymérisation du monomère sans dégrader les groupements peroxy. Selon le mode de terminaison des radicaux de propagation du styrène, les auteurs préconisent l'obtention de copolymère du type : (fonction peroxy)-POE-PSt-POE-(fonction peroxy) (noté A).

2) En présence de méthacrylate de méthyle et de tétraéthylpentamine, à 25°C, les fonctions peroxy du polymère (figure I.4) sont activées et permettent la polymérisation de monomère vinylique. En supposant la terminaison des radicaux de propagation du MMA par dismutation, les auteurs suggèrent l'obtention de copolymère du type : PMMA-POE-N=N-POE-PMMA (noté B). On obtient aussi par ce procédé, un fort pourcentage d'homopolymère de MMA amorcé par les radicaux tert-butoxy ou tétraéthylpentamine.

Dans un second temps, ces copolymères A et B ont été portés à 80°C, respectivement avec du méthacrylate de méthyle et du styrène, afin d'obtenir le copolymère de structure PMMA-POE-PSt-POE-PMMA. Par précipitation fractionnée du produit synthétisé, les auteurs ont obtenu en moyenne 3 à 10% de poly(styrène), 50 à 60% de poly(méthacrylate de méthyle), et 37 à 39% de copolymères.

II.3 - CONCLUSION

Comme nous avons pu le constater, il existe différentes méthodes permettant la synthèse de copolymères à blocs par voie radicalaire. Cependant, les inconvénients majeurs de ces méthodes résident dans l'importante polymolécularité et dans la diversité des structures du produit synthétisé. Une technique récente semble malgré tout éviter ces pièges, en préconisant

l'utilisation d'un stabilisateur de radicaux de propagation tel que le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) (paragraphe II.1.2). Jusqu'au début de l'année 1997, cette technique a été très peu développée et a priori utilisée que pour la synthèse de copolymères diblocs ; cependant, elle tend à être exploitée de plus en plus.

Dans notre cas, nous avons tenté d'employer un protocole, développé il y a une dizaine d'années par Clouet et coll., consistant : à synthétiser des macro- et poly-iniferters à base de séquences oligomères et de fonctions disulfure de thiurame (paragraphe II.2.1) ; puis à polymériser des monomères vinyliques à l'aide de ces iniferters. Le but de notre travail étant d'améliorer la solubilité de polymères à base de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (VIC16Br), en reliant aux segments P(VIC16Br) des segments plus hydrophiles, nous avons choisi :

1) de synthétiser des macro- et poly- iniferters à base de poly(oxyéthylène) (POE) (paragraphe II.2.1) ;
2) d'utiliser ces macro- et poly- iniferters comme agents de polymérisation des monomères amphiphiles cationiques VIC16Br.

En accord avec la littérature, ce protocole pourrait permettre l'obtention de copolymères triblocs POE-P(VIC16Br)-POE lors de l'utilisation du macroiniferter, et de copolymères multiblocs $-(-POE-P(VIC16Br)-)_n-$ lors de l'utilisation de polyiniferter.

BIBLIOGRAPHIE

1. Radical polymerization in the associated species of ionogenic surface-active monomers in water,
V. V. Egorov, V. P. Zubov,
Russian Chemical Reviews, 56, (12), 1153-1165, (1987)

2. Synthesis and homopolymerization studies of vinylimidazolium salts,
J. C. Salamone, S. C. Israel, P. Taylor, B. Snider,
Polymer, 14, 639-644, (1973)

3. Polymerization of oriented monomers. V. Radiation-induced polymerization of 3n-dodecyl-1-vinylimidazolium iodide in micellar aggregates,
C. M. Paleos, S. Voliotis, G. Margomenou-Leonidopoulou, P. Dais,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3463-3468, (1980)

4. Polymerization of allyldimethyldodecylammonium bromide in micellar and isotropic media,
C. M. Paleos, P. Dais, A. Malliaris,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 3383-3391, (1984)

5. Organizational and aggregational characteristics of some monomeric and polymerized quaternary ammonium salts,
C. M. Paleos, G. Margomenou-Leonidopoulou, A. Malliaris,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt., 161, 385-394, (1988)

6. Polymerization of micelle-forming surfactants,
C. M. Paleos, A. Malliaris,
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., C28, (3&4), 403-419, (1988)

7. Polymerization of surface-active monomers. I. Micellization and polymerization of higher alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate,
K. Nagai, Y. Ohishi, H. Inaba, S. Kudo,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23, 1221-1230, (1985)

8. Polymerization of surface-active monomers. VIII. Tacticity of polymers prepared by radical polymerization of quaternary salts of dimethylaminoethyl methacrylate in micellar and isotropic media,
K. Nagai, Y. Ohishi,
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 32, (3), 445-449, (1994)

9. Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth)acrylates : 2. Thermally and photochemically initiated polymerizations,
S. M. Hamid, D. C. Sherrington,
Polymer, 28, 332-339, (1987)

10. A general synthesis of 1-alkyl-4-vinylpyridinium ions. Alkylation of 4-vinylpyridine with primary alkyl triflates,
W. K. Fife, P. Ranganathan, M. Zeldin,
J. Org. Chem., 55, 5610-5613, (1990)

11. Water-soluble and comb-like cyclopolymers of alkyldiallylamine and alkyl-diallylmethylammnonium chloride,
C. H. Do, G. B. Buter,
Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 30, (2), 352-353, (1989)

12. Polymerization of micelle-forming monomers : mechanistic study and characterization of the systems before and after polymerization,
D. Cochin, R. Zana, F. Candau,
Polym. Int., 30, (4), 491-498, (1993)

13. Synthesis and behaviour study of amphiphilic polyvinylimidazolium salts in aqueous media : effects of the microdomains on a bimolecular reaction involving hydrophobic reactants,
C. Damas, A. Brembilla, F. Baros, M. L. Viriot, P. Lochon,
Eur. Polym. J., 30, (11), 1215-1222, (1994)

14. N-alkyl-3-vinylpyridinium salts : homopolymerization of the hexadecyl derivative and behaviour study of the polymer in aqueous media,
A. Benjelloun, C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon,
Polym. Bull., 33, 513-520, (1994)

15. Polymerized surfactant vesicles : kinetics and mechanism of photopolymerization,
W. Reed, L. Guterman, P. Tundo, J. H. Fendler,
J. Am. Chem. Soc., 106, (7), 1897-1907, (1984)

16. Polymerized surfactant vesicles : novel membrane mimetic systems,
J. H. Fendler,
Science, 223, 888-894, (1984)

17. Microstructure and lateral diffusion in monolayers of polymerizable amphiphiles,
P. Meller, R. Peters, H. Ringsdorf,
Colloid. Polym. Sci., 267, 97-107, (1989)

18. Copolymerization of 1,2-dimethyl-5-vinyl pyridinium methylsulfate,
D. J. Monagle, W. A. Mosher,
Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 10, (2), 705-710, (1969)

19. Copolymerization behavior of vinylimidazolium salts,
J. C. Salamone, P. Taylor, B. Snider, S. C. Israel,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 161-170, (1975)

20. Synthesis and catalytic properties of hydrophobically modified poly(alkyl-methyldiallylammonium bromides),
Y. J. Yang, J. B. F. N. Engberts,
J. Org. Chem., 56, 4300-4304, (1991)

21. Copolymerization in self organized systems,
W. K. Fife, M. Zeldin, Y. Xin, C. Parish,
Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 32, (1), 579-580, (1991)

22 Water-soluble copolymers : 57. Amphiphilic cyclocopolymers of diallylalkoxybenzylmethylammonium chloride and diallyldimethyl-ammonium chloride,
Y. Chang, C. L. McCormick,
Polymer, 35, (16), 3503-3512, (1994)

23. Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors,
A. Benjelloun, A. Brembilla, P. Lochon, M. Adibnejad, M. L. Viriot, M. C. Carré,
Polymer, 37, (5), 879-883, (1996)

24. Microstructure study of new amphiphilic copolymers from 3-alkyl-1-vinylimidazolium salts,
C. Damas, S. Baggio, A. Brembilla, P. Lochon,
Eur. Polym. J., 33, (8), 1219-1224, (1997)

25. Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques. Caractérisation par fluorescence de microdomaines hydrophobes en milieu aqueux,
P. Toutain,
DEA, ENSIC-INPL, Nancy, (1997)

26. Etude et synthèse de copolymères de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazolium et de N-vinyl-2-pyrrolidinone. Etude des propriétés physico-chimiques en relation avec la structure,
S. Claude,
DEA, ENSIC-INPL, Nancy, (1997)

27. Synthesis and viscosity studies of some novel ionene polymers,
E. G. Knapick, J. A. Hirsch, P. Ander,
Macromolecules, 18, 1015-1021, (1985)

28. Micelle-mimetic ionene polyelectrolytes,
V. Soldi, N. de Magalhaes Erismann, F. H. Quina,
J. Am. Chem. Soc., 110, 5137-5143, (1988)

29. Surface tension of synthetic polyelectrolyte solutions at the air-water interface,
T. Okubo,

J. Colloïd Interface Sci., 125, 386-398, (1988)

30. Liquid-crystalline polyurethanes, 6[a]. Amphiphilic polyurethanes containing long alkyl chains in the side chains and amino or quaternary ammonium groups in the main chains,
M. Tanaka, T. Nakaya,
Makromol. Chem., 190, 3067-3072, (1989)

31. Polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine,
U. P. Strauss, E. G. Jackson,
J. Polym. Sci., 6, (5), 649-659, (1951)

32. The transition from typical polyelectrolyte to polysoap. I. Viscosity and solubilization studies on copolymers of 4-vinyl-N-ethylpyridinium bromide and 4-vinyl-N-n-dodecylpyridinium bromide,
U. P. Strauss, N. L. Gershfeld,
J. Phys. Chem., 58, 747-752, (1954)

33. Hydrophobic polyelectrolytes,
U. P. Strauss,
Polymers in aqueous media, J. E. Glass, Ed., Advances in Chemistry Series, Am. Chem. Soc., Washington DC, 223, 317-324, (1989)

34. Polysoaps derived from poly-2-vinylpyridine,
H. Inoue,
Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 195, 102-110, (1964)

35. Cationic polymeric surfactants,
R. A. Wessling, D. M. Pickelman,
J. Dispers. Sci. Technol., 2, (2&3), 281-313, (1981)

36. New amphiphilic polymers : poly(N-alkylacrylamide-*co*-vinylpyridium,
C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon,
Macromol. Symp., 102, 233-240, (1996)

37. Copolymers with polyvinylpyridinium blocks or grafts : synthesis and properties in solution,
J. Selb, Y. Gallot,
Polymeric amines and ammonium salts, ed. E. J. Goethals (Pergamon, Oxford), N°33, vol. 3, 205-218, (1980)

38. Synthesis of AB and BAB poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) and solution properties of their quaternized compounds,
K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukutomi, T. Kakurai,
Makromol. Chem., 183, 3099-3107, (1982)

39. Synthesis and solution properties of styrene-vinyl-N-alkylpyridinium halide block polymers,
F. C. Schwab, I. J. Hellwell,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 435-437, (1984)

40. Synthesis, surface accumulation and micellar properties of amphiphilic block copolymers,
Y. Chujo, K. Kohno, N. Usami, Y. Yamashita,
J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 27, (6), 1883-1890, (1989)

41. Synthesis and surface activity of novel ABA type triblock cationic amphiphiles,
J. M. Oh, H-J. Lee, H-K. Shim, S-K. Choi,
Polym. Bull., 32, 149-154, (1994)

42. Polymeric cationic surfactants
D. R. Berger,
Surfactant Science Series, J. M. Richmond ed. (M. Dekker) New York, Basel, 34, chap. 8, 243-273, (1990)

43. Synthèse et étude des propriétés de nouveaux polymères amphiphiles cationiques bases de systèmes organisés macromoléculaires,
C. Damas,
Thèse, ENSIC-INPL, Nancy, (1994)

44. Synthèse et étude du comportement en milieu aqueux de nouveaux polymères amphiphiles cationiques dérivés de la 3-vinylpyridine,
A. Benjelloun,
Thèse, ENSIC-INPL, Nancy, (1996)

45. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations : polymer design by organic disulfides as iniferters,
T. Otsu, M. Yoshida,
Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, (2), 127-132, (1982)

46. Macromolecular design by living radical polymerization using iniferter technique,
T. Otsu, A. Matsumoto, M. Yoshioka,
Indian J. Technol., 31, (4-6), 172-182, (1993)

47. Living mono- and biradical polymerizations in homogeneous system. Synthesis of AB and ABA type block copolymers,
T. Otsu, A. Kuriyama,
Polym. Bull., 11, (2), 135-142, (1984)

48. Polymer design by iniferter technique in radical polymerization : synthesis of AB and ABA block copolymers containing random and alternating copolymer sequences,

T. Otsu, A. Kuriyama,
Polym. J., 17, (1), 97-104, (1985)

49. a) Living radical polymerization through the use of iniferters : controlled synthesis of polymers,
T. Otsu, T. Matsunaga, A. Kuriyama, M. Yoshioba
Eur. Polym. J., 25 (7/8), 643-650 (1989)

b) Efficient synthesis of two or multi component block copolymers through living radical polymerization with polymeric photoiniferters,
T. Otsu, M. Yoshida,
Polym. Bull., 7, (4), 197-203, (1982)

50. Synthesis of ABA type block copolymer of methyl methacrylate and styrene by living free-radical polymerization,
S. A. Haque,
J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A31, (7), 827-833, (1994)

51. Kinetics of the photopolymerization of vinyl monomers by bis(isopropylxanthogen) disulfide. Design of block copolymers,
M. Niwa, T. Matsumoto, H. Izumi,
J. Macromol. Sci., Chem., A24, (5), 567-585, (1987)

52. Block polymerizations of vinyl monomers initiated by telechelic isopropyl xanthate-terminated polymers as macrophotoinitiator. Design of block copolymers. 2,
M. Niwa, Y. Sako, M. Shimizu,
J. Macromol. Sci., Chem., A24, (11), 1315-1332, (1987)

53. Living radical polymerization in homogeneous system with phenylazotriphenylmethane as a thermal iniferter,
T. Otsu, T. Tazaki,
Polym. Bull., 16, (4), 277-284, (1986)

54. Studies on the block copolymerization of methacrylonitrile and hexafluorobutylmethacrylate using phenylazotriphenylmethane as thermal iniferter,
M. H. Acar, Y. Yagci,
Macromol. Rep., A28, (suppl. 2), 177-183, (1991)

55. Radical polymerization of methyl methacrylate with some 1,2-disubstituted tetraphenylethanes as thermal iniferters,
T. Otsu, A. Matsumoto, T. Tazaki,
Polym. Bull., 17, (4), 323-330, (1987)

56. Radical polymerization of methyl methacrylate with methyl-2,2-dimethyl-3,3-diphenyl-3-cyanopropionate as a thermal iniferter,
T. Tazaki, T. Otsu,
Polym. Bull., 17, (2), 127-134, (1987)

57. Tetraphenylethane iniferters. 3. "Living" radical polymerization of methyl methacrylate using toluene-diisocyanate based polyurethane iniferter,
K. Tharanikkarasu, G. Radhakrishnan,
J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A33, (4), 417-437, (1996)

58. Controlled radical polymerization,
S. Gaynor, D. Greszta, D. A. Mardare, M. Teodorescu, K. Matyjaszewski,
J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A31, 11, 1561-1578, (1994)

59. Controlled radical polymerization. Synthesis of chloromethyl styrene/styrene block copolymers,
D. Bertin, B. Boutevin,
Polym. Bull., 37, 337-344, (1996)

60. Thermal iniferters : their concept and application in free radical polymerization,
C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet,
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., C31, (2&3), 311-340, (1991)

61. A-B-A triblock and $(A\text{-}B)_n$ segmented block copolymers of styrene and ethylene oxide via thermal iniferters,
C. P. Reghunadhan Nair, P. Chaumont, G. Clouet,
J. Macromol. Sci., Chem., A27, (6), 791-806, (1990)

62. Triblock copolymers via thermal "macroiniferters" : Block copolymers of ethyl acrylate with methyl methacrylate or styrene,
C. P. Reghunadhan Nair, M. C. Richou, G. Clouet,
Makromol. Chem., 192, (3), 579-590, (1991)

63. Synthesis of water soluble macroiniferter and its application in the synthesis of A-B-A type block copolymers containing hydrophilic and hydrophobic units,
S. A. Haque, G. Clouet,
J. Polym. Mater., 10, 11-16, (1993)

64. Macrothiuram disulfide for the free radical synthesis of PDMS-vinyl triblock copolymers. II. Studies of chain transfer,
G. Clouet, D. Kayser,
J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 32, 1423-1430, (1994)

65. Block copolymers via thermal polymeric iniferters. Synthesis of silicone-vinyl block copolymers,
C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet,
Macromolecules, 23, (5), 1361-1369, (1990)

66. a) Functionalization of vinyl polymers through polymeric iniferters : synthesis of poly(methyl methacrylate-*b*-phosphonamide) and poly(styrene-*b*-phosphonamide),

C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet,
Polymer, 29, (10), 1909-1917, (1988)

66. b) Thermal functional polymeric "iniferters" based on phosphorus-containing poly(thiuram disulfides) ; synthesis and characterization,
C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet, J. Brossas,
J. Macromol. Sci., Chem., A25, (9), 1089-1126, (1988)

67. a) Studies on the synthesis of fiber-forming block copolymers of polyacrylonitrile and poly(ethylene oxide),
T. Wodka,
J. Appl. Polym. Sci., 37, 581-594, (1989)

67. b) X-ray scattering investigations of acrylonitrile-ethylene oxide block copolymers,
R. Kwiatkowski, A. Wlochowicz, T. Wodka,
Angew. Makromol. Chem., 180, 145-157, (1990)

68. Polymerization of methyl methacrylate initiated by the redox system H_2O_2-poly(ethylene oxide) with xanthate groups,
I. Cakmak,
Eur. polym. J., 31, (10), 1015-1018, (1995)

69. Free-radical synthesis of block copolymers via dixanthogen-linked polymer sequences,
P. Pascal, G. Clouet, P. Corpart, D. Charmot,
J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A32, (7), 1341-1351, (1995)

70. Redox polymerization,
G. S. Misra, U. D. N. Bajpai,
Prog. Polym. Sci., 8, 61-131, (1982)

71. Synthesis of block copolymers by redox macro initiators,
I. Cakmak,
Macromolecular Reports, A32, (1&2), 197-206, (1995)

72. Block copolymerization. I. Synthesis of block copolymers of poly(ethylene oxyde-*b*-methyl mathacrylate) by the ceric ion method using 1,4-dioxane as solvent,
A. S. Gomes, F. M. B. Coutinho, J. R. D. Marinho,
J. Polym. Sci., Part C : Polym. Lett., 25, 237-241, (1987)

73. Preparation of multiphase block copolymers by redox polymerization process, 2ª. Polymerization of acrylonitrile by the Mn(III)-poly(ethylene glycol) redox system,
I. Cakmak,
Angew. Makromol. Chem., 211, 53-60, (1993)

74. Graft and block copolymers via polymeric azo initiators,
O. Nuyken, R. Weidner,
Adv. Polym. Sci., 73-74, 145-199, (1986)

75. Azo-group-containing polymers for use in communications technologies,
O. Nuyken, C. Scherer, A. Baindl, A. R. Brenner, U. Dahn, R. Gärtner, S. Kaiser-Röhrich, R. Kollefrath, P. Matusche, B. Voit,
Prog. Polym. Sci., 22, 93-183, (1997)

76. Macromolecular radical initiators in the synthesis of block and graft copolymers,
M. Ropot, V. Harabagiu, B. C. Simionescu, C. I. Simionescu,
Rev. Roum. Chim., 40, (9), 937-956, (1995)

77. Monomeric and polymeric azoinitiators,
R. Walz, B. Bömer, W. Heitz,
Makromol. Chem., 178, 2527-2534, (1977)

78. Preparation of $(AB)_n$-type block copolymers by use of polyazoesters,
R. Walz, W. Heitz,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 1807-1814, (1978)

79. Studies on the synthesis of block copolymers of acrylonitrile and ethylene oxide,
T. Wodka,
J. Appl. Polym. Sci., 47, (3), 407-416, (1993)

80. Poly(vinyl chloride)-poly(ethylene oxide) block copolymers : synthesis and characterization,
J. J. Laverty, Z. G. Gardlund,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2001-2011, (1977)

81. Block copolymers derived from azobiscyanopentanoic acid. VI. Synthesis of a polyethyleneglycol-polystyrene block copolymer,
A. Ueda, S. Nagai,
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 24, 405-418, (1986)

82. Block copolymers derived from azobiscyanopentanoic acid; synthesis of a poly(ethyleneglycol)-poly(vinyl chloride) block copolymer,
Y. Kita, A. Ueda, T. Harada, M. Tanaka, S. Nagai,
Chem. Express, 1, (9), 543-546 (1986)

83. Synthesis of poly(ethylene glycol)-poly(methyl methacrylate) block copolymer,
S. Nagai, H. Terada, A. Ueda,
Chem. Express, 8, (3), 157-160, (1993)

84. Macro-azo-initiators composed of various polyesters : their syntheses, thermal properties and application to block copolymerization,
Y. Haneda, H. Terada, M. Yoshida, A. Ueda, S. Nagai,
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 32, 2641-2652 (1994)

85. Preparation of block copolymers with polymeric azocarbamate as an initiator
H. Yürük, A. B. Özdemir, B. M. Baysal,
J. Appl. Polym. Sci., 31, 2171-2183, (1986)

86. Block copolymers obtained by free radical mechanism. II. Butyl acrylate and methyl methacrylate,
B. Z. Gunesin, I. Piirma,
J. Appl. Polym. Sci., 26, 3103-3115, (1981)

87. The synthesis of blockcopolymers by radical polymerization,
C. Oppenheimer, W. Heitz,
Angew. Makromol. Chem., 98, 167-184, (1981)

88. Synthesis and characterization of surface-active azogroup containing polyacrylamides,
H-R. Dicke, W. Heitz,
Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 83-89, (1981)

89. Surface active azogroup-containing polymers and their use in emulsion polymerization,
H-R. Dicke, W. Heitz,
Colloid Polym. Sci., 260, 3-8, (1982)

90. Polymerization of acrylamide initiated by the redox system Ce(IV)-4,4'-azobis(4-cyano pentanol),
U. Tunca, I. E. Serhatli, Y. Yagci,
Polym. Bull., 22, 483-488, (1989)

91. Polymerization of acrylamide by the redox system cerium(IV) with poly(ethylene glycol) with azo groups,
I. Cakmak, B. Hazer, Y. Yagci,
Eur. Polym. J., 27, (1), 101-103, (1991)

92. Synthesis of poly(acrylamide) flocculants with poly(ethylene glycol) segments by redox polymerization,
A. T. Erciyes, M. Erim, B. Hazer, Y. Yagci,
Angew. Makromol. Chem., 200, 163-171, (1992)

93. Preparation of multiphase block copolymers by redox polymerization process,
B. Hazer, I. Cakmak, S. Denizligil, Y. Yagci,
Angew. Makromol. Chem., 195, 121-127, (1992)

94. Radical block copolymerization by a novel bifunctional redox and azo compound,
H. Narita, H. Kinoshita, T. Araki,
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 30, 333-335, (1992)

95. Preparation of ABCBA-type block copolymers by use of macro-initiators containing peroxy and azo groups,
B. Hazer, A. Ayas, N. Besirli, N. Saltek, B. M. Baysal,
Makromol. Chem., 190, 1987-1996, (1989)

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium)

I - INTRODUCTION

Un des objectifs de ce travail est d'améliorer la solubilité en milieu aqueux des polymères amphiphiles cationiques à base de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (VIC16Br). La démarche la plus simple possible consiste à introduire dans l'enchaînement des motifs VIC16Br, d'autres motifs fortement hydrophiles et de préférence de manière contrôlée. Cette préoccupation, et la nécessité de ne pas détruire les possibilités d'association interne des motifs amphiphiles, semblent privilégier la voie des polymères à blocs.
A cet effet, nous avons entrepris la synthèse de copolymères à blocs comportant des segments poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) et poly(oxyéthylène). Cette synthèse a été tentée à l'aide d'iniferters, en adoptant la méthode originale mise en œuvre par Clouet et coll.[1,2] dans le cas de copolymères à base de styrène.

Il s'agit :
- dans un premier temps, de synthétiser un prépolymère initial contenant des segments poly(oxyéthylène) reliés par des fonctions disulfure de thiurame.
- et dans un second temps, d'utiliser ce prépolymère comme agent de polymérisation du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium.

D'après la littérature (paragraphe IV), les fonctions disulfure de thiurame, comme dans le cas du disulfure de tétraéthylthiurame, se scindent sous apport d'énergie, en deux radicaux dithiocarbamate. Au contact d'un monomère vinylique tel que le styrène, ces radicaux font à la fois : fonction d'amorçeur et d'agent de terminaison.

Clouet et coll., selon ce principe, ont réalisé diverses polymérisations du styrène en présence de prépolymères à base de segments poly(oxyéthylène) liés par des fonctions disulfure de thiurame, et obtenu des segments poly(styrène) α,ω fonctionnalisés par des chaînes poly(oxyéthylène).
Tout d'abord, ces auteurs ont utilisé un prépolymère appelé macroiniferter, composé de deux segments poly(oxyéthylène) reliés par une fonction disulfure de thiurame. En présence de styrène, selon eux, ce type de molécule permet l'obtention de copolymères triblocs alternant trois segments : poly(oxyéthylène), poly(styrène), et poly(oxyéthylène).

Suite à ces expériences, ils ont également réalisé la polymérisation du styrène à l'aide de polyiniferters. Les polyiniferters correspondent à des prépolymères comportant plus de deux segments poly(oxyéthylène) et plusieurs fonctions disulfure de thiurame. Dans ce cas, les copolymères obtenus sont composés de blocs poly(oxyéthylène) et poly(styrène) alternés.

A partir de la publication[1] et du brevet[2] déposé sur ce sujet, nous avons décidé d'utiliser cette technique de polymérisation, en remplaçant le styrène par le bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium.

- Dans un premier temps, nous avons donc synthétisé du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium ainsi que des macroiniferters et polyiniferters à base de poly(oxyéthylène)s.

- Puis dans un second temps, à l'aide de ces réactifs, diverses synthèses de copolymères à blocs poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) ont été entreprises.

Les détails concernant les protocoles des différentes synthèses et les modes de caractérisation des produits sont répertoriés dans le chapitre IV.

II - SYNTHESE DU MACROINIFERTER ET DU POLYINIFERTER

Le macroiniferter et le polyiniferter ont été respectivement synthétisés à partir d'α-méthyl-poly(éthylène glycol) ($\overline{M}_n$ = 2000 g/mol) et de poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 1000 g/mol). La conversion de ces dérivés poly(oxyéthylène) en iniferters a été effectuée selon trois étapes, à savoir :

- la chloration,
- l'amination,
- la dithiocarbamylation suivie d'une oxydation.

Ce protocole a été établi en s'inspirant de celui décrit par Clouet et coll.[1,2]. Dans leurs travaux, ces auteurs ont synthétisé les macroiniferters à partir d'α-méthyl-poly(éthylène glycol)s de masse molaire moyenne égale à 2000 et 5000 g/mol. Quant aux polyiniferters, ils ont été réalisés à partir de poly(éthylène glycol)s de masse molaire moyenne égale à 3400 et 8000 g/mol.

En revanche, les modes opératoires des trois étapes de synthèse n'ont pas été totalement calqués sur ceux suivis par Clouet et coll.. Cette divergence est expliquée pour chaque étape, dans la suite de ce chapitre. A ce propos, il est à noter qu'ils ont utilisé pour la synthèse des macroiniferters, des α-méthyl-poly(éthylène glycol)s commerciaux non purifiés. Outre le fait qu'il n'y ait aucune description concernant la purification des produits de départ, la présence d'impuretés est visible par l'allure du chromatogramme d'exclusion stérique qu'ils présentent[1]. En effet, le chromatogramme de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 2000 g/mol) utilisé comporte un pic correspondant à un polymère de masse molaire égale à 2000 g/mol, et un autre pic, beaucoup plus petit, correspondant à un produit ayant une masse molaire de 4000 g/mol. Ce dernier pic est attribué au poly(éthylène glycol), produit secondaire lors de la synthèse industrielle de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 2000 g/mol).
Il est donc nécessaire de tenir compte de la présence de cette impureté, lors de l'analyse des résultats caractéristiques des macroiniferters synthétisés par Clouet et coll..

Dans notre cas, avant toute utilisation, l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) employé ($\overline{M}_n$ = 2000 g/mol) a été extrait du poly(éthylène glycol) dans une étape de purification.

Quant au poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 1000 g/mol) utilisé pour la synthèse du polyiniferter, étant très hygroscopique, il a été séché avant l'étape de chloration.

II.1 - PURIFICATION DES DERIVES POLY(ETHYLENE GLYCOL) UTILISES

II.1.1 - Purification de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol)

L'α-méthyl-poly(éthylène glycol) utilisé ($\overline{M}_n$ = 2000 g/mol) est commercialisé par Aldrich. Ce produit contient environ 10% de poly(éthylène glycol) de masse molaire moyenne en nombre égale à 4000 g/mol.
Cette impureté a été otée par précipitation fractionnée. En effet, lors de l'ajout d'éther diéthylique à une solution de produit dans un mélange dichlorométhane/éthanol (v50/v50), le poly(éthylène glycol), de par sa masse molaire plus élevée, précipite en premier. En éliminant par filtration ce précipité de la solution et en poursuivant l'ajout d'éther diéthylique, on obtient alors l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) purifié sous forme d'un nouveau précipité.
La pureté de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) récupéré est contrôlée par *chromatographie d'exclusion stérique* en phase aqueuse.

II.1.2 - Purification du poly(éthylène glycol)

Le poly(éthylène glycol) utilisé ($\overline{M}$ = 1000 g/mol) est commercialisé par Merck. La purification consiste en une opération de séchage. Contrairement à l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) ($\overline{M}_n$ = 2000 g/mol), le poly(éthylène glycol) est sous forme d'un solide compact, apparemment très hygroscopique.

Dans la littérature, différents procédés d'élimination de l'eau des poly(éthylène glycol)s sont répertoriés.

- Le premier consiste à solubiliser les produits dans du toluène ou du benzène, puis à effectuer une distillation azéotropique[1,2,3,4]. A l'aide de cette technique, la teneur en eau contenue dans un poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 750 g/mol) passe de 1% en poids à une teneur inférieure à 0,1%[4].

- L'autre protocole de séchage[4], également employé, consiste à placer le poly(éthylène glycol) sous vide dynamique poussé, à une température de 110-120°C.

Pour nos expériences, nous avons préféré laisser le polymère à l'état fondu sur tamis moléculaire, pendant au moins 48 heures. Cette technique de séchage utilisée au laboratoire permet de réaliser des synthèses à partir de poly(éthylène glycol)s, pour lesquelles le milieu réactionnel doit être absolument exempt d'eau.

II.2 - CHLORATION DES DERIVES POLY(OXYETHYLENE)

Il s'agit dans cette étape de synthèse, de substituer l'atome de chlore aux fonctions alcool du poly(éthylène glycol) et de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol). Pour réaliser cette substitution, la plupart des auteurs préconisent l'utilisation de chlorure de thionyle.

Schéma réactionnel

$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{S}\text{-}Cl \longrightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

Le milieu dans lequel se déroule cette réaction doit être exempt d'eau, afin d'éviter la dégradation du chlorure de thionyle. C'est pourquoi dans tous les protocoles de chloration des alcools, les réactifs et solvants utilisés sont séchés ou distillés.

Dans l'ensemble des publications étudiées, la chloration des dérivés poly(oxyéthylène) est réalisée à l'aide de chlorure de thionyle ; cependant, on rencontre divers protocoles de synthèse. Certains auteurs utilisent la pyridine afin de catalyser la réaction et de piéger l'acide chlorhydrique formé. D'autres n'utilisent ni pyridine, ni solvant. Quant à la stœchiométrie des réactifs employés, elle est variable selon les auteurs.

Dès 1965, une équipe strasbourgeoise[5] synthétise des α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène)s. La réaction est menée à partir d'une solution benzénique contenant le poly(éthylène glycol), du chlorure de thionyle et de la pyridine. La stœchiométrie molaire de ces réactifs est respectivement : 1, 4, 2 ; soit une mole

de fonctions alcool, pour deux moles de chlorure de thionyle et une mole de pyridine. Les différents poly(éthylène glycol)s utilisés ont des masses molaires moyennes en poids de 1500 g/mol, 2600 g/mol, 5650 g/mol et 10600 g/mol. Après 24 heures à reflux, la réaction de chloration s'est révélée quantitative et ne s'accompagnant d'aucune dégradation de chaînes macromoléculaires.

Zalipsky et coll.[3] effectuent la chloration en mettant en présence 0,01 mole d'α-méthyl-poly(éthylène glycol) ($\overline{M}_n$ = 1900 g/mol), 0,01 mole de pyridine et 0,03 mole de chlorure de thionyle, dans du toluène. Après 4 heures de réaction, l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) est purifié, puis caractérisé. La substitution des fonctions alcool du dérivé poly(oxyéthylène) par les atomes de chlore est mise en évidence par spectrométrie Infrarouge. L'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) ne présente pas de pic d'absorption dans l'intervalle des fréquences 3300-3500 cm^{-1}, contrairement à l'α-méthyl-poly(éthylène glycol). D'après les résultats d'analyse élémentaire du produit chloré, les auteurs considèrent cette réaction quantitative.

Clouet et coll.[2] reprennent dans leurs travaux, le mode opératoire décrit précédemment. La stœchiométrie est cependant légèrement modifiée. Pour la synthèse de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène), les proportions molaires d'α-méthyl-poly(éthylène glycol), de chlorure de thionyle et de pyridine sont respectivement : 1, 2, 2. Quant à l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène), il est synthétisé à partir de poly(éthylène glycol), de chlorure de thionyle et de pyridine dans les proportions molaires : 1, 4, 4.

D'autres chercheurs[6], effectuant la chloration de divers poly(éthylène glycol)s ($\overline{M}$ = 200 g/mol, 300 g/mol, 400 g/mol, 600 g/mol, 1000 g/mol, 1500 g/mol), préfèrent éviter l'utilisation de solvant dans le milieu réactionnel. Celui-ci est alors composé de 30g (entre 0,15 et 0,015 mole) de poly(éthylène glycol) à l'état fondu, de chlorure de thionyle et de 0,1 ml ($1{,}2.10^{-3}$ mol.) de pyridine. La stœchiométrie préconisée par les auteurs est de 1 mole de poly(éthylène glycol) pour 3 moles de chlorure de thionyle. La quantité de chlorure de thionyle varie entre 32 ml et 3,2 ml, selon le poly(éthylène glycol) utilisé. La réaction est menée pendant 2 heures à 90°C, sous un courant de gaz inerte. Ce qui permet d'obtenir des produits ayant des teneurs en chlore équivalentes aux valeurs théoriques, à ± 2% près.

Egalement, Geckeler et coll.[7] ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'utiliser de solvant pour chlorer un poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 1500 g/mol). Leur protocole consiste à utiliser le chlorure de thionyle comme réactif et solvant, sans addition de pyridine. Dans leur cas, 50g ($33{,}3.10^{-3}$ mol) de poly(éthlène glycol) sont solubilisés dans 100 ml (1,38 mol) de chlorure de thionyle, puis le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Comme pour les autres protocoles cités, la chloration est quantitative.

Dans le dernier protocole énoncé, la purification du dérivé poly(oxyéthylène) chloré exige juste l'évaporation du chlorure de thionyle en excès ; alors que dans les protocoles précédents, il est aussi nécessaire d'extraire les sels de pyridinium formés au cours de la réaction.
A cause de son apparente facilité d'application, nous avons retenu le dernier mode opératoire répertorié. La chloration des dérivés poly(éthylène glycol) de ce travail a été effectuée en utilisant le chlorure de thionyle en tant que réactif et solvant, sans addition de pyridine.

II.2.1 - Synthèse et caractérisation de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène)

Schéma réactionnel

$$CH_3\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}OH + \underset{\text{excès}}{SOCl_2} \xrightarrow{\Delta} \xrightarrow{\text{purification}} CH_3\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}Cl \qquad \langle n \rangle = 44{,}73$$

a) - Synthèse

Cette réaction a été effectuée à l'aide de 20g (0,01 mol) d'α-méthyl-poly(éthylène glycol) dissous dans un large excès (0,275 mol) de chlorure de thionyle. Après 24 heures à 80°C, le chlorure de thionyle subsistant est évaporé et le produit chloré est précipité dans l'éther diéthylique froid. Le rendement obtenu est de 75%.

La récupération de la majorité des dérivés poly(oxyéthylène) s'effectue par précipitation dans l'éther diéthylique, puis par filtration du mélange sur büchner ou fritté. Ce protocole concerne les polymères en phase solide à température ambiante, c'est-à-dire ceux ayant une masse molaire moyenne supérieure ou égale à 900 g/mol. En fait, plus la masse molaire est proche de cette limite, plus le rendement de récupération du polymère est faible.

b) - Caractérisation

Dans un premier temps, nous avons réalisé le *chromatogramme par SEC* en milieu THF de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène). Sa comparaison avec celui de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) permet d'affirmer que la réaction ne provoque pas de dégradation des chaînes macromoléculaires.

Les autres méthodes de caractérisation effectuées sur des échantillons d'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) montrent la substitution totale des fonctions alcool par les atomes de chlore. Ces méthodes sont les spectroscopies Infrarouge et RMN ^1H, ainsi que l'analyse élémentaire du polymère.

En spectroscopie Infrarouge, on note pour le dérivé poly(oxyéthylène) chloré l'absence de pic entre les fréquences 3500 et 3200 cm^{-1}, domaine d'absorption des fonctions alcool. L'allure du spectre obtenu confirme donc la substitution des groupements alcool.

En RMN ^1H, le spectre du dérivé poly(oxyéthylène) chloré comporte deux pics. Le premier est attribué aux protons du groupe méthyle, et le déplacement chimique associé est de 3,38 ppm. Le deuxième pic est un massif caractéristique des protons méthylène, dont le déplacement chimique est compris entre 3,58 et 3,80 ppm. Le triplet à 2,52 ppm, correspondant aux protons des fonctions alcool, présent dans le spectre de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) a dans ce cas disparu.

D'après ces résultats ainsi que ceux de l'analyse élémentaire (chapitre IV) de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène), la chloration de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) est considérée comme quantitative.

II.2.2 - Synthèse et caractérisation de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène)

Schéma réactionnel

$$H\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}OH + \underset{\text{excès}}{SOCl_2} \xrightarrow{\Delta} \xrightarrow{\text{purification}} Cl\text{-}CH_2CH_2\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_{n\text{-}1}\text{-}Cl \qquad \langle n \rangle = 22{,}32$$

a) - Synthèse

L'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) est synthétisé à partir de 50g (0,05 mol) de poly(éthylène glycol) et de 100 ml (1,37 mol) de chlorure de thionyle. Ces réactifs sont portés à 80°C, pendant 24 heures.

Le protocole de récupération du produit chloré est identique à celui suivi pour l'extraction de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) (paragraphe II.2.1). Mais le rendement obtenu est inférieur, car la précipitation dans l'éther diéthylique du produit dichloré est moins aisée que celle du produit monochloré. Ce dernier possède une masse molaire plus élevée et précipite mieux.
Le rendement en α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) est de 50%.

b) - Caractérisation

Comme pour l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène), la caractérisation du produit obtenu est effectuée dans le but de confirmer la substitution totale des fonctions alcool.

La comparaison *des spectres infrarouges* de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) et du poly(éthylène glycol) met en évidence la disparition des fonctions alcool dans le composé chloré. Cette disparition, comme dans le paragraphe II.2.1, est indiquée par l'absence d'absorption du composé chloré entre les fréquences 3500 et 3200 cm^{-1}.

Les spectres de RMN ^1H de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) montrent également l'élimination des fonctions alcool dans le dérivé chloré. En effet, on ne retrouve pas sur ce spectre le triplet caractéristique du groupement alcool.

La chromatographie sur couche mince permet également d'identifier la présence ou l'absence de poly(éthylène glycol) dans le dérivé chloré. Elle est généralement utilisée pour suivre l'avancement de la réaction. Sur support d'alumine et en utilisant l'acétone comme éluant, le poly(éthylène glycol) a un rendement frontal compris entre 0 et 0,2, tandis que celui de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) est de 1. Cette différence nous a permis d'arrêter la réaction, lorsque le poly(éthylène glycol) a été totalement consommé et transformé en α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène). *La chromatographie sur couche mince* n'a pas été utilisée pour caractériser l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) (paragraphe II.2.1), car nous n'avons pas trouvé de support, ni de solvant capable de séparer le composé chloré du produit non chloré.

Toutes ces techniques de caractérisation ainsi que l'analyse élémentaire permettent de qualifier de quantitative la substitution des fonctions alcool du poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 1000 g/mol) par le chlore.

II.3 - AMINATION DES DERIVES POLY(OXYETHYLENE)

Cette deuxième étape de synthèse consiste à substituer les atomes de chlore des dérivés poly(oxyéthylène) chlorés par la pipérazine.
L'utilisation d'une diamine secondaire est dictée par l'étape de synthèse suivante (paragraphe II.4).
Le but de la synthèse est de fixer la pipérazine sur la chaîne macromoléculaire par un de ses atomes d'azote en laissant l'autre libre (monosubstitution). Cet autre azote peut éventuellement attaquer une autre chaîne macromoléculaire et provoquer des couplages de chaînes, ou encore réagir sur la même chaîne dans le cas d'un polymère difonctionnel.
Afin de limiter la réaction de cyclisation, la pipérazine est préférée à d'autres diamines secondaires linéaires. Sa structure cyclique, selon Clouet et coll.[8], semble moins favoriser la substitution des deux chlores d'une même chaîne, par ses deux fonctions amines. Quant aux réactions de couplage de chaînes, on remarque, hélas, dans la littérature ainsi que dans nos travaux, qu'elles ont souvent lieu, même si on travaille en présence d'excès de pipérazine.

Les publications concernant la substitution des atomes de chlore des dérivés poly(oxyéthylène) chlorés par la pipérazine se résument à celle de Clouet et coll.[1,2].
Cette réaction a été réalisée dans 20 ml d'acétonitrile, pendant 8 heures à 85°C, à partir de 20g de divers poly(oxyéthylène)s chlorés. La quantité de pipérazine ajoutée est telle que le milieu réactionnel contienne un atome de chlore pour 5 diamines.
L'analyse élémentaire de l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène), synthétisé après la chloration de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 2000 g/mol) détecte un taux d'azote plus faible que le taux attendu.
Les auteurs ne précisent pas si tous les atomes de chlore du composé ont été substitués. Mais ils montrent, par chromatographie d'exclusion stérique en milieu THF, que ce défaut d'azote est dû aux réactions de couplage. Le chromatogramme du produit aminé est composé de deux pics. Le premier correspond à un produit ayant une masse molaire de 2000 g/mol ; les auteurs l'attribuent au composé aminé désiré. Le second pic correspond à un produit ayant une masse molaire de 4 000 g/mol et est attribué au polymère résultant des réactions de couplage.

D'autres auteurs[9,10] ont réalisé des synthèses légèrement similaires, visant à substituer les halogènes d'un poly(oxyéthylène) dihalogéné par des diamines. Dans leurs travaux, les réactifs utilisés sont du α-(2-bromoéthyl),ω-bromo-poly(oxyéthylène) et une diamine primaire : l'hexaméthylène diamine. Le composé bromé utilisé est synthétisé[11] à partir d'un poly(éthylène glycol) de masse molaire comprise entre 6000 et 7500 g/mol.

- Bückmann et coll.[9] ont réalisé l'amination dans un litre d'éthanol absolu, à l'aide de 50g ($7{,}15.10^{-3}$ mol) d'α-(2-bromoéthyl),ω-bromo-poly (oxyéthylène) et de 19,3g (16.10^{-3} mol) d'hexaméthylène diamine. Ce protocole suit une stœchiométrie de 1 brome pour 1,1 diamines. Après 24 heures à reflux et différentes étapes de purification, le rendement de produit récupéré est de 80%. Le taux de substitution est déterminé par le dosage des ions bromure dans la solution d'éthanol en fin de réaction. Ce taux est d'environ 100%. Les auteurs ne mentionnent pas d'éventuelles réactions de couplage.

- Cette réaction a aussi été effectuée par Flanagan et coll.[10], mais en utilisant deux stœchiométries différentes. Les réactions se déroulent toutes dans 50 ml d'éthanol absolu, pendant 18 heures à 70°C.

Dans un premier temps, les auteurs ont mis en présence : 4g ($0{,}56.10^{-3}$ mol) du composé bromé et 1,4g (12.10^{-3} mol) d'hexaméthylène diamine ; soit une stœchiométrie de 1 brome pour 10 diamines. Le rendement en macromolécule après purification est de 60% ; et le taux de substitution du brome, déterminé par analyse élémentaire, est de 15% en mole.

Dans un second temps, la réaction a été menée à partir de 4g ($0{,}56.10^{-3}$ mol) de composé bromé et de 0,35g (3.10^{-3} mol) d'hexaméthylène diamine. Dans ce cas, la stœchiométrie est de 1 brome pour 2,6 diamines, et le taux de substitution du brome est de 68% en mole.

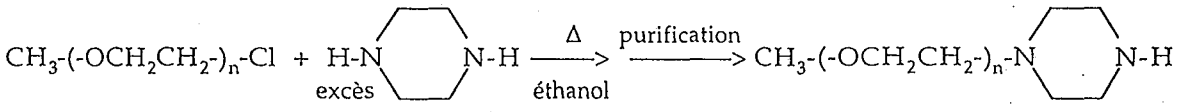
L'analyse des masses molaires des deux polymères obtenus a été réalisée par ultracentrifugation. Pour des raisons dues aux conditions opératoires, les masses molaires sont sous-estimées ; néanmoins, les auteurs ont pu relever certaines différences. Les masses molaires déterminées sont de 5180 g/mol pour la première stœchiométrie, et de 8480 g/mol pour la seconde. Les auteurs expliquent cette différence par la présence de réactions de couplage lorsque le deuxième protocole énoncé est suivi.

Le premier protocole semble éviter les réactions de couplage ; cependant, le taux de substitution des atomes de brome par la diamine est très faible (15% en mole).

Après avoir examiné tous ces travaux, nous avons choisi d'exécuter les synthèses à partir de la pipérazine et des composés poly(oxyéthylène) chlorés précédemment effectués, avec une stœchiométrie de 1 chlore pour 5 diamines.
En revanche, contrairement à Clouet et coll., nous avons préféré l'éthanol absolu à l'acétonitrile comme solvant réactionnel. Dans l'éthanol, les composés chlorés et la pipérazine sont tout deux solubles à température ambiante, ce qui facilite l'introduction des composés.
Le brome étant un meilleur groupe partant que le chlore lors de réaction de substitution, nous aurions peut-être pu synthétiser des composés bromés. Nous verrons par la suite, avec les résultats d'analyse élémentaire des produits obtenus, que cela n'est pas nécessaire.

II.3.1 - Synthèse et caractérisation de l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)

Schéma réactionnel



< n > = 44,73

a) - Synthèse

La synthèse a été réalisée dans 50 ml d'éthanol absolu, en présence de 10g ($4{,}95.10^{-3}$ mol) d'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) et de 2,1g ($5x4{,}95.10^{-3}$ mol) de pipérazine.
La réaction est menée pendant 24 heures, à 80°C.
En fin de réaction, il est nécessaire d'extraire les sels de pipérazinium et toute la pipérazine en excès. Des traces de pipérazine restantes pourraient réagir dans l'étape de synthèse suivante et entrer en compétition avec les dérivés poly(oxyéthylène) aminés. L'extraction de la pipérazine est donc effectuée, jusqu'à ce que son odeur caractéristique disparaisse du produit aminé.

Le rendement après purification est de 85%.

b) - Caractérisation

Le produit aminé synthétisé a tout d'abord été caractérisé par *analyse élémentaire*.

Le taux de chlore résiduel déterminé est de 0,12%. Ce chlore peut provenir de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) qui n'aurait pas réagi. Il peut également avoir pour origine des ions chlorure liés à quelques sites aminés protonés, en bout de chaîne poly(oxyéthylène). Ce pourcentage de chlore étant très faible, on considèrera la réaction de substitution du chlore comme étant quasiment quantitative.

Toujours à partir des résultats *d'analyse élémentaire*, on remarque un défaut d'azote par rapport au taux attendu. Le pourcentage d'azote détecté est de 1,15 au lieu de 1,35. Clouet et coll. n'indiquent pas dans leur publication, le taux d'azote contenu dans le produit aminé similaire au nôtre. La détermination des teneurs en éléments a seulement été effectuée dans leur cas, à partir du macroiniferter, produit de l'étape de synthèse suivante. En revanche, dans le produit aminé, par *chromatographie d'exclusion stérique*, les auteurs ont décelé la présence de composé résultant d'un double couplage de la pipérazine, noté N,N'-bis[poly(oxyéthylène)]-pipérazine.

Dans notre cas, ce composé a également été mis en évidence par *chromatographie d'exclusion stérique* en milieu THF.

Nous avons à cet effet superposé sur la figure II.1, les chromatogrammes de l'α-méthyl-poly(oxyéthylène) (produit de départ) et du produit aminé. Bien que les concentrations des solutions utilisées soient identiques (4 g/l) et que les chromatogrammes aient été effectués dans les mêmes conditions ; les aires sous les pics détectés par le réfractomètre ne sont pas égales. Les aires étant proportionnelles à la concentration du produit élué, et en admettant que les dérivés poly(oxyéthylène) considérés aient le même indice de réfraction, sur le produit aminé il manque de la matière.

L'étalonnage du système chromatographique, à l'aide de poly(éthylène glycol)s "isomoléculaires" (chapitre IV, paragraphe II.1.2), a permis de déterminer et de comparer les masses molaires des différents composés élués. Pour l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) purifié ($\overline{M}_n$ = 2000 g/mol), le pic obtenu correspond à une masse molaire moyenne en poids de 2070 g/mol avec un indice de polymolécularité de 1,16.

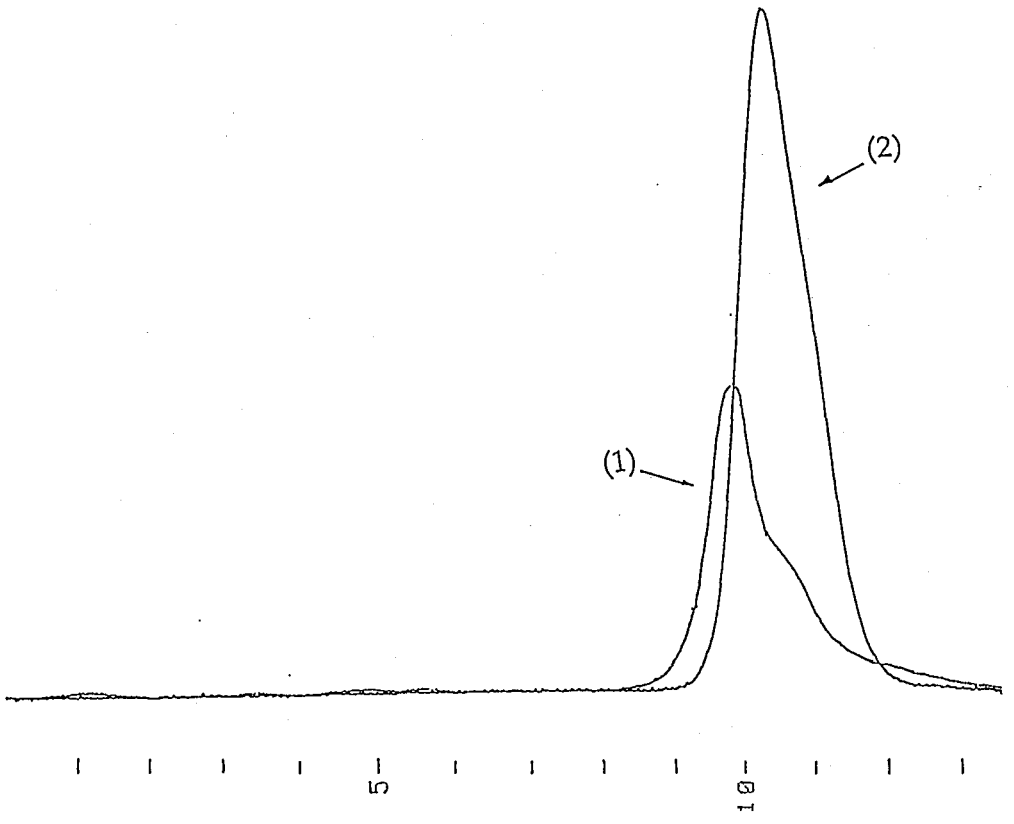


Figure II.1 : Chromatogrammes effectués en milieu THF par SEC, de l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène) (1) et de l'α-méthyl-poly(oxyéthylène) ($\overline{M}_n$ = 2000 g/mol) (2).

Dans le cas du composé aminé, le pic apparait à un volume d'élution moins élevé que l'α-méthyl-poly(éthylène glycol). Ce pic possède une intensité maximale pour un volume d'élution correspondant à une masse molaire de 3900 g/mol, et laisse apparaître la présence de produit ayant une masse molaire égale à 2000 g/mol. A priori, les seuls composés visibles sur le chromatogramme correspondent au N,N'-bis[poly(oxyéthylène)]-pipérazine et à quelques macromolécules d'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) résiduelles.

En comparant les chromatogrammes (1) et (2) (figure II.1), nous constatons que l'aire correspondant au produit aminé ne représente que 44% de celle relative à l'α-méthyl-poly(oxyéthylène). Concrètement, 56% du produit aminé n'a pas été détecté par le réfractomètre en aval de la colonne chromatographique. Ce taux représente vraisemblalement la quantité d'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène) contenu dans le produit aminé. En effet, selon les résultats du

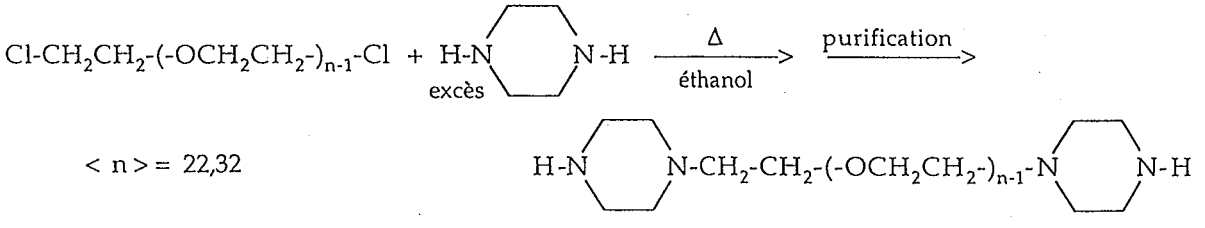
paragraphe suivant (II.3.2), il serait possible que ce composé, de par sa fonction amine en bout de chaîne, soit retenu sur le garnissage du système chromatographique ; ce qui empêcherait son élution.

Pour de futurs travaux, il serait peut être utile d'essayer de diminuer le taux de couplage, en augmentant un peu l'excès de pipérazine dans le milieu réactionnel. Flanagan et coll. ont réussi à obtenir du poly(oxyéthylène) diaminé sans produit de couplage, mais en ayant un taux très bas de substitution des halogènes par la diamine.

Dans notre cas, il est vrai que le N,N'-bis[poly(oxyéthylène)]-pipérazine représente une impureté. Mais cette impureté n'est pas trop gênante, puisqu'elle sera inerte vis-à-vis de réactifs utilisés dans les étapes de synthèses suivantes. Le produit aminé synthétisé sera donc utilisé sous cette forme, dans la suite du travail.

II.3.2 - Synthèse et caractérisation de l'α-(2-(N-pipérazinyl)-éthyl),ω-(N'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)

Schéma réactionnel



a) - Synthèse

La synthèse a été effectuée dans 100 ml d'éthanol absolu, en présence de 10g ($9{,}64.10^{-3}$ mol) d'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) et de 8,3g ($5x9{,}4.10^{-3}$ mol) de pipérazine.
La température, le temps de réaction ainsi que le protocole de purification sont similaires à ceux indiqués dans le paragraphe II.3.1, pour l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène).
Le produit a été obtenu avec un rendement de 60%.

b) - Caractérisation

La chromatographie sur couche mince (CCM) a permis de suivre l'avancement de la réaction. On utilise pour cela des plaques recouvertes d'alumine en tant que support chromatographique, et l'acétone comme éluant.
La migration des dérivés poly(oxyéthylène) est différente selon les groupes fixés en bout de chaîne. L'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) a un rendement frontal presque maximal (R_f = 0,82-0,98), tandis que celui de l'α-(2-(N-pipérazinyl)-éthyl),ω-(N'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène) est nul. Nous avons donc arrêté la réaction après que la tache relative au dérivé chloré ait disparu. La CCM n'a pas été appliquée pour la synthèse de l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène) (paragraphe II.3.1), car les migrations des dérivés chlorés et aminés n'ont pu être distinguées quel que soit l'éluant utilisé.

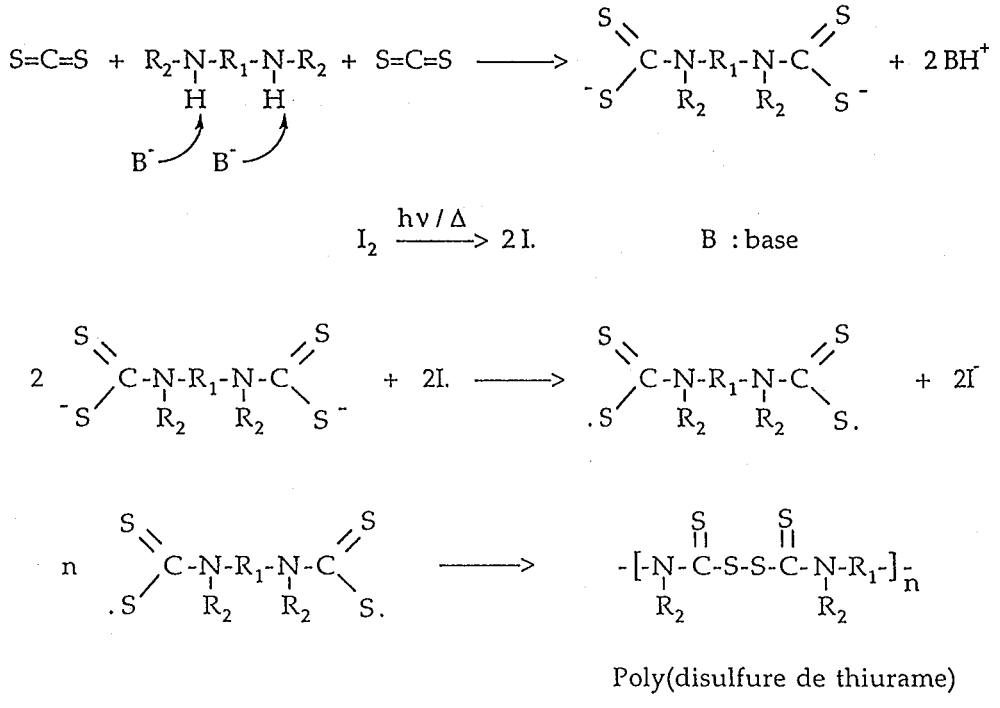
L'analyse élémentaire du produit synthétisé confirme la disparition de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) et la substitution quantitative du chlore. Cependant, la comparaison des quantités d'azote détectées et théoriques met en évidence un défaut d'azote dans le produit synthétisé. Le pourcentage d'azote théorique est de 4,93, alors que celui déterminé par analyse est de 4,26. On n'a malheureusement pas pu vérifier si ce défaut d'azote est dû à des réactions de couplage. En effet, en *chromatographie d'exclusion stérique* en milieu THF, lorsque l'on injecte des solutions du polymère aminé, le chromatogramme ne laisse apparaître aucun pic. Le produit, de par ses fonctions amine, s'adsorbe sur le garnissage du système chromatographique. Pour des raisons similaires, la colonne chromatographique utilisée en phase aqueuse n'a pu être employée.

II.4 - DITHIOCARBAMYLATION ET OXYDATION DES DERIVES POLY (OXYETHYLENE)

La première étape de cette synthèse consiste à condenser le ou les groupe(s) amino des dérivés poly(oxyéthylène) aminés sur le disulfure de carbone, et à oxyder par l'iode les dithiocarbamates résultants. L'oxydation entraine la formation des radicaux correspondants et la formation de liaisons disulfure de thiurame entre deux chaînes macromoléculaires poly(oxyéthylène).
Lorsque le réactif initial comporte deux fonctions amine pouvant réagir avec le disulfure de carbone, on obtient un poly(disulfure de thiurame) ou polyiniferter,

c'est-à-dire un enchaînement de produits de départ séparés par des fonctions disulfure de thiurame.
En revanche, lorsque le réactif initial ne comporte qu'une fonction amine, le produit obtenu est un simple disulfure de thiurame α,ω fonctionnalisé par le produit de départ. Dans le cas où le réactif de départ porte une chaîne oligomère, le disulfure de thiurame correspondant est appelé macroiniferter.

Maiti et coll.[12], dans leurs travaux, proposent le schéma réactionnel suivant pour l'obtention de polyiniferter :



La condensation des amines sur le disulfure de carbone est une réaction assez simple et quantitative. Quant au couplage oxydant des dithiocarbamates, les auteurs divisent cette réaction en deux temps. Le premier consiste en une réaction entre les dithiocarbamates et l'iode, avec obtention de faibles masses molaires. Le second temps, en fin de réaction, est caractérisé par une consommation lente d'iode, accompagnée d'une brusque augmentation des masses molaires des polymères synthétisés. Maiti et coll. comparent cette réaction à une réaction de polymérisation par condensation. Dans leur cas, la masse molaire du polyiniferter obtenu est de 12000 g/mol, il a été synthétisé à partir d'une diamine primaire : l'hexaméthylène diamine.

Clouet et coll., dans leurs travaux, préfèrent synthétiser les iniferters à partir d'amines secondaires. Ceci, car les dithiocarbamates obtenus à partir d'amines primaires sont moins stables, ils ont plutôt tendance à se dégrader en solution, en isothiocyanates.

$$-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-R \longrightarrow -N=C=S + H-S-R$$

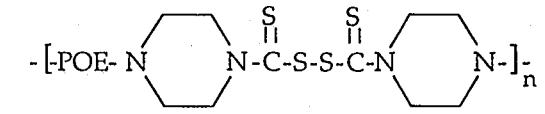
Les premiers polyiniferters synthétisés par Clouet et coll.[8] ont été réalisés à partir de N,N'-diméthyl-1,6-hexanediamine, de pipérazine et de N,N'-diéthyléthylènediamine. Tous contiennent la quantité de soufre attendu et vérifient la totale réaction des fonctions amine sur le disulfure de carbone. Les polyiniferters à base de pipérazine et de N,N'-diéthyléthylènediamine sont insolubles, seul celui à base de N,N'-diméthyl-1,6-hexamediamine est soluble dans le chloroforme et le diméthylformamide. La masse molaire viscosimétrique déterminée pour le seul polyiniferter soluble est, selon les auteurs, faible par rapport à la masse attendue en fonction de la quantité d'iode consommée lors de la réaction. Ils expliquent cette différence par la présence de réaction de cyclisation lors de la formation des liaisons disulfure de thiurame.

Afin d'utiliser les polyiniferters pour la synthèse de copolymères à blocs, Clouet et coll. ont introduit entre les deux fonctions amine, des segments poly(diméthylsiloxane)[13], poly(phosphamide)[8,14], poly(phosphorylamide)[8] et poly(oxyéthylène)[1,2].
Parallèlement et toujours dans le but d'obtenir des copolymères à blocs, ils ont également synthétisé des macroiniferters à base de poly(diméthylsiloxane)s[15], de poly(oxyéthylène)s[1,2], de poly(acrylate d'éthyle)s[16] et de poly(acide acrylique)s[17]. Ces poly- et macro- iniferters, en présence de styrène ou de méthacrylate de méthyle, leur ont permis d'obtenir des copolymères à blocs tels que les copolymères poly(diméthylsiloxane)-poly(styrène), poly(diméthylsiloxane)-poly(méthacrylate de méthyle), ...

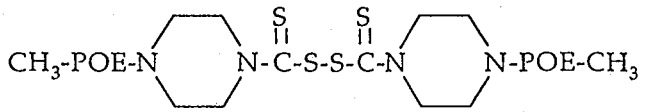
Notre travail consistant en la synthèse de poly- et macro- iniferters à base de poly(oxyéthylène)s, nous reporterons donc ci-contre, les résultats obtenus par Clouet et coll.[1,2] concernant ces iniferters.

Caractéristiques des iniferters obtenus par Clouet et coll.

Polyiniferter



Macroiniferter



		PEG		MPEG	
$\overline{M}$ des dérivés POE (g/mol)		3 400	8 000	2 000	5 000
$\overline{M}$ des iniferters (g/mol)		polyiniferter		macroiniferter	
		(c) 17 600	(c) 16 200	(b) 5 500 noté MI1	(b) 14 000 noté MI2
<n> : nombre de segment POE dans les polyiniferters		4,8	2		
(a) Analyse élémentaire des iniferters	C% détecté	52,37		53,29	53,06
	C% théorique	53,16		53,22	53,59
	H% détecté	8,67		8,89	8,90
	H% théorique	8,77		8,80	8,90
	N% détecté	1,46		1,20	0,67
	N% théorique	1,21		1,31	0,54
	S% détecté	2,78		1,66	1,13
	S% théorique	2,76		3,10	1,24

(a) Les pourcentages théoriques sont déterminés pour une condensation quantitative des fonctions amine sur le disulfure de carbone.

(b) $\overline{M}_w$: déterminée par chromatographie d'exclusion stérique.

(c) $\overline{M}$: calculée à partir de [η] dans $CHCl_3$.

POE : poly(oxyéthylène), PEG : poly(éthylène glycol), MPEG : α-méthyl-poly(éthylène glycol), $\overline{M}$: masse molaire moyenne.

Tableau II.1 : Caractéristiques des polyiniferters et macroiniferters synthétisés par Clouet et coll.[1,2].

Les synthèses des iniferters à base de poly(oxyéthylène)s, décrites dans la littérature, ont été effectuées à partir des polymères aminés correspondants, dans le toluène, en présence de triéthylamine, de disulfure de carbone et d'iode.

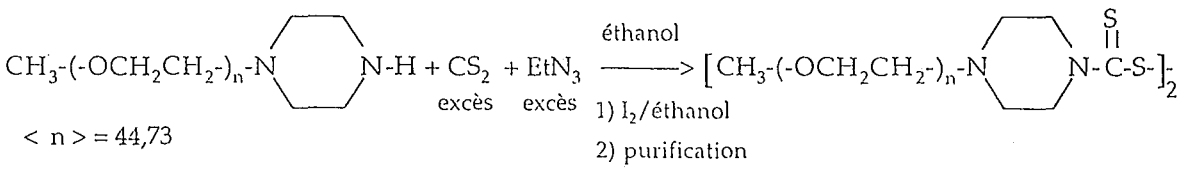
- Pour les macroiniferters : le taux de soufre contenu dans les produits est inférieur à celui attendu ; les auteurs attribuent ce résultat aux composés couplés contenus dans les produits aminés (paragraphe II.3.1). En effet, comme les (N,N'-bis[poly(oxyéthylène)]-pipérazine)s ne réagissent pas avec le disulfure de carbone, les résultats du dosage élémentaire sont obtenus par défaut.

- Dans le cas des polyiniferters : il semble que les masses molaires ne dépassent pas 17000 g/mol, quelle que soit la masse molaire du poly(éthylène glycol) initial. Les masses molaires ayant été déterminées à partir de mesures de viscosité intrinsèque, nous n'avons pas d'indication sur la polymolécularité des systèmes.

Dans notre travail, les poly- et macro- iniferters ont été synthétisés à partir des poly(oxyéthylène)s aminés, en présence de disulfure de carbone, de triéthylamine et d'iode, ainsi que l'indiquent les publications de Clouet et coll.. En revanche, plusieurs essais préliminaires nous ont amenés à utiliser un autre solvant que le toluène, à cause d'une réaction ayant lieu lorsqu'il se trouve en présence d'iode et de triéthylamine. Cette réaction est mise en évidence par la formation d'un sel : l'iodure de triéthylammonium, lorsque ces trois réactifs sont mis en contact. L'emploi du benzène permet d'éviter cette réaction propre au toluène, et peut-être par conséquent, utilisé pour la synthèse des poly- et macro- iniferters. Cependant, lors de nos expériences, des produits identiques ont été obtenus à partir de synthèses effectuées dans le benzène et l'éthanol. Ce dernier a été préféré au benzène d'une part pour des raisons de sécurité, d'autre part, parce que la précipitation du polyiniferter dans ce solvant permet une récupération plus aisée.

II.4.1 - Synthèse et caractérisation du disulfure de bis{N'-[α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]}-thiurame ou macroiniferter

Schéma réactionnel



a) - Synthèse

Dans un premier temps, l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène), la triéthylamine et le disulfure de carbone sont introduits dans l'éthanol absolu, selon les quantités stœchimétriques suivantes : 1 ; 1,5 ; 4. Le disulfure de carbone se trouve en très large excès dans le milieu réactionnel, afin de s'assurer que toutes les groupements amino secondaires puissent se transformer en dithiocarbamates. Après une heure sous agitation, une solution d'iode est ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur caractéristique de l'iode dans l'éthanol persiste. Le produit est ensuite récupéré selon le protocole décrit dans le chapitre IV.

b) - Caractérisation

L'analyse élémentaire du produit obtenu met clairement en évidence un défaut d'azote et de soufre, par rapport aux taux attendus.
Le N,N'-bis[poly(oxyéthylène)]-pipérazine présent dans l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène) (paragraphe II.3.1), l'est également dans le produit récupéré. Sa présence ne permet pas d'atteindre les taux théoriques d'azote et de soufre calculés. Le taux d'azote détecté est de 1,07% au lieu de 1,31%, et celui du soufre s'élève à 1,51% au lieu de 2,99%. Si tous les dithiocarbamates sont couplés deux par deux, le produit récupéré contient 50,5% (en poids) de disulfure de thiurame. Pour un macroiniferter similaire (MI1, tableau II.1), Clouet et coll. obtiennent des pourcentages d'azote et de soufre de 1,2 et 1,66. Ces taux sont assez proches de ceux que l'on détecte à partir de notre produit.

L'obtention du macroiniferter, c'est-à-dire du couplage des dithiocarbamates lors de cette étape de synthèse, est mise en évidence par *chromatographie d'exclusion stérique* en milieu THF. Sur la figure II.2, l'élution du produit de synthèse s'effectue pour des volumes inférieurs à ceux du polymère de départ : l'α-méthyl-poly(éthylène glycol). Selon l'étalonnage (chapitre IV, paragraphe II.1.2), les masses molaires moyennes en poids déterminées sont : 2070 g/mol pour l'α-méthyl-poly(éthylène glycol), et 4300 g/mol pour le produit de synthèse. Les indices de polymolécularité calculés sont respectivement 1,16 et 1,27.
Dans ce cas, contrairement au composé étudié dans le paragraphe II.3.1, tout le produit de synthèse semble être élué. Les aires des chromatogrammes (1) et (2) sont similaires. Le pic du chromatogramme (2), correspondant à des composés ayant une masse molaire moyenne de 4300 g/mol, est alors caractéristique du

macroiniferter mais aussi du N,N'-bis[poly(oxyéthylène)]-pipérazine, produit secondaire dans l'étape d'amination. Sur ce pic, on aperçoit un léger épaulement correspondant à des masses molaires comprises entre 2900 et 2000 g/mol. Ceci ne peut être dû qu'à la présence de chaînes poly(oxyéthylène) non couplées entre elles. Ces chaînes résiduelles dans le produit de synthèse provoquent un élargissement du pic et donc, une augmentation de la polymolécularité par rapport à l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) de départ.

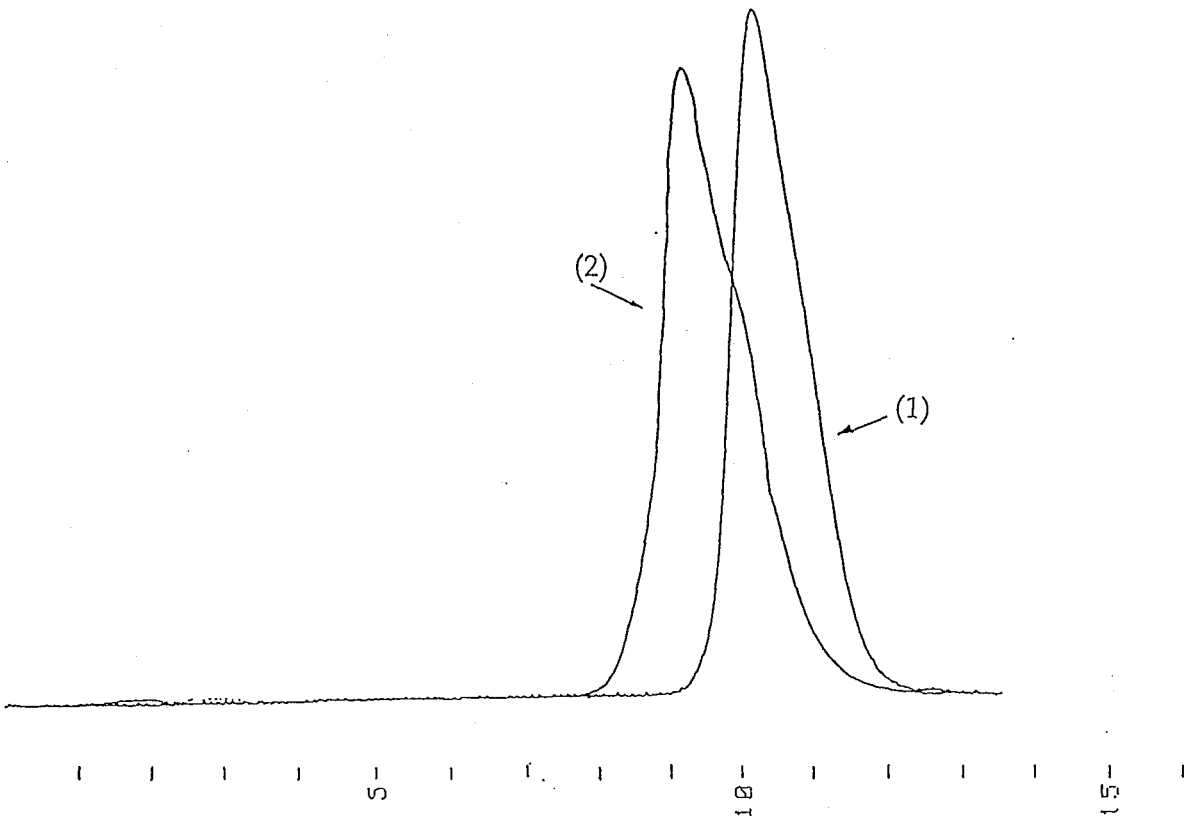
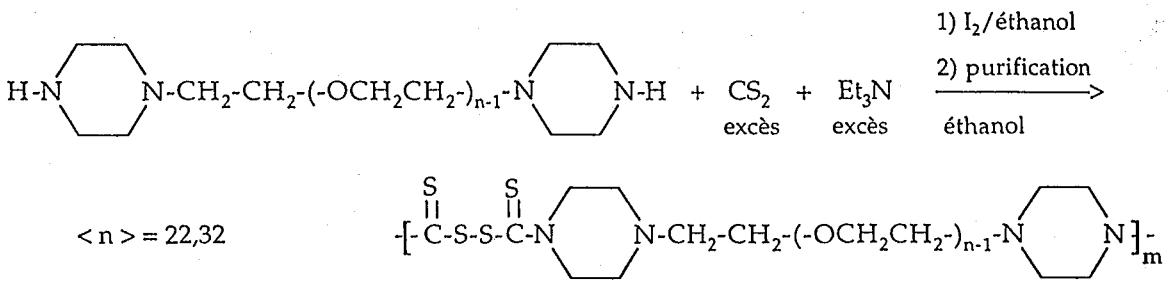


Figure II.2 : Chromatogrammes effectués en milieu THF par SEC, du macroiniferter (2) et de l'α-méthyl-poly(oxyéthylène) ($\overline{M}_n$ = 2000 g/mol) (1).

II.4.2 - Synthèse et caractérisation du poly{disulfure de 1,1'-[α-(2-(4-pipérazinyl)-éthyl),ω-(4'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]-thiurame} ou polyiniferter

Schéma réactionnel



a) - Synthèse

Cette synthèse a été réalisée dans l'éthanol absolu, selon le schéma réactionnel noté ci-dessus. Le poly(oxyéthylène) aminé, possédant deux fonctions amine de part et d'autre de la chaîne macromoléculaire, les quantités stœchiométriques des autres réactifs ont été doublées par rapport à celles utilisées dans la synthèse du macroiniferter. Excepté cette modification, le déroulement de la synthèse du polyiniferter est similaire à celui du macroiniferter.

En fin de réaction, le polyiniferter précipite ; la masse molaire atteinte par l'accumulation de segments poly(oxyéthylène) est trop importante pour permettre sa solubilisation dans l'éthanol absolu.
On obtient alors un solide caoutchouteux que l'on prélève du milieu réactionnel. Ce solide est ensuite lavé selon le protocole décrit dans le chapitre IV.

b) - Caractérisation

Lors de l'étude des résultats de *l'analyse élémentaire*, on note que, comme le réactif de départ : le poly(oxyéthylène) aminé (paragraphe II.3.2), le polyiniferter synthétisé présente un taux d'azote inférieur au taux théorique calculé. Dans les deux cas, l'analyse détecte environ 85% de l'azote que ces produits devraient contenir.
Ce défaut est certainement dû, comme nous l'avons montré pour le macroiniferter, à la présence de composés où la pipérazine est reliée à deux segments poly(oxyéthylène). Ces produits de couplage diminuent le taux d'azote dans les produits obtenus, ainsi que le nombre de fonctions amine susceptibles de

se condenser sur le disulfure de carbone lors de la dithiocarbamylation. Ce résultat laisse prévoir un taux de soufre dans le polyiniferter, inférieur à celui attendu. En effet, lors du dosage du soufre, le taux détecté n'atteint pas le taux théorique calculé. Le polyiniferter ne contient que 85% du soufre qu'il devrait posséder, comme il ne contient que 85% de la quantité d'azote théorique. On peut alors supposer que toutes les fonctions amine libres ont réagi sur le disulfure de carbone, lors de la réaction de dithiocarbamylation.

Outre l'analyse élémentaire du produit obtenu, *les chromatographies sur couche mince (CCM)* ou *d'exclusion stérique (SEC)* peuvent être utilisées comme méthode de caractérisation.

- *Par CCM*, sur plaque d'alumine, on distingue le poly(oxyéthylène) diaminé du polyiniferter. En effet, en utilisant l'éthanol absolu comme éluant : l'α-(2-(N-pipérazinyl)-éthyl),ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène) ne migre pas, tandis que le polyiniferter migre jusqu'au front du solvant. Ces différences de migration montre bien qu'une réaction a eu lieu.

- Les modifications effectuées sur les chaînes macromoléculaires sont aussi visibles *par SEC*. En effet, alors que le dérivé poly(oxyéthylène) diaminé s'adsorbe sur le garnissage du système chromatographique, le polyiniferter s'élue.

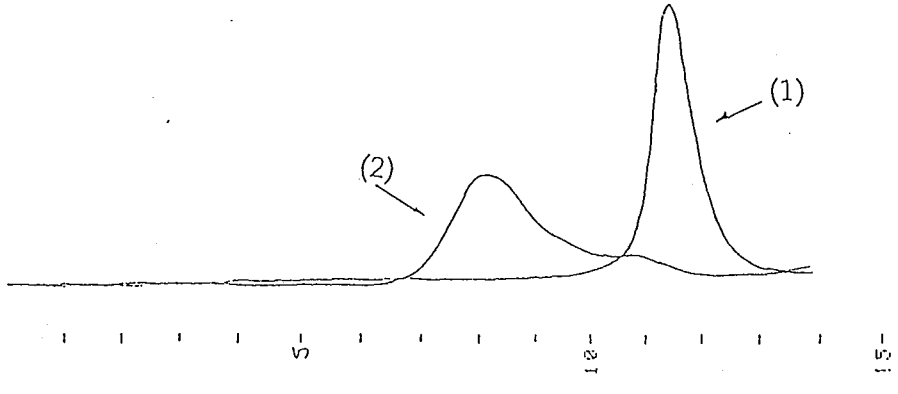


Figure II.3 : Chromatogrammes effectués en milieu THF par SEC, du polyiniferter (2) et du poly(éthylène glycol) initial ($\overline{M}$ = 1000 g/mol) (1).

La superposition des chromatogrammes de la figure II.3 met en évidence la masse molaire plus élevée ainsi que l'importante polymolécularité du polyiniferter par rapport au poly(éthylène glycol).
D'après le tracé (2), on note la présence de quelques segments poly(oxyéthylène) ayant les mêmes volumes d'élution (entre 10,25 ml et 11,75 ml) que le poly(éthylène glycol) initial. Cependant, les masses molaires moyennes du polyiniferter ont été déterminées en ne prenant en compte que les molécules s'éluant à des volumes inférieurs à 10,25 ml. Selon l'étalonnage (chapitre IV, paragraphe II.1.2), la masse molaire moyenne en poids et l'indice de polymolécularité s'élèvent respectivement à 23000 g/mol et à 2,54. L'intensité maximale du chromatogramme (2) est obtenu pour un volume d'élution de 8,19 ml. Ce volume correspond à l'élution de macromolécules à base de poly(oxyéthylène) de masse molaire équivalente à 12300 g/mol.
Si la structure du polyiniferter est conforme à celle schématisée en début de paragraphe, les masses moyennes en poids ($\overline{M}_w$) et en nombre ($\overline{M}_n$) permettent de déterminer les valeurs possibles du coefficient m. Pour une masse molaire moyenne comprise entre ($\overline{M}_w$) et ($\overline{M}_n$), le nombre m de segments dans le polyiniferter varie entre 7 et 17. En tenant compte de l'allure du chromatogramme, nous constatons cependant qu'il y a une proportion maximale de composé pour laquelle m est compris entre 9 et 10.

Tous ces calculs font abstraction de possibles réactions de cyclisation lors de la synthèse du polyiniferter, la concentration du milieu réactionnel et la longueur des segments POE nous permettant d'éliminer la possibilité de formation de cycle.

II.4.3 - Stabilité thermique à l'état solide des macro- et poly- iniferters synthétisés

Après avoir mis en évidence, par chromatographie d'exclusion stérique, la formation de liaisons disulfure de thiurame entre chaînes poly(oxyéthylène) ; nous avons testé leur stabilité thermique.
Ce test a été réalisé en phase solide, par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par thermogravimétrie (TGA).

- Par DSC, lorsqu'un échantillon de macroiniferter est chauffé entre 10 et 220°C, on obtient le thermogramme présenté figure II.4. Sur ce graphe, deux

transformations endothermiques du matériau sont visibles. La première, entre 40°C et 60°C, correspond à la fusion du macroiniferter. Quant à la deuxième, elle est attribuée à la dégradation des fonctions disulfure de thiurame. Cette dégradation débute lentement dès 120°C, s'accentue vers 130°C, puis s'arrête vers 210°C. Dans le cas du polyiniferter (figure II.5), elle débute et finit également à 120°C et 210°C, mais elle s'accentue vers 160°C.

L'allure des pics est légèrement différente selon l'iniferter étudié ; cependant, les températures de début et de fin de dégradation restent identiques. Les variations d'enthalpies déterminées au cours de ce phénomène sont : ΔH_1 = -26,45 J/g pour le macroiniferter et ΔH_2 = -72,34 J/g pour le polyiniferter.
Compte tenu des analyses élémentaires des composés, le polyiniferter possède par gramme plus de groupes disulfure de carbone que le macroiniferter. Il est donc logique que ΔH_2 soit supérieure en valeur absolue à ΔH_1.

- Par TGA, la dégradation ou plutôt la disparition des fonctions disulfure de thiurame a également été mise en évidence. En effet, lorsque l'on suit l'évolution de la masse d'un échantillon de polyiniferter en fonction de températures croissantes, on note qu'elle diminue lentement à partir de 120°C, plus brusquement vers 160°C, et cesse d'évoluer à partir de 195°C.
Les thermogrammes effectués sur les dérivés poly(oxyéthylène) issus des étapes de synthèse précédentes, ne présentent aucun phénomène particulier entre 120 et 210°C. Ainsi, la transformation endothermique des macro- et poly- iniferters ayant lieu dans cet intervalle de température ne peut être attribuée qu'à la dégradation des fonctions disulfure de thiurame, et à l'élimination du disulfure de carbone des composés.

Clouet et coll. ont également noté ce comportement, dans le cas des polyiniferters à base de poly(phosphonamide)s[8] (PPA) ou de poly(diméthylsiloxane)s[13] (PDMS). Dans leurs conditions de travail et pour une vitesse de chauffe de 10°C/min, la dégradation des fonctions disulfure de thiurame du polyiniferter à base de PPA a lieu entre 140 et 180°C. Quant à celle du polyiniferter à base de PDMS, elle se produit entre 160°C et 210°C, pour une vitesse de chauffe des échantillons de 20°C/min.

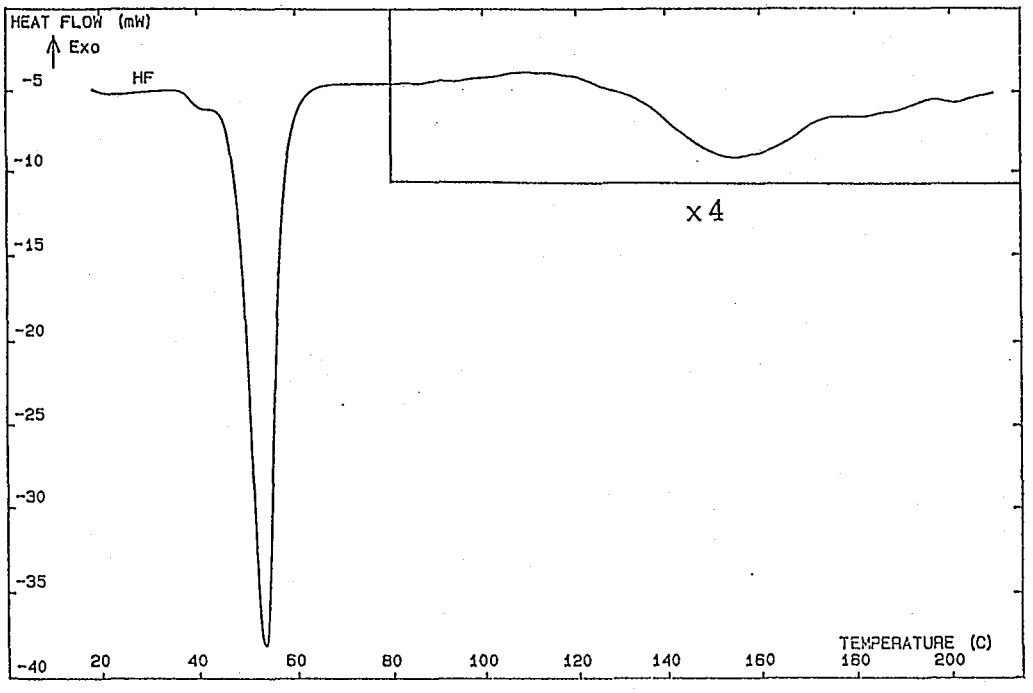


Figure II.4 : Thermogramme DSC du macroiniferter, effectué sous atmosphère d'hélium, pour une vitesse de chauffe de 10°C/min.

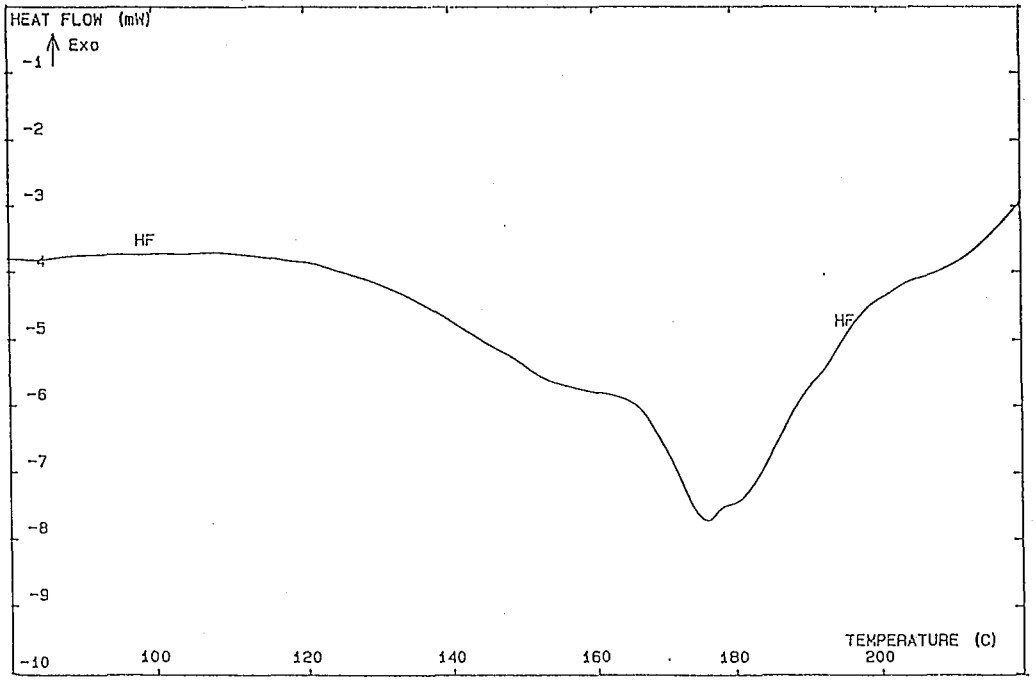


Figure II.5 : Thermogramme DSC du polyiniferter, effectué sous atmosphère d'hélium, pour une vitesse de chauffe de 10°C/min.

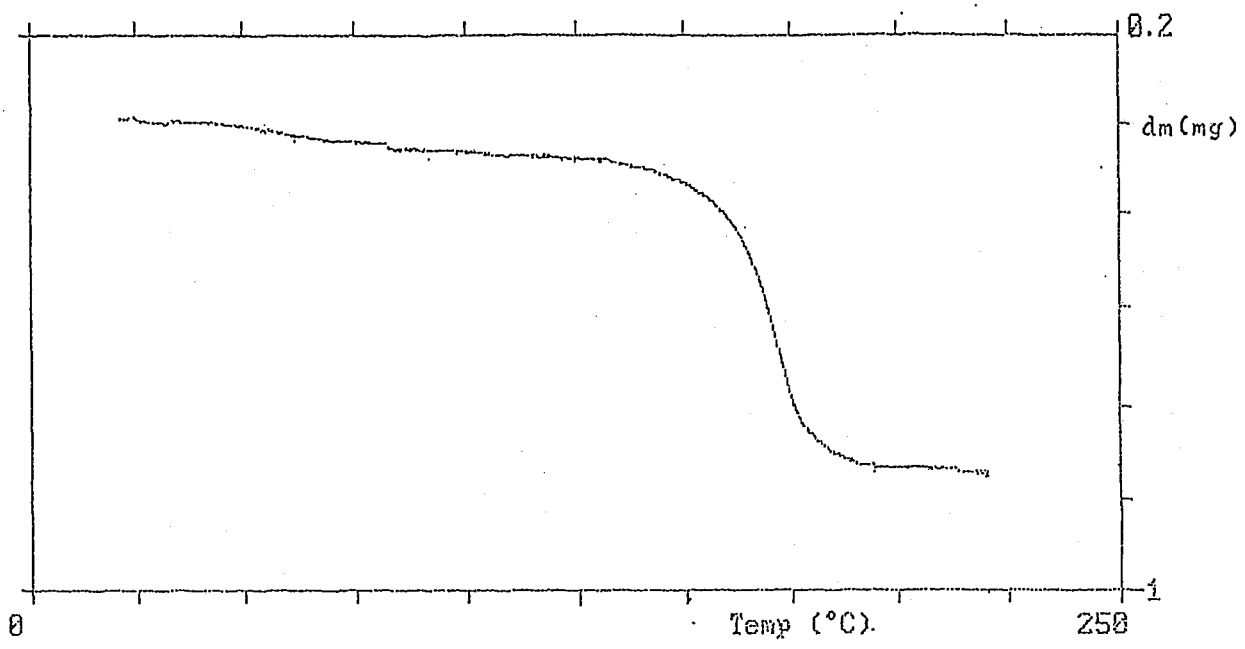
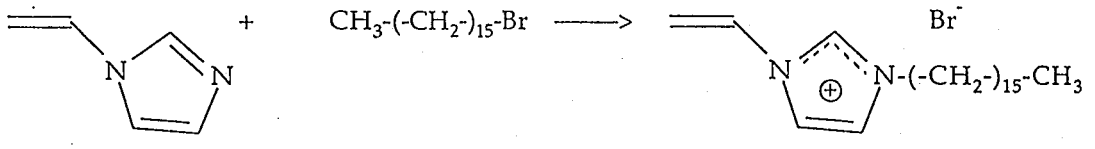


Figure II.6 : Evolution de la perte de masse (dm) du polyiniferter en fonction de la température ; thermogramme TGA effectué sous atmosphère d'argon, pour une vitesse de chauffe de 5°C/min.

III - SYNTHESE ET CARACTERISATION DU BROMURE DE 3-HEXADECYL-1-VINYLIMIDAZOL-3-IUM

Le bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium s'obtient par quaternisation du 1-vinylimidazole à l'aide de bromure d'hexadécyle, selon le schéma ci-dessous :



De précédents travaux, réalisés au laboratoire[18,19] ont permis d'optimiser cette réaction.
En résumé, il s'avère que le rendement de la quaternisation augmente avec la polarité du solvant utilisé, ainsi qu'avec la durée et la température de réaction. Cependant, afin d'éviter tout risque de polymérisation des fonctions vinylique, la réaction ne doit pas être menée au-delà de 2 jours, ni être effectuée à une température supérieure à 40°C. Le mode opératoire établi précédemment a été repris pour ce travail et détaillé dans le chapitre IV.

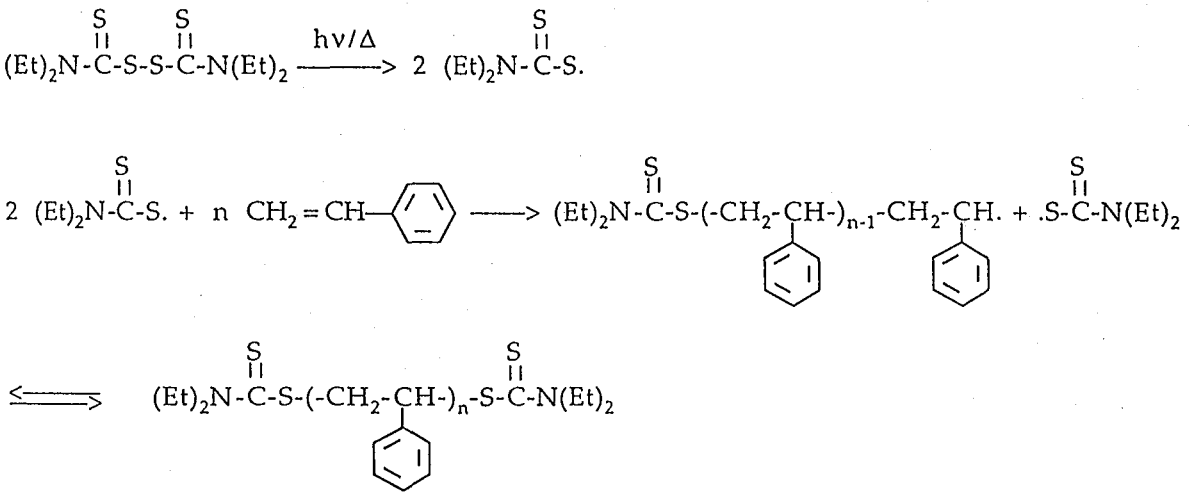
En fin de réaction, le bromure est purifié par double recristallisation dans l'acétonitrile ; et la pureté du produit obtenu est contrôlée par spectroscopie RMN ^{1}H.

IV - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES A BLOCS POE ET P(VIC16Br)

IV.1 - INTRODUCTION

Les copolymères à base de séquences poly(oxyéthylène) (POE) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) (P(VIC16Br)) ont été obtenus par polymérisation du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium, à l'aide des macro- et poly- iniferters décrits dans le paragraphe II.

Le mécanisme de polymérisation des monomères vinyliques à l'aide d'iniferters a été défini par Otsu et coll.. Il a été établi, entre autres, à partir de la polymérisation du styrène, en présence de disulfure de tétraéthylthiurame, sous irradiation UV[20,21]. Le mécanisme radicalaire préconisé est schématisé ci-dessous.



En résumé, ce mécanisme consiste en l'insertion du monomère entre les atomes de soufre des liaisons disulfure.
Otsu et coll. ont effectué diverses polymérisations du styrène, soit sous irradiation UV à 30°C[21], soit à 60°C à l'abri de toute lumière[22], pour corroborer ce mécanisme. Dans leurs conditions de travail, il s'avère que chaque poly(styrène) synthétisé possède deux groupes $(Et)_2NCSS$, issus de l'iniferter, de part et d'autre de la chaîne macromoléculaire.

Benista et Staudner[23,24] soutiennent également ce mécanisme à partir d'études cinétiques menées sur la polymérisation en masse du styrène à l'aide du disulfure de tétraméthylthiurame. Ils ont plus particulièrement étudié l'évolution des vitesses de polymérisation du styrène, en fonction de la concentration en iniferter, et à différentes températures : 80°C, 95°C, 115°C et 130°C.
Dans un premier temps, pour de faibles concentrations en iniferter, la réaction suit l'évolution d'une polymérisation radicalaire classique. La vitesse de polymérisation est proportionnelle à la concentration en iniferter à l'ordre 1/2.

Puis, à partir d'une concentration limite en disulfure de tétraméthylthiurame, l'ordre par rapport à la concentration en iniferter tend vers zéro. La vitesse de polymérisation devient indépendante de la concentration en iniferter.

Les auteurs, de par l'allure des courbes cinétiques obtenues, assimilent ce type de réaction à une polymérisation retardée. Ils expliquent ce retard, en attribuant plusieurs fonctions aux radicaux diméthyldithiocarbamate. Lorsqu'ils sont assez nombreux, les radicaux diméthyldithiocarbamate, non seulement amorcent les chaînes de propagation, mais participent aux terminaisons. La concentration à partir de laquelle le disulfure de tétraméthylthiurame joue ces deux rôles, varie selon la température de polymérisation. Elle diminue lorsque la température de réaction augmente. A 80°C, elle est égale à $8{,}38.10^{-3}$ mol d'iniferter par litre de styrène.

En polymérisation radicalaire classique[25], les masses molaires des polymères sont généralement proportionnelles au rapport $[M]/[I]^{0,5}$, où [M] et [I] sont respectivement les concentrations en monomère et en amorceur. Dans le type de polymérisation étudiée, on associe [I] à la concentration en iniferter.

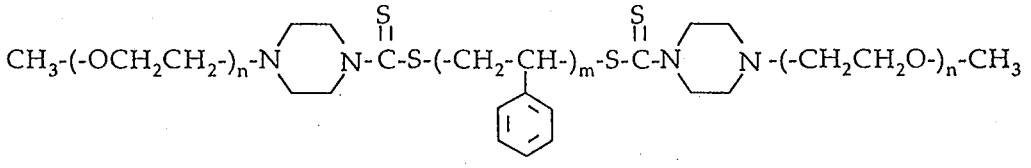
Donc, selon Staudner et Beniska, lorsque ce rapport est inférieur à 95 $(mol/l)^{0,5}$, on obtient des poly(styrène)s α,ω fonctionnalisés par des groupes diméthydithiocarbamate issus du disulfure de tétraméthylthiurame.
Après leurs travaux concernant la cinétique de polymérisation du styrène à l'aide du disulfure de tétraméthylthiurame, Staudner et Beniska[24] ont examiné l'influence de la concentration initiale en iniferter sur la masse molaire des polymères obtenus. Diverses polymérisations ont été effectuées, tout en conservant un rapport $[M]/[I]^{0,5}$ inférieur à 95. Ces auteurs montrent, comme Otsu et coll.[22], que lorsque la concentration en iniferter augmente, la masse molaire des polymères récupérés diminue.

Outre ce phénomène, les polymérisations menées à l'aide d'iniferters ont d'autres caractéristiques particulières. En effet, Otsu et coll.[21], à partir de la polymérisation photochimique du styrène à l'aide du disulfure de tétraéthylthiurame, ont mis en évidence l'augmentation de la masse molaire des polymères avec le temps de réaction et avec le taux de conversion du monomère.

Suite aux expériences menées par Otsu et coll., diverses études ont été effectuées sur ce type de polymérisation à l'aide de différents iniferters, en présence de styrène ou de méthacrylate de méthyle. Assez peu de communications relatent la polymérisation d'autres monomères vinyliques par ce procédé.

Dans cette lignée, Clouet et coll. ont étudié la polymérisation thermique du styrène en présence de macroiniferters et de polyiniferters à base de poly(oxyéthylène)s[1,2]. Les caractéristiques des iniferters utilisés sont répertoriés dans le tableau II.1 du paragraphe II.4.

- Les copolymères synthétisés à partir des macroiniferters et du styrène sont d'après leurs études, de parfaits triblocs. Les copolymères sont composés d'un segment poly(styrène) encadré par deux segments poly(oxyéthylène) comme le décrit le schéma ci-dessous :



Pour chacun des deux macroiniferters utilisés (MI1 et MI2 tableau II.1), les auteurs ont réalisé des polymérisations en masse, à diverses concentrations en iniferters. Quel que soit le macroiniferter, on remarque, d'après leurs résultats, que lorsque la concentration en iniferter augmente, la masse molaire des copolymères synthétisés diminue. Concrètement, cette diminution se traduit par une baisse de la longueur du bloc poly(styrène) et une augmentation de la teneur en motifs oxyéthylène dans les copolymères.

- En ce qui concerne les copolymères obtenus à l'aide de polyiniferters, il est nécessaire, afin de déterminer leur structure, qu'il ne subsiste aucune liaison disulfure. Ces fonctions disparaissent : soit parce qu'elles ont engendré la polymérisation du monomère, soit parce qu'elles se sont dégradées en provoquant la séparation des blocs poly(oxyéthylène). Pour étudier la structure des copolymères, on mène préférentiellement les polymérisations durant une période supérieure à celle nécessaire pour dégrader toutes les fonctions disulfure de thiurame du polyiniferter initial. Clouet et coll. ont déterminé cette période à partir de polyiniferters à base de 13 et 26 segments poly(diméthylsiloxane) (PDMS)[13]. Ces polyiniferters ont été placés dans le toluène, à 90°C, entre zéro et vingt quatre heures. A différents temps de "réaction", les mesures de viscosités intrinsèques des produits résultant de cette opération ont été effectuées. Lorsque le polyiniferter est seul en solution dans le toluène, la viscosité intrinsèque chute jusqu'à celle du poly(diméthylsiloxane) initial, en quasiment 24 heures. En

revanche, si le polyiniferter est en présence d'une source de radicaux libres telle que l'AIBN, cette chute est beaucoup plus rapide. Selon cette étude, on retrouve, après dégradation des liaisons disulfure de thiurame du polyiniferter, la viscosité intrinsèque des segments PDMS initiaux.

L'évolution des radicaux dithiocarbamate, après rupture de la liaison disulfure, est assez floue. Si la rupture a lieu en provoquant une élimination du disulfure de carbone, on obtient dans le milieu des radicaux amine.

Ils ne semblent pas se combiner entre eux, ni avec un radical dithiocarbamate, auquel cas, Clouet et coll. n'obtiendrait pas après dégradation des polyiniferters, les viscosités intrinsèques des segments PDMS initiaux.

Et ils ne semblent, selon une étude menée par Bevington et coll.[26], ni amorcer, ni terminer les chaînes de propagation.

Ainsi, Clouet et coll., en vue de mieux caractériser la structure des copolymères, ont mené les polymérisations associant styrène et polyiniferters à base de poly(oxyéthylène)s dans le toluène, entre 72 et 100 heures. Dans ces conditions, lorsque la concentration initiale en polyiniferter augmente, les copolymères, à masses molaires moyennes quasiment égales, comptent plus de blocs.
Ces auteurs ont également remarqué l'augmentation de la masse molaire des copolymères avec le temps de réaction et avec le taux de conversion du monomère. D'après ce comportement, dans la littérature, on suppose qu'il se produit au cours de la réaction, un équilibre réversible entre la terminaison et la croissance des chaînes de propagation.

Les polymérisations décrites par Clouet et coll. ont été réalisées soit en masse, soit dans le toluène lorsque la viscosité des milieux réactionnels était trop importante. Notre monomère étant un solide à température ambiante, nous avons préféré réaliser toutes les synthèses en présence de benzène. Outre le fait que le benzène est un meilleur solvant que le toluène pour la réalisation de polymérisation radicalaire, le choix de ce solvant a été guidé par de précédents travaux effectués au laboratoire[18,19].
En effet, le benzène permet d'obtenir en présence d'AIBN et de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium, des polymères de très haute masse, avec un rendement avoisinant 100%. Etant un solvant très favorable à la polymérisation du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium, le benzène a été utilisé pour

la synthèse des copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium).
L'étude précédemment rapportée suggère également de travailler, à partir de concentrations en monomère au moins égales à 1,2 mol/l. C'est pourquoi toutes nos polymérisations ont été menées dans des solutions dont les concentrations en bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium sont supérieures à cette valeur, sans toutefois dépasser 2,5 mol/l. Au-delà de 2,5 mol/l de monomère, le milieu réactionnel est trop visqueux pour envisager la réalisation de polymérisations dans nos conditions de travail.

Avant chaque réaction, l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel est désorbé par la technique de dégazage décrite dans le chapitre IV, puis le mélange iniferter-monomère-benzène est placé sous atmosphère inerte d'argon.

La polymérisation est menée dans un bain d'huile thermostaté à 80°C, à l'abri de la lumière. L'absence de lumière permet de limiter la réaction à une polymérisation thermique. Au cours de la réaction, la viscosité du milieu réactionnel augmente jusqu'à ce que les systèmes prennent quasiment tous en masse. En fin de réaction, le produit est récupéré par précipitation dans l'éther diéthylique, puis lavé dans l'acétonitrile à 60°C. Le bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium restant ainsi que les dérivés poly(oxyéthylène) n'ayant pas engendré de polymérisation sont solubles dans ce milieu, contrairement au polymère qui peut être récupéré par filtration.

IV.2 - COPOLYMERES A BLOCS OBTENUS A L'AIDE DU MACROINIFERTER

Ces copolymères ont été obtenus dans le benzène, par action du macroiniferter à base de poly(oxyéthylène) sur le bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium. Diverses polymérisations ont été effectuées en faisant varier à chaque expérience un paramètre tel que : la concentration en monomère ou le temps de réaction. Ceci nous a permis d'obtenir différents copolymères et de définir l'influence de chaque paramètre dans ce type de synthèse.

Les copolymères synthétisés sont caractérisés par leur viscosité intrinsèque dans le chloroforme et par des données extraites de leur spectre RMN ^{1}H. Les spectres

RMN ^1H, de par les intégrations des pics relatifs aux fonctions (OCH_2CH_2) du poly(oxyéthylène) et CH_3 du poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) ont permis de déterminer les teneurs en motifs oxyéthylène ainsi que des masses molaires. N'ayant pu définir la structure exacte des polymères, les masses molaires ont été calculées pour les deux structures de copolymères possibles : AB et ABA.
La structure AB correspond à un copolymère dibloc, tandis que la structure ABA correspond à un copolymère tribloc, avec :

A = poly(oxyéthylène) ou POE
B = poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) ou P(VIC16Br)

En dosant le soufre dans les copolymères, ou plutôt le nombre de fonctions C=S par spectroscopie UV, et en connaissant la masse molaire du composé, il serait possible de déterminer la structure. Or, nous n'avons pu ni accéder à la masse molaire des copolymères (paragraphe IV.5), ni chiffrer le nombre de fonctions C=S (paragraphe IV.6).

D'après les résultats de Staudner et Beniska[23,24] cités en début de paragraphe, l'iniferter amorce et termine les chaînes de propagation lorsque la composition du système est inférieure à une certaine valeur du rapport $[M]/[I]^{0,5}$. A 80°C, pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle à l'aide du disulfure de tétraméthylthiurame, cette valeur est de 145 $(mol/l)^{0,5}$; dans le cas du styrène, ce rapport équivaut à 95 $(mol/l)^{0,5}$.
Ces données ont été déterminées à partir d'expériences cinétiques, c'est-à-dire lorsque la polymérisation est stoppée pour un taux conversion des monomères généralement compris entre 5 et 10%.

Clouet et coll.[1,2], quant à eux, ont stoppé leur réaction de polymérisation après avoir obtenu entre 20 et 57% de rendement. Dans leur cas, les systèmes réactionnels initiaux ont tous des rapports $[M]/[I]^{0,5}$ compris entre 110 et 24 $(mol/l)^{0,5}$; [M] et [I] étant les concentrations en styrène et en macroiniferters MI1 et MI2, présentes en début de réaction. Après 48 à 60 heures de réaction, les copolymères obtenus sont décrits comme de parfaits triblocs. Les segments poly(styrène) sont α,ω fonctionnalisés par les groupes dithiocarbamate à base de poly(oxyéthylène)s, issus des macroiniferters.

A partir de ces résultats, nous avons choisi de travailler sur des systèmes dont le rapport $[M]/[I]^{0,5}$ est inférieur à 50 $(mol/l)^{0,5}$, afin d'obtenir des copolymères triblocs. Evidemment, la valeur limite du rapport au-dessus de laquelle l'iniferter ne remplit pas ses deux fonctions peut varier selon :

- le monomère polymérisé,
- la terminaison des chaînes de propagation à base de poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium),
- l'influence du solvant sur la structure du polymère, ...

Malgré toutes ces suppositions, nous avons tenté de caractériser le mieux possible les copolymères synthétisés.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en macroiniferter sur la composition du copolymère récupéré.
Les différentes synthèses ont été effectuées dans 7 ml de benzène, pendant 96 heures, pour des concentrations en macroiniferter variant de 0,76 g/dl à 12,49 g/dl. La concentration en bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium a été fixée à 1,5 mol/l. Toutes les caractéristiques des copolymères synthétisés dans ces conditions sont regroupées dans le tableau II.2.

- Malgré un temps de polymérisation relativement long (96 heures), on note parmi les données du tableau II.2, un rendement tout juste compris entre 20 et 30%. Ce rendement est très faible comparé à celui donné par Damas[18,19], pour la polymérisation du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium à l'aide d'AIBN.
Cette différence de rendement entre une polymérisation menée à l'aide d'un iniferter et une polymérisation amorcée par l'AIBN a été mise en évidence dès 1956, par Otsu et coll.[27,28]. On ne peut malheureusement pas chiffrer cette différence, car d'après leurs résultats, elle varie selon l'iniferter utilisé et le monomère polymérisé. Clouet et coll.[29] ont également souligné dans leurs travaux, l'obtention de rendement moins important dans le cas où la polymérisation est réalisée à l'aide d'iniferters.

Nom des copolymères	(a) C (MI) (g/l)	(b) $[M]/[MI]^{0,5}$ $(mol/l)^{0,5}$	Rendement (%)	(c) [η] (ml/g)	(d) % en motifs (OCH_2CH_2)	(d) Masse molaire (copolymère tribloc)	(d) Masse molaire (copolymère dibloc)
M31	7,57	50,23	30,6	128,81	2,78	1 254 325	627 163
M29	15,13	35,53	31,7	97,47	4,36	787 849	393 925
M27	25,14	27,56	34,5	93,29	5,71	524 231	297 116
M33	34,94	23,38	34,0	71,00	7,11	471 021	235 511
M23	50,00	19,54	22,7	59,30	8,50	388 830	194 415
M24	74,90	15,97	27,1	52,83	11,62	276 072	138 036
M25	99,88	13,83	27,2	48,89	12,92	245 084	122 542
M26	124,93	12,36	20,5	48,47	14,16	220 950	110 475

(a) C(MI) : concentration initiale en macroiniferter en g/l.

(b) [MI] : concentration effective initiale en macroiniferter en (mol/l), calculée à partir de (a)C (MI) et de la masse molaire théorique du macroiniferter (4286,56 g/mol), en tenant compte que seulement 50,5 % du produit est réellement du macroiniferter.

[M] : concentration initiale en bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (1,5 mol/l).

(c) [η] : viscosité intrinsèque déterminée dans $CHCl_3$ à 25°C.

(d) Grandeurs calculées à partir des spectres RMN ^1H des copolymères (paragraphe IV.4).

Tableau II.2 : Caractéristiques des copolymères synthétisés à partir du macroiniferter, dans 7 ml de benzène, en présence de 1,5 mol/l de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium, pendant 96 heures à 80°C.

- Les autres caractéristiques des copolymères regroupés dans le tableau II.2 sont analysées à partir des figures II.7, II.8 et II.9. Ces figures expriment la variation de la viscosité intrinsèque, de la teneur en motifs oxyéthylène et des masses molaires de chaque copolymère en fonction du rapport $[M]/[I]^{0,5}$.
Dans cette série de copolymères, la diminution du rapport $[M]/[I]^{0,5}$ est exclusivement due à une augmentation de la concentration en macroiniferter. On remarque, ainsi, que la teneur en motifs oxyéthylène augmente avec la concentration initiale en macroiniferter (figure II.8), contrairement aux masses molaires (figure II.9) et à la viscosité intrinsèque (figure II.7). Lorsque la concentration en macroiniferter augmente, on obtient des copolymères dont la longueur du segment poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) diminue et dont évidemment, la teneur en motifs oxyéthylène croît.
D'après l'étude viscosimétrique en milieu chloroforme (chapitre III, paragraphe II), l'évolution de la viscosité intrinsèque de ces copolymères ne semble être sensible qu'à leur taille et non à leur comportement en solution. Le coefficient d'Huggins (k_1), généralement caractéristique de la conformation des chaînes macromoléculaires en solution, n'évolue pas de manière significative. Quelle que soit la proportion de motifs oxyéthylène et la taille des copolymères étudiés, il semble que, selon le coefficient k_1, les macromolécules adoptent la même conformation.

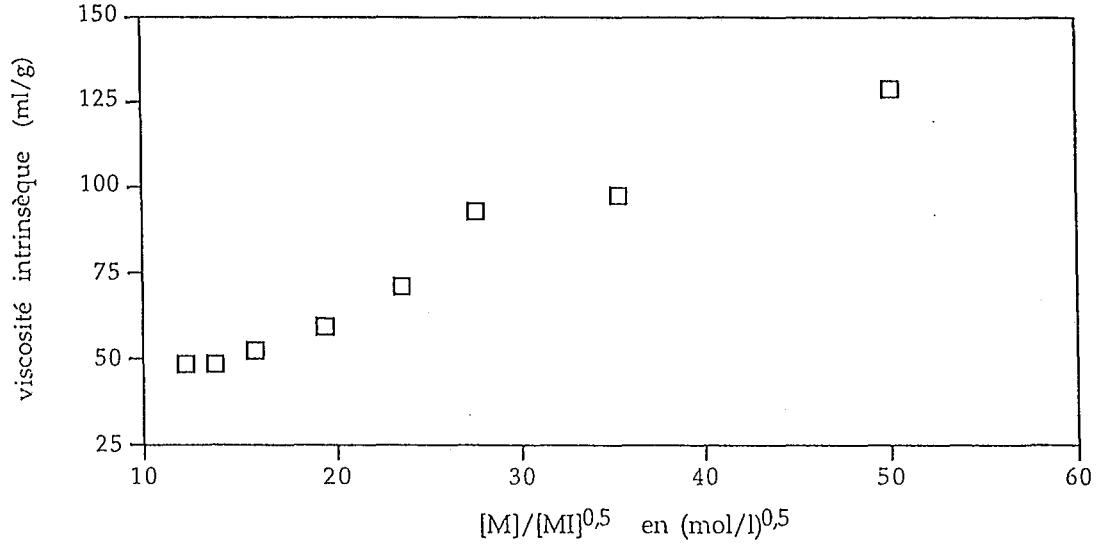


Figure II.7 : Evolution de la viscosité intrinsèque, dans $CHCl_3$, des copolymères du tableau II.2, en fonction du rapport $[M]/[MI]^{0,5}$.

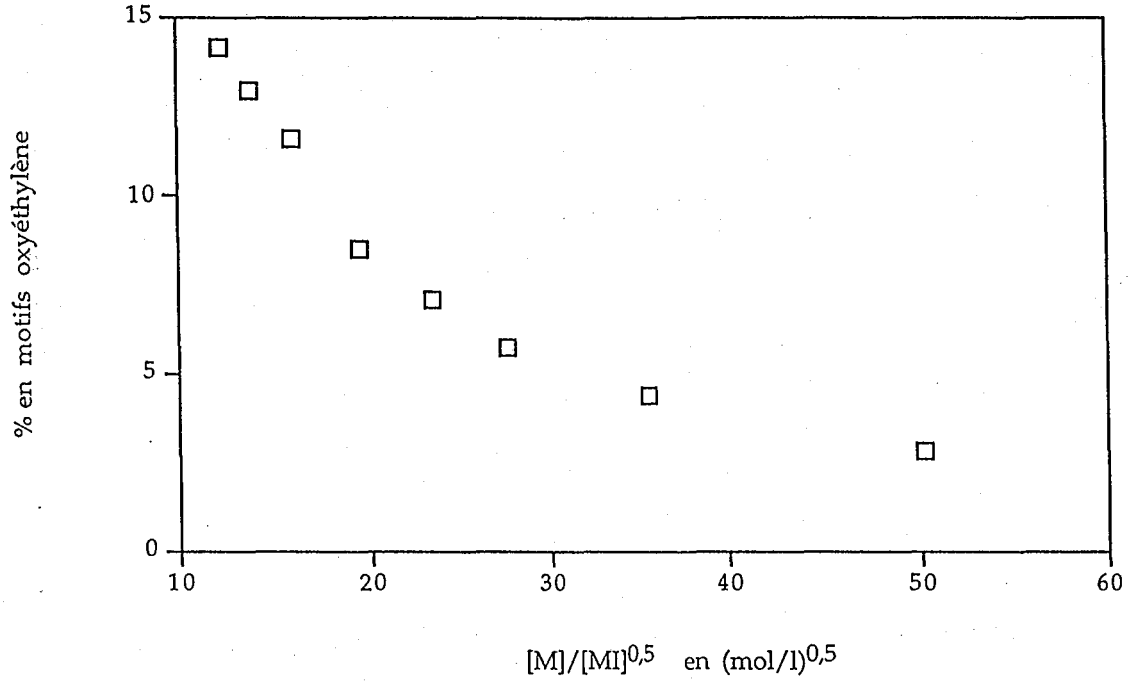


Figure II.8 : Evolution de la teneur en motifs oxyéthylène des copolymères du tableau II.2, en fonction du rapport $[M]/[MI]^{0,5}$.

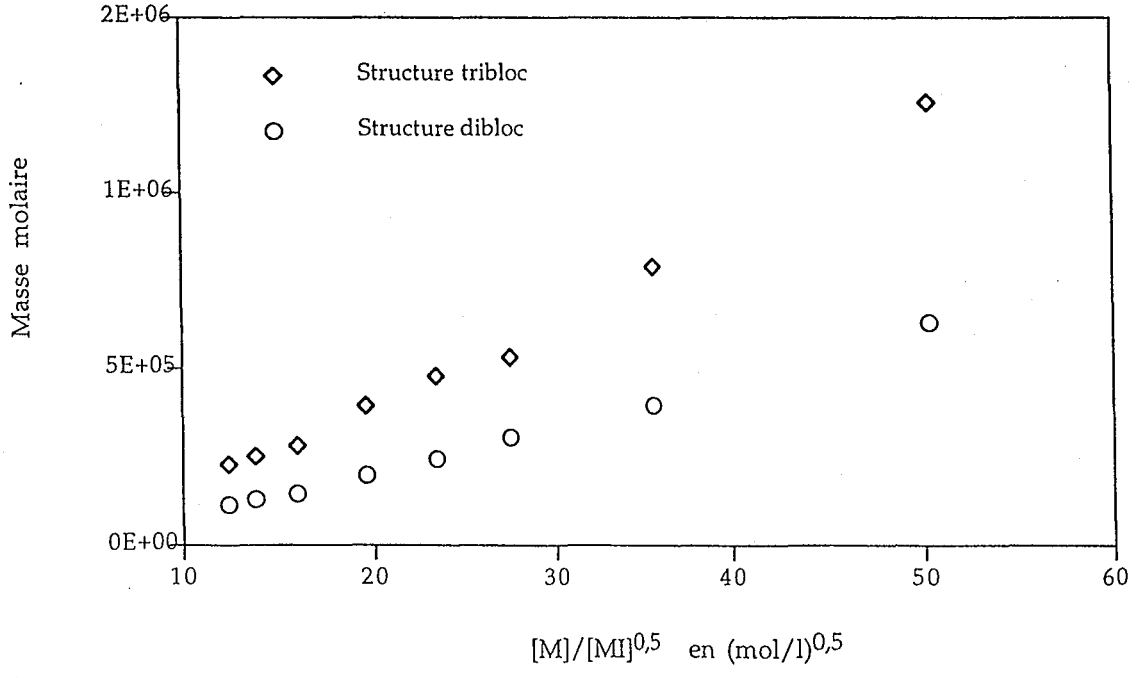


Figure II.9 : Evolution des masses molaires des copolymères du tableau II.2, en fonction du rapport $[M]/[MI]^{0,5}$.

[M] : concentration en VIC16Br, [MI] : concentration en macroiniferter du mélange réactionnel initial.

Nous n'avons pas pu dans cette première étude, synthétiser des copolymères ayant une teneur en motifs oxyéthylène supérieure à 14,16%, ou une masse molaire inférieure à celle du copolymère M26. Même si on augmente la concentration en macroiniferter (150 g/l) par rapport à celle utilisée pour le copolymère M26, le copolymère obtenu ne possède que 13,78% de motifs oxyéthylène.

Dans un second temps, pour obtenir des copolymères ayant des teneurs en motifs oxyéthylène plus importantes et des masses molaires plus faibles, nous avons fait varier la durée de la réaction.
La synthèse du copolymère M34 (tableau II.3) a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires que le copolymère M29 (tableau II.2), mais pendant 41 heures au lieu de 96 heures. Cette diminution du temps de réaction permet d'obtenir un copolymère ayant une teneur en motifs oxyéthylène supérieure et une masse molaire inférieure à celles du copolymère M29. Malheureusement cette diminution entraîne également une baisse du rendement. Il chute de 31,7% dans le cas du copolymère M29, à 12% dans le cas du copolymère M34. Les caractéristiques du copolymère M34 étant intermédiaires entre celles des copolymères M27 et M33 (tableau II.2) ; nous avons cherché à synthétiser d'autres macromolécules, en augmentant la concentration initiale en macroiniferter tout en maintenant le temps de réaction à 41 heures. En fixant la concentration en macroiniferter à 30 g/l, on obtient le copolymère M35 ayant une nouvelle composition, et une masse molaire inférieure à celle du copolymère M26 (tableau II.2). L'inconvénient de cette synthèse, comme de celle du copolymère M34, provient de la faible quantité du produit récupéré.
Compte tenu du faible rendement pour des temps de réactions égaux à 41 heures, nous n'avons pas poursuivi dans ces conditions, la recherche de copolymères ayant des teneurs en motifs oxyéthylène supérieures à celles des copolymères M26 et M35.

Cependant, pour confirmer les évolutions des caractéristiques des produits décrits dans le tableau II.2, nous avons reporté d'autres synthèses (M36 et M37, tableau II.3). La concentration en macroiniferter a été maintenue égale à celle utilisée pour synthétiser le copolymère M35, mais la concentration en bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium a été régulièrement augmentée.

Nom des co-polymères	(a) C(MI) (g/l)	(b) [M] (mol/l)	ml de benzène	(c) $[M]/[MI]^{0,5}$ $(mol/l)^{0,5}$	temps de réaction (heures)	rendement (%)	(d) [η] (ml/g)	(e) % motifs (OCH_2CH_2)	(e) Masse molaire (copolymère tribloc)	(e) Masse molaire (copolymère dibloc)
M34	15	1,5	7	35,68	41	12,0	80,86	6,32	534 017	267 009
M35	30	1,5	7	25,23	41	6,0	32,93	16,44	185 935	92 968
M36	30	2,0	5	33,64	44	10,4	53,37	8,20	404 327	202 269
M37	30	2,5	4	42,05	24*	14,1	86,67	5,67	598 449	299 225

(a) C(MI) : concentration en macroiniferter.

(b) [M] : concentration initiale en bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium.

(c) Rapport calculé à partir de (b) [M] et de [MI].

[MI] : concentration effective initiale en macroiniferter, calculée à partir de (a) C(MI) et de la masse molaire théorique du macroiniferter (4 286,56 g/mol), en tenant compte que seulement 50,5 % du produit est réellement du macroiniferter.

(d) Viscosité intrinsèque déterminée dans $CHCl_3$ à 25°C.

(e) Grandeurs calculées à partir des spectres RMN ^1H des copolymères (paragraphe IV.4).

* Le milieu réactionnel a pris en masse après 24 heures de réaction.

Tableau II.3 : Caractéristiques des copolymères synthétisés à partir du macroiniferter et du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium, dans le benzène, à 80°C.

Les réactions ont été menées sur 40 heures environ, excepté celle du copolymère M37, car le milieu réactionnel a pris en masse après 24 heures.
On note, comme dans le tableau II.2, que lorsque le rapport $[M]/[I]^{0,5}$ augmente, la viscosité intrinsèque et les masses molaires des copolymères augmentent également, contrairement à la teneur en motifs oxyéthylène.

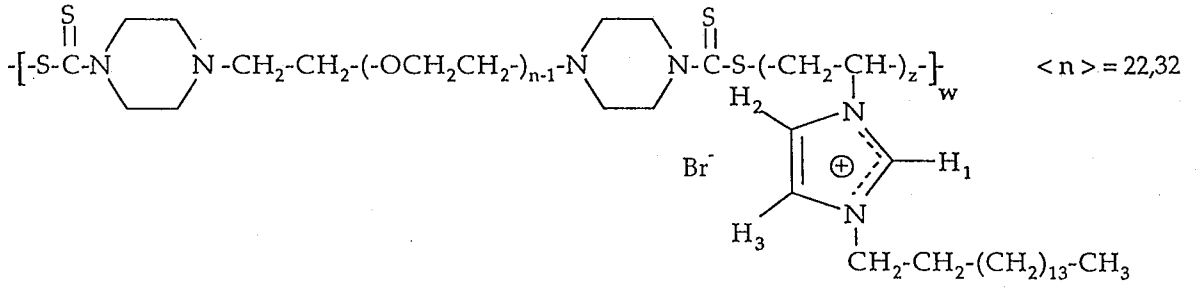
Comme le précise Clouet et coll., cette technique de polymérisation semble assez bien adaptée pour l'obtention de copolymères à faibles teneurs en motifs oxyéthylène. En effet, d'après ces auteurs, les copolymères poly(oxyéthylène)-poly(styrène)-poly(oxyéthylène) synthétisés à l'aide du macroiniferter MI1 (tableau II.1) similaire au nôtre contiennent au maximum 31% en motifs oxyéthylène. Lorsqu'ils utilisent le macroiniferter MI2, ils obtiennent des copolymères possèdant jusqu'à 57% de motifs oxyéthylène. Ce macroiniferter, comportant à l'origine plus de motifs oxyéthylène que le macroiniferter MI1, permet l'obtention de copolymères à plus fortes teneurs en motifs oxyéthylène.

Alaterre[30], dans une étude parallèle réalisée sous notre direction au laboratoire, a préparé des copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) à l'aide d'un macroiniferter similaire au MI2.
Dans ce cas, le macroiniferter a été synthétisé à partir d'α-méthyl-poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 5000 g/mol) purifié, et selon un protocole calqué sur celui décrit dans le chapitre IV, paragraphe I.1.1. Malheureusement, les copolymères synthétisés lors de ce travail possèdent des teneurs en motifs oxyéthylène comprises entre 5 et 7,3% ; les polymérisations ayant été menées seulement en présence de faibles concentrations en iniferter. Les viscosités caractéristiques des copolymères obtenus sont assez élevées. Déterminées dans le chloroforme à 25°C, elles sont supérieures à 100 ml/g sans dépasser 135,6 ml/g.
Nous n'avons pas à l'heure actuelle, essayé à nouveau d'obtenir à l'aide de ce macroiniferter, des copolymères ayant une teneur en motifs oxyéthylène plus élevée.

IV.3 - COPOLYMERES OBTENUS A L'AIDE DU POLYINIFERTER

Les copolymères ont été synthétisés à 80°C dans le benzène, à partir de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (VIC16Br) en présence de polyiniferter. Le temps de polymérisation de VIC16Br par le polyiniferter a été fixé à partir des résultats de Clouet et coll., rapportés en début de paragraphe IV. Ces essais ont donc été réalisés pendant 96 heures, dans le but d'optimiser l'obtention de copolymères comportant des blocs alternés poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium).

Schéma des copolymères désirés :



Afin d'obtenir des copolymères de diverses compositions, nous avons fait varier la concentration en polyiniferter dans le milieu réactionnel initial, en maintenant la concentration en VIC16Br à 2,5 mol/l dans 5 ml de benzène. Les caractéristiques concernant les copolymères synthétisés sont résumées dans le tableau II.4.

Comme pour les copolymères décrits dans le paragraphe IV.2, les rendements de polymérisations sont faibles comparés à ceux obtenus lors de la polymérisation du monomère par l'AIBN. Ils sont mêmes plus faibles que ceux obtenus pour les copolymères préparés à partir du macroiniferter sur une même durée de réaction.

On constate aussi que, comme pour les polymérisations précédemment étudiées, la teneur en motifs oxyéthylène des copolymères résultants augmente avec la concentration en iniferter des milieux réactionnels initiaux. Cependant, dans ce cas, on obtient des teneurs plus importantes. En effet, les teneurs en motifs oxyéthylène sont comprises entre 17,38 et 39,78%, alors que, pour les copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter, elles varient entre 2,78% et 16,44%.

Nom des copolymères	[a] C (PI) (g/l)	rendement (%)	[b] [η] (ml/g)	[c] % en motifs oxyéthylène dans les copolymères
P8	55,64	9,86	32,71	17,38
P9	104,72	6,89	22,29	28,50
P10	201,44	10,66	20,67	37,01
P11	302,74	9,53	20,85	36,57
P12	402,60	8,28	20,58	39,78

(a) C (PI) : concentration initiale en polyiniferter.

(b) Viscosité intrinsèque déterminée dans $CHCl_3$ à 25°C.

(c) Calculé à partir des spectres RMN ^1H des copolymères (paragraphe IV.4).

Tableau II.4 : Caractéristiques de copolymères synthétisés à partir du polyiniferter et du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (2,5 mol/l) dans 5 ml de benzène, à 80°C, pendant 96 heures.

Nous aurions pu, en diminuant la concentration en polyiniferter des milieux réactionnels, obtenir des copolymères de compositions en motifs oxyéthylène inférieures à 17,38%. Mais compte tenu des résultats obtenus à l'aide du macroiniferter, nous n'avons pas jugé nécessaire d'effectuer ces polymérisations avec le polyiniferter. En revanche, nous avons remarqué qu'il est difficile d'obtenir des copolymères ayant des teneurs très supérieures à 37%. Les copolymères P10, P11 et P12 (tableau II.4) ont été réalisés à partir de systèmes dont les concentrations en polyiniferter sont respectivement 201,44 g/l, 302,74 g/l et 402,60 g/l. Théoriquement, les teneurs en motifs oxyéthylène des copolymères devraient être différentes, or elles stagnent autour de 37%.
Nous avons tenté d'obtenir un copolymère ayant une teneur supérieure à celle de P12, à partir d'un mélange réactionnel comportant 500 g/l de polyiniferter. Cependant, dans ce cas, le rendement de polymère récupéré est très faible (≈ 1 %). Ceci étant, nous n'avons pas étudié les caractéristiques du copolymère obtenu.

Parallèlement aux résultats répertoriés dans le paragraphe IV.2 : lorsque la concentration en iniferter des milieux réactionnels augmente, la viscosité intrinsèque dans $CHCl_3$ des copolymères obtenus diminue.

- Dans le cas précédent, cette variation de viscosité intrinsèque est essentiellement due à une diminution des masses molaires des copolymères. La conformation des copolymères en solution ne semble pas jouer un quelconque rôle dans ce phénomène. Les coefficients d'Huggins caractéristiques de cette conformation restent plutôt stables quels que soient les copolymères du tableau II.3.

- En revanche, pour la série de copolymères traités dans ce paragraphe (tableau II.4), la conformation des macromolécules dans $CHCl_3$ doit avoir quelques influences sur les résultats viscosimétriques. En effet, du copolymère P8 aux copolymères P10, P11 et P12, alors que la teneur en motifs oxyéthylène augmente et que les viscosités intrinsèques diminuent, le coefficient d'Huggins croît (chapitre III, paragraphe II). Ce résultat laisse supposer un changement de conformation des chaînes macromoléculaires en solution selon les copolymères étudiés. Ce phénomène intervenant, on ne peut pas attribuer directement l'évolution de la viscosité intrinsèque à la variation de la taille des copolymères. L'accès direct à l'évolution des masses molaires des copolymères par les mesures des viscosités intrinsèques ne peut être réalisé.

IV.4 - ANALYSE DES SPECTRES RMN ^1H DES COPOLYMERES

IV.4.1 - Calcul de la teneur en motifs oxyéthylène des copolymères

Le calcul de la teneur en motifs oxyéthylène des copolymères est réalisé à partir de données extraites des spectres RMN ^1H des composés dissous dans $CDCl_3$. Ces données correspondent aux intégrations des pics dus aux protons des groupes OCH_2CH_2 et CH_3. Ces groupes appartiennent respectivement aux segments poly(oxyéthylène) et aux chaînes alkyles greffées sur chaque site imidazole.

Les pics caractéristiques de ces fonctions apparaissent sur le spectre aux déplacements chimiques δ suivants :

δ (OCH_2CH_2) = 3,64 ppm
δ (CH_3) = 0,88 ppm

L'équation utilisée, exprimant la teneur en motifs oxyéthylène en fonction des intégrations de ces pics, est notée ci-après :

$$\% \text{ motifs oxyéthylène} = \frac{I(OCH_2CH_2)/4}{I(OCH_2CH_2)/4 + I(CH_3)/3} \times 100$$ avec :

$I(OCH_2CH_2)$: valeur de l'intégration du pic caractéristique du groupe OCH_2CH_2
$I(CH_3)$: valeur de l'intégration du pic caractéristique du groupe CH_3

IV.4.2 - Calcul des masses molaires des copolymères synthétisés à l'aide du macroiniferter

Comme pour la détermination de la teneur en motifs oxyéthylène, le calcul des masses molaires s'effectue à l'aide des valeurs d'intégration des pics correspondants aux protons des groupes OCH_2CH_2 du POE et CH_3 des motifs VIC16Br. Connaissant la masse molaire, c'est-à-dire le nombre de protons des segments POE, et en supposant le nombre des séquences POE égal à 1 ou 2 par copolymère, il est possible de déterminer d'après l'intégration du pic des protons des motifs OCH_2CH_2, la valeur relative à un proton. Cette donnée ainsi que l'intégration des protons des groupes CH_3 permettent ensuite de calculer le nombre de motifs VIC16Br, la masse molaire de l'ensemble des motifs VIC16Br puis la masse molaire du copolymère.

Dans le cas où le copolymère possède une structure tribloc, la masse molaire (M) est calculée selon l'équation (1). Ce polymère est composé d'un segment poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) α,ω fonctionnalisé par des segments poly(oxyéthylène).

Equation (1) : $$M = \{[I(CH_3)/3] / [I(OCH_2CH_2)/N_1]\} \times M_m + M_1$$

En revanche, si la structure est divisée en deux blocs : poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium), la masse molaire (M) correspond à la masse molaire calculée pour une structure tribloc divisée par deux. Elle peut aussi être déterminée selon l'équation (2).

Equation (2) : $$M = \{[I(CH_3)/3] / [I(OCH_2CH_2)/N_2]\} \times M_m + M_2$$

Pour les deux équations :

- $I(OCH_2CH_2)$ et $I(CH_3)$ sont les valeurs d'intégration des pics caractéristiques des protons des groupes OCH_2CH_2 et CH_3 ;
- M_m équivaut à la masse molaire d'un motif bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium ;
- M_1 et M_2 sont les masses molaires en segments poly(oxyéthylène) pour les deux structures envisagées, M_1 = 4 286,56 g/mol et M_2 = 2 143,28 g/mol ;
- N_1 = 357,82 et N_2 = 178,91, ils correspondent aux nombres de protons des groupes OCH_2CH_2, engagés dans les copolymères pour les deux structures envisagées.

IV.5 - ESSAI DE DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES DES COPOLYMERES PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE EN MILIEU ORGANIQUE

Les copolymères sont insolubles dans une grande majorité de solvants (tableau II.5). Parmi ces non-solvants, à température ambiante, on remarque le tétrahydrofuranne, généralement employé pour l'analyse des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique.

Afin de tenter tout de même cette analyse, nous avons substitué le chloroforme au tétrahydrofuranne dans le système chromatographique. En milieu chloroforme, les copolymères synthétisés sont solubles quelle que soit leur composition. Le système chromatographique à notre disposition pour cette étude est composé d'une colonne TSK gel GMH_{XL} commercialisée par Merck. Le garnissage de cette colonne consiste en un gel de poly(styrène) réticulé par du divinylbenzène. Il permet de séparer des poly(styrène)s dont les masses molaires sont comprises entre 500 et 5.10^6 g/mol.

Malheureusement, que ce soit à l'aide d'un réfractomètre ou d'un spectromètre UV, il est impossible de détecter en aval de la colonne, la moindre élution de copolymère à base de poly(oxyéthylène)-poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium). Le copolymère s'adsorbe sur le garnissage du système chromatographique. Ce phénomène a également été constaté lors de l'étude d'autres polymères cationiques tels que : les poly(bromure de (2-alkyl-diméthylammonium)éthyl-méthacrylate)s[31] ou les poly(chlorure d'alkyl-diméthyl-4-vinylbenzylammonium)s[32]. Il nous a donc empêché de comparer les volumes d'élution et les masses molaires des différents copolymères synthétisés.

IV.6 - ESSAI DE DOSAGE DES FONCTIONS C=S DANS LES COPOLYMERES

La connaissance du nombre de fonctions C=S alliée à celle de la masse molaire des copolymères permet, pour les copolymères à blocs synthétisés à l'aide de disulfure de thiurame, de déterminer la répartition des segments. N'ayant pas pu évaluer la masse molaire des copolymères, cette opération ne pouvait être réalisée. Cependant, il était intéressant d'examiner la possibilité de doser les fonctions C=S par spectroscopie UV.

Les copolymères en solution dans le *n*-propanol présentent une bande d'absorption à 274 nm due aux fonctions C=S. Cette absorption apparaît sur le spectre sous forme d'épaulement du pic dû à celle des sites imidazolium. En fait, lorsque l'absorbance à 274 nm est de 0,5, celle des cycles imidazolium est très importante et s'étale sur des longueurs allant de 350 nm à la limite de détection d'environ 220 nm. Malheureusement, étant donné l'allure du spectre, nous n'avons pu calculer l'absorption réelle des fonctions C=S. A partir de cette valeur et de l'étalonnage pour l'absorption de fonctions C=S, d'une molécule modèle vérifiant la loi de Beer-Lambert, on aurait pu déterminer le nombre de moles de groupes C=S par gramme de copolymère. La molécule modèle préconisée est le méthyl diméthyldithiocarbamate. Ce produit est commercialisé seulement au Japon, mais on peut cependant l'obtenir par synthèse en adoptant le protocole décrit par Delépine[33].

V - SOLUBILITE DES MACRO- ET POLY- INIFERTERS, DE VIC16Br ET DES COPOLYMERES

Dans le tableau II.5 sont répertoriés les solvants les plus courants, ainsi que leur aptitude à solubiliser les principaux composés synthétisés lors de ce travail.

Pour les copolymères, nous avons effectué les tests de solubilité sur les composés M31 et P11. M31 est le copolymère synthétisé contenant le moins de motifs oxyéthylène (2,78%), tandis que P11 en contient 36,57%. Ce composé est avec les produits intitulés P10 et P12, un des copolymères contenant le plus de motifs oxyéthylène. On note quelques différences de solubilité entre les copolymères M31 et P11. Par exemple, le copolymère P11 est soluble dans l'éthanol absolu alors

que M31 ne l'est pas. Il en est de même lorsque les copolymères sont introduits dans le méthanol chaud. L'augmentation de la teneur en motifs oxyéthylène, la diminution de la masse molaire des copolymères, ou la probable structure alternée semblent faciliter la solubilisation des copolymères dans les alcools.

	Macroiniferter	Polyiniferter	(a) VIC16Br	(b) Copolymères	
				M31	P11
Solvants	(c) F/C	(c) F/C	(c) F/C	(c) F/C	(c) F/C
eau	oui	oui	oui	non/non	non/non
méthanol	oui	oui	oui	non/non	un peu/oui
éthanol absolu	oui	non	oui	non/oui	oui
n-propanol	un peu/oui	non	oui	oui	oui
acétonitrile	oui	oui	non/oui	non/non	non/non
acétone	oui	oui	oui	non/non	non/non
chloroforme	oui	oui	oui	oui	oui
THF	oui	oui	un peu/oui	non/*non	non/oui
éther diéthylique	non	non	non	non	non
benzène	oui	oui	un peu/oui	non/*non	non/*non
toluène	oui	oui	un peu/oui		
heptane	non	non	non/non	non/non	non/non

(a) VIC16Br : bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium.

(b) Les copolymères M31 et P11 sont respectivement décrits dans les tableaux II.2 et II.4.

(c) F : tests de solubilité à température ambiante.

C : tests de solubilité de solubilité à chaud (≈ 60°C ou ébullition).

(*) Le produit est sous forme de billes de gel.

Tableau II.5 : Tests de solubilité des macro- et poly- iniferters, du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium et des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br).

Toujours selon le tableau II.5, on note que les copolymères, tout comme les homo-poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium), ne sont pas directement solubles dans l'eau. Cependant, ils sont solubles en solution aqueuse, il suffit pour cela de les dissoudre dans un peu de *n*-propanol puis d'ajouter lentement l'eau. Ceci nous a permis de comparer les solubilités d'un poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) synthétisé par Damas[18,19], et du copolymère P11 dans un mélange eau/*n*-propanol dans les proportions (v97/v3). L'homopolymère est caractérisé par une viscosité intrinsèque de 152 ml/g dans le chloroforme, à 25°C.
D'après les tests effectués à température ambiante, la solubilité de l'homopolymère est limitée à 0,48 g/l, tandis que celle du copolymère est effective jusqu'à une concentration égale à 1,2 g/l. Nous avons donc réussi à augmenter la limite de solubilité des polymères à base de poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium). Ce seuil est multiplié par 2,5 lorsque l'on compare les solubilités de l'homopolymère considéré et du copolymère P11.

VI - CONCLUSION

Ce protocole de synthèse a été plutôt long à mettre en œuvre malgré le support apporté par les publications et brevets de la littérature. C'est en effet, un travail de synthèse et de caractérisation de produits assez ardu.

Le problème majeur rencontré réside dans l'étape d'amination des dérivés poly(oxyéthylène). Le couplage entre segments poly(oxyéthylène) par la diamine n'a pu être évité. Cette réaction a entraîné la présence de produit secondaire dans le macroiniferter, et de segments poly(oxyéthylène) couplés mais non reliés par des fonctions disulfures de thiurame dans le polyiniferter.

En ce qui concerne la dithiocarbamylation et l'oxydation des dérivés POE aminés, contrairement à Clouet et coll., nous avons jugé préférable de réaliser les synthèses dans l'éthanol (ou le benzène), étant donné les réactions secondaires observées dans le toluène.

La dernière étape du protocole de synthèse nous a tout de même permis d'obtenir des copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(bromure de 3-hexadécyl-

1-vinylimidazol-3-ium). Le rendement de polymérisation est assez faible mais ne contredit pas les résultats publiés sur la synthèse de copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(styrène) par une méthode analogue.

Contrairement à ce travail, nous n'avons pu déterminer ni la masse molaire, ni la structure de nos copolymères. Les motifs bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium n'ayant pas permis la détermination des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique, ni le dosage des segments poly(oxyéthylène), ou plutôt des fonctions C=S, par spectroscopie UV.
Les copolymères ont alors été caractérisés par leur viscosité intrinsèque dans le chloroforme et par leur teneur en motifs oxyéthylène.

- Tous copolymères confondus, la teneur en motifs oxyéthylène est comprise entre 2,78% et 39,78%. L'obtention de copolymères à fortes teneurs en motifs oxyéthylène n'a pu être réalisée par cette méthode de polymérisation. Ce phénomène a également été observé par Clouet et coll., lors des synthèses de copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(styrène) à l'aide de macro- et poly-iniferters à base de poly(oxyéthylène)s.

- Compte tenu des viscosités intrinsèques, cette méthode de polymérisation nous a tout de même permis de synthétiser des macromolécules de différentes tailles.

Nous avons également constaté que plus la teneur en motifs oxyéthylène est importante et la viscosité intrinsèque dans $CHCl_3$ faible, plus la solubilité dans certains solvants est améliorée. Notre travail n'a certes pas permis d'obtenir des polymères à base de poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) directement solubles dans l'eau ; mais il a permis en revanche, d'en augmenter la solubilité en milieu aqueux en présence d'une très faible quantité de *n*-propanol (3% en volume), (ce dernier agissant comme agent dynamique de dispersion).

BIBLIOGRAPHIE

1. ABA triblock and $(AB)_n$ segmented block copolymers of styrene and ethylene oxide via thermal iniferters,
C. P. Reghunadhan Nair, P. Chaumont, G. Clouet,
J. Macromol. Sci.-Chem., A27, (6), 791-806, (1990)

2. Polymers containing thiuram disulfide groups, their preparation and use as iniferters,
G. Clouet (Atochem S. A.),
Eur. Pat. appl. EP 418,118 (Cl C08F8/34), 20 mars 1991, FR Appl. 89/12,061, 14 sept. 1989, pp32

3. Attachment of drugs to polyethylene glycols,
S. Zalipsky, C. Gilon, A. Zilkha,
Eur. Polym. J., 19, (12), 1177-1183, (1983)

4. Laboratory synthesis of polyethylene glycol derivatives,
J. Milton Harris,
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., C25, (3), 325-373, (1985)

5. Préparation de chaînes macromoléculaires dotées d'extrémités fonctionnelles réactives,
J.-C. Gallin, P. Rempp, J. Parrod,
C. R. Acad. Sc. Paris, 260, 5558-5561, (1965)

6. Polyethylene glycol derivatives as complexing agents and phase-transfer catalysts, II. Complexing behaviour of polyethylene glycols and their derivatives,
L. Töke, G. T. Szabo, K. Aranyosi,
Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 100, (1-4), 257-264, (1979)

7. Functionalization of soluble polymers. 4. Synthesis of dichloro- and di(4-formylphenyloxyethyl)-poly(oxyethylene),
E. Bayer, H. Zheng, K. Geckeler,
Polym. Bull., 8, 585-592, (1982)

8. Thermal functional polymeric "iniferters" based on phosphorus-containing poly(thiuram disulfides) ; synthesis and characterization,
C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet,
J. Macromol. Sci., Chem., A25, (9), 1089-1126, (1988)

9. Functionalization of poly(ethylene glycol) and monomethoxy-poly(ethylene glycol),
F. Bückmann, M. Morr,
Makromol. Chem., 182, 1379-1384, (1981)

10. Affinity partitioning of membranes, evidence for discrete membrane domains containing cholinergic receptor,
G. Johansson, R. Gysin, S. D. Flanagan,
J. Biol. Chem., 256, (17), 9126-9135, (1981)

11. Studies on aqueous dextran-poly(ethylene glycol) two-phase systems containing charged poly(ethylene glycol). I. Partition of albumins
G. Johansson,
Biochim. Biophys. Acta, 222, 381-389, (1970)

12. Polymerization of dithiocarbamate by oxidative coupling using iodine as oxidant-I, synthesis and characterization,
A. K. Khamrai, B. Adhikari, M. M. Maiti, S. Maiti,
Eur. Polym. J., 22, (1), 75-77, (1986)

13. Block copolymers via thermal polymeric iniferters. Synthesis of silicone-vinyl block copolymers,
C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet,
Macromolecules, 23, (5), 1361-1369, (1990)

14. Functionalization of vinyl polymers through polymeric iniferters : synthesis of poly(methyl methacrylate-*b*-phosphonamide) and poly(styrene-*b*-phosphonamide),
C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet,
Polymer, 29, 1909-1917, (1988)

15. Macrothiuram disulphide for the free radical synthesis of PDMS-vinyl triblock copolymers. II. Studies of chain transfer,
G. Clouet, D. Kayser,
J. Polym. Sci. , Part A : Polym. Chem., 32, 1423-1430, (1994)

16. Triblock copolymers via thermal "macroiniferters" : block copolymers of ethyl acrylate with methyl methacrylate or styrene,
C. P. Reghunadhan Nair, M. C. Richou, G. Clouet,
Macromol. Chem., 192, 579-590, (1991)

17. Synthesis of water soluble macroiniferter and its application in the synthesis of water A-B-A type block copolymers containing hydrophilic and hydrophobic units,
S. A. Haque, G. Clouet,
J. Polym. Mater., 10, 11-16, (1993)

18. Synthèse et étude des propriétés de nouveaux polymères amphiphiles cationiques bases de systèmes organisés macromoléculaires,
C. Damas,
Thèse, ENSIC-INPL, Nancy, (1994)

19. Synthesis and behaviour study of amphiphilic polyvinylimidazolium salts in aqueous media : effects of the microdomains on a bimolecular reaction involving hydrophobic reactants,
C. Damas, B. Brembilla, F. Baros, M. L. Viriot, P. Lochon,
Eur. Polym. J., 11, 1215-1222, (1994)

20. Elucidation of mechanism for living radical polymerization of styrene with N,N-diethyldithiocarbamate derivatives as iniferters by the use of spin trapping technique,
T. Doi, A. Matsumoto, T. Otsu,
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 32, 2241-2249, (1994)

21. Living radical polymerization through the use of iniferters : controlled synthesis of polymers,
T. Otsu, T. Matsunaga, A. Kuriyama, M. Yoshioka,
Eur. Polym. J., 25, (7/8), 643-650, (1989)

22. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations : polymer design by organic disulfides as iniferters,
T. Otsu, M. Yoshida,
Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, (2), 127-132, (1982)

23. Study of the activity of some sulfur compounds in the modification of vulcanizates by vinyl monomers,
J. Beniska, E. Staudner,
J. Polym. Sci. : Part C, 16, 1301-1310, (1967)

24. Vinyl monomer polymerization in the presence of tetramethylthiuram disulphide (TMTD),
I. Beniska,
Vysokomol. soyed., A13, (8), 1790-1797, (1971)

25. Principles of polymerization,
G. Odian,
Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. pp 241-243, (1991)

26. A tracer study of the end-groups in polystyrene prepared in the presence of tetra-ethyl thiuram disulphide,
A. F. Barton, J. C. Bevington,
Makromol. Chem., 68, 216-218, (1963)

27. Organic polysulfides as polymerization initiators,
T. Otsu,
J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 559-561, (1956)

28. Vinyl polymerization XXVII. Organic polysulfides as polymerization initiators,

T. Otsu, K. Nayatani, I. Muto, M. Imai,
Makromol. Chem., 27, 142-148, (1958)

29. Synthesis and functional analysis of phenyl-end-blocked poly(methyl methacrylate) with N,N'-dimethyl-N,N'-bis(phenethyl)thiuram disulfide as a thermal iniferter,
S. A. Haque, G. Clouet,
Macromol. Chem. Phys., 195, 315-327, (1994)

30. Synthèse par voie iniferter et étude des propriétés physico-chimiques en milieux aqueux de nouveaux copolymères amphiphiles cationiques tensioactifs à blocs,
A. Alaterre,
Rapport de DEA, ENSIC-INPL, Nancy, (1996)

31. Polymerization of surface-active monomers. II. Polymerization of quaternary alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate with a different alkyl chain length,
K. Nagai, Y. Ohishi,
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 25, 1-14, (1987)

32. Polymerization of micelle-forming monomers: mechanistic study and characterization of the systems before and after polymerization,
D. Cochin, R. Zana, F. Candau,
Polym. Int., 30, (4), 491-498, (1993)

33. Action des éthers halogénés sur les combinaisons sulfocarboniques d'amines secondaires,
M. Delépine,
C. R. Acad. Sc. Paris, 134, 714-716, (1902)

CHAPITRE III

Etude physico-chimique en solution des copolymères à blocs poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium)

I - INTRODUCTION

Les polymères amphiphiles suscitent depuis quelques années, un vif intérêt de par leurs possibilités d'organisation en solution aqueuse. En effet, les fragments lipophiles, en présence d'eau, ont tendance à se regrouper en créant des microdomaines hydrophobes. Les structures ainsi créées et les propriétés physico-chimiques qui en découlent apparaissent selon les données de la littérature, étroitement liées à l'architecture des polymères, à la nature et au pourcentage des différents motifs les composant. A chaque type de polymère correspond alors un comportement spécifique en milieu aqueux. Pour cerner ce comportement, plusieurs techniques sont décrites dans la littérature, telles que :

- la viscosimétrie et la rhéologie,
- la fluorimétrie,
- la tensiométrie,
- la diffusion de la lumière,
- la chromatographie d'exclusion stérique,
- la miscroscopie électronique en transmission, ...

Depuis quelque temps, l'étude entreprise au sein de l'équipe consiste en la caractérisation physico-chimique en solution, de polymères amphiphiles cationiques[1,2]. Ce sont principalement des enchaînements de motifs amphiphiles du type :

- poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium)[1,3,4], noté P(VIC16Br)
- poly(bromure de 3-dodécyl-1-vinylimidazol-3-ium)[1,3], noté P(VIC12Br)
- poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium)[2,4,5,6], noté P(3VPC16Br)

Pour tous ces polymères, les sites cationiques se trouvent à proximité de la chaîne principale, entre cette chaîne et les fragments hydrophobes latéraux. Dans le cas des polymères P(VIC16Br) et P(3VPC16Br), le comportement en solution aqueuse a été confronté à celui de molécules modèles simples, correspondant aux motifs amphiphiles cationiques répétitifs de chaque polymère et matérialisés respectivement par le bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr) et le bromure de 3-hexadécyl-1-éthylpyridin-3-ium (HEPBr).
D'autres macromolécules telles que les copolymères statistiques[6] poly(bromure de 3-méthyl-1-vinylpyridin-3-ium-*co*-bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium) ont également été synthétisées et étudiées en fonction des différentes compositions en motifs amphiphiles et hydrophiles.

Dans notre cas, l'étude décrite repose sur la caractérisation des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés dans le chapitre II.

- Dans un premier temps, une étude viscosimétrique en milieu chloroforme a été réalisée en vue de caractériser intrinsèquement les enchaînements à blocs indépendamment de toute organisation hydrophobe, et de préciser en particulier, les différences de comportement des macromolécules selon leur teneur en motifs hydrophiles oxyéthylène.

- Dans un second temps, la caractérisation a été réalisée afin de mettre en évidence et d'étudier l'organisation des copolymères au sein de solutions aqueuses. Pour cela, nous avons utilisé les quatre techniques suivantes :

- la fluorimétrie,
- la viscosimétrie,
- la cryomicroscopie électronique en transmission,
- la tensiométrie.

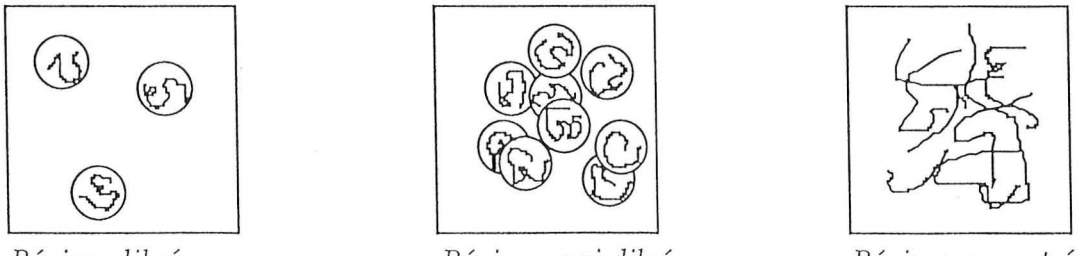
Les comportements des différents copolymères ont ensuite été comparés à ceux des polymères amphiphiles cationiques précédemment étudiés au laboratoire, et à ceux du modèle amphiphile HMIBr.

II - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COPOLYMERES EN SOLUTION ORGANIQUE : VISCOSIMETRIE

Cette étude en milieu organique a été effectuée exclusivement sur des solutions dans le chloroforme, et essentiellement dans le but de déterminer la viscosité intrinsèque et le coefficient d'Huggins des copolymères synthétisés. Ces paramètres, caractéristiques des copolymères, de leur taille et de leur conformation en solution ont permis leur comparaison et leur classement en fonction des conditions de synthèse. Avant d'énoncer les différents résultats inhérents à chaque copolymère, nous évoquerons et expliquerons en quelques lignes les conditions opératoires appliquées dans cette étude, ainsi que les renseignements que peut fournir la viscosimétrie.

II.1 - CONDITIONS OPERATOIRES

En fait, les conditions opératoires se résument au choix de l'intervalle de concentrations des solutions des différents copolymères, sur lesquelles les mesures viscosimétriques ont été réalisées.
Selon l'état de dilution des solutions de polymère, il est habituel de distinguer trois régimes : dilué, semi-dilué et concentré. On représente généralement ces différents états par les schémas de la figure III.1[7].



Régime dilué *Régime semi-dilué* *Régime concentré*

Figure III.1 : Représentation schématique de macromolécules en solution selon l'état de dilution du système.

En régime dilué et semi-dilué, chaque macromolécule occupe un certain volume, représenté sur la figure III.1 par une sphère. La différence entre ces deux états est marquée par le rapprochement voire le chevauchement des sphères en milieu semi-dilué. Les solutions concentrées, quant à elles, consistent en un réseau de

chaînes macromoléculaires interpénétrées. Les concentrations délimitant ces régimes dépendent évidemment des systèmes étudiés. Cependant, grâce au produit $[\eta] \times C$, où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque et C la concentration du polymère en solution, il semble possible de situer ces trois régimes. En effet, Grassley[8], dès 1968, qualifie une solution de diluée lorsque ce produit est inférieur à 1, et de concentrée lorsqu'il est supérieur à 10.

Afin de déterminer la viscosité intrinsèque et le coefficient d'Huggins, il est préférable de travailler à partir de solutions de polymère telles que le produit $[\eta] \times C$ soit inférieur à 1. Ainsi, on élimine au maximum la possibilité d'interactions entre chaînes macromoléculaires au sein des solutions. Selon ces conclusions, nous avons donc travaillé à partir de systèmes de concentration maximale environ égale à 5 g/l pour les copolymères ayant une forte viscosité, et égale à 8 g/l pour les copolymères ayant une plus faible viscosité.

Quant à la concentration minimale prise en compte, elle s'élève à 1 g/l. En effet, en deçà de cette concentration, Damas[1] a remarqué un léger comportement polyélectrolyte de la part de solutions de poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium). Ce comportement correspond à une augmentation de la viscosité réduite des solutions lorsque leur concentration en polymère diminue. Il est généralement expliqué par une élongation des chaînes macromoléculaires, causée par les répulsions devenues prépondérantes, entre charges cationiques des motifs bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium d'une même chaîne. Lorsque l'on rencontre cet effet, on détermine alors la viscosité intrinsèque à partir de solutions pour lesquelles la viscosité réduite décroît linéairement avec la concentration.
Nous avons donc, comme pour les homopolymères[1], déterminé nos paramètres viscosimétriques à partir de solutions de faibles concentrations mais supérieures à 1 g/l.

II.2 - EQUATION D'HUGGINS , EQUATION DE KRAMER ET AUTRES EXPRESSIONS DE LA VISCOSITE

La viscosité intrinsèque des macromolécules est couramment déterminée par la double extrapolation à concentration nulle de l'équation de Huggins et de celle de

Kramer. Ces équations, ainsi que la signification de certains de leurs paramètres sont reportées dans le paragraphe ci-dessous.

Equation d'Huggins

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 C \qquad (1)$$

Pour chaque solution de concentration C en polymère, on détermine η_{red} et η_{sp}. Ces deux sigles correspondent respectivement aux viscosités réduites et spécifiques calculées à partir des équations (2) et (3).

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \qquad (2)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0} \qquad (3)$$

Equation de Kramer

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] - k_1' [\eta]^2 C \qquad (4)$$

Dans ce cas, on exprime pour chaque solution de concentration C en polymère, la viscosité relative η_{rel}. Ce paramètre est obtenu à partir de la relation (5) ci-dessous.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \qquad (5)$$

Dans chacune des équations répertoriées, t et η correspondent respectivement au temps d'écoulement et à la viscosité de solutions de polymère. Quant à t_0 et η_0, ils représentent le temps d'écoulement et la viscosité du solvant utilisé.
Les paramètres k_1 et k_1' sont respectivement appelés : coefficient d'Huggins et coefficient de Kramer. A forte dilution, ils sont mathématiquement liés par la formule (6).

$$k_1 + k_1' = 0{,}5 \qquad (6)$$

Cette condition respectée, les droites modélisées par les équations d'Huggins et de Kramer se croisent en un même point $[\eta]$, à concentration nulle.

Expérimentalement, ce n'est pas toujours strictement le cas ; la somme des coefficients k_1 et k_1' oscille plutôt autour de 0,5, et les droites, à C = 0, procurent deux valeurs différentes de $[\eta]$: $[\eta]_H$ et $[\eta]_K$. Elles sont cependant assez proches, et la viscosité intrinsèque exprimée est généralement considérée comme la moyenne de ces deux valeurs.
En revanche, l'étude des variations du coefficient k_1 d'une série de polymères se révèle plus délicate dans ces conditions. La somme $(k_1 + k_1')$ oscillant autour de 0,5, les variations de k_1 peuvent être dues à cette oscillation ou à des différences de comportement, en solution, des macromolécules étudiées.
Le coefficient k_1 traduit généralement la conformation de la macromolécule vis-à-vis du solvant employé.
Outre sa variation en fonction du solvant utilisé, certains auteurs ont montré qu'il pouvait varier avec la masse molaire du polymère étudié ou, dans le cas des copolymères, avec la composition de la macromolécule. Il est donc intéressant, dans le cas d'une série de copolymères de même nature mais de compositions différentes, d'étudier la variation de ce coefficient, afin d'émettre quelques suppositions sur l'évolution de leur conformation en solution, en fonction de leur composition.

Maron et Reznik[9], afin d'étudier ce coefficient k_1 et de déterminer la viscosité intrinsèque, préconisent l'utilisation de l'équation d'Huggins et de celle de Kramer avec quelques modifications. Ils introduisent dans chaque équation, un terme supplémentaire proportionnel au carré de la concentration, puis ils les transforment selon le schéma suivant :

Equations modifiées de Huggins et Kramer

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 C + k_2 [\eta]^3 C^2 \qquad (7)$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] - k_1' [\eta]^2 C - k_2' [\eta]^3 C^2 \qquad (8)$$

Partant des équations (3) et (5), et pour des viscosités spécifiques petites devant 1 (condition nécessaire à l'écriture du développement limité et vérifiée dans notre cas), les auteurs proposent la relation (9) :

$$\ln \eta_{rel} = \ln (1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{(\eta_{sp})^2}{2} + \frac{(\eta_{sp})^3}{3} \qquad (9)$$

Si on substitue dans la relation (9), η_{sp}, par l'équation (7) ; ln η_{rel} s'exprime alors selon l'expression (10) :

$$\ln \eta_{rel} = [\eta]\, C + (k_1 - \frac{1}{2})\, [\eta]^2\, C^2 + (k_2 - k_1 + \frac{1}{3})\, [\eta]^3\, C^3 \qquad (10)$$

D'après la comparaison des équations (8) et (10), on déduit alors les relations (11) et (12) :

$$k_1 + k_1' = \frac{1}{2} \qquad (11)$$

$$k_2 + k_2' = k_1 - \frac{1}{3} \qquad (12)$$

En soustrayant les équations (7) et (8), on dégage la relation (13) :

$$\Delta = \eta_{sp} - \ln \eta_{rel} = (k_1 + k_1')\, [\eta]^2\, C^2 + (k_2 + k_2')\, [\eta]^3\, C^3 \qquad (13)$$

Si ensuite, on tient compte du système d'équation (11) et (12), on obtient alors la relation (14) :

$$\frac{\Delta}{C^2} = \frac{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}{C^2} = \frac{[\eta]^2}{2} + (k_1 - \frac{1}{3})\, [\eta]^3 C \qquad (14)$$

Maron et Reznik tracent ensuite, pour chaque solution d'un polymère donné, $\frac{\Delta}{C^2}$ ou plutôt $\frac{(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}{C^2}$ en fonction de la concentration. L'extrapolation de la droite obtenue à C = 0 permet d'atteindre la viscosité intrinsèque $[\eta]$, et la pente de cette droite permet de déterminer k_1. Dans ce cas, les variations de k_1 sont réduites à une évolution de la conformation et peuvent être plus aisément étudiées.

Pour obtenir indépendamment les coefficients k_1, k_1', k_2 et k_2', lorsque la viscosité intrinsèque a été déterminée à l'aide de la relation (14), on peut tracer les droites exprimant X (15) et Y (16) en fonction de la concentration en polymère des solutions étudiées.

$$X = \frac{(\eta_{sp} / C) - [\eta]}{[\eta]^2\, C} = k_1 + k_2\, [\eta]\, C \qquad (15)$$

$$Y = \frac{[\eta] - (\ln \eta_{rel} / C)}{[\eta]^2\, C} = k_1' + k_2'\, [\eta]\, C \qquad (16)$$

Diverses théories ont été élaborées afin d'effectuer des corrélations entre les valeurs de k_1 et la conformation du polymère en solution ; cependant, toutes ces théories aboutissent à presque autant de conclusions[8].

Certains résultats expérimentaux[8] obtenus dans des conditions θ, à partir de molécules linéaires telles que le poly(styrène), le poly(isobutylène) ou le poly (2-hydroxyéthyl méthacrylate) situent la valeur de k_1 entre 0,5 et 0,55. D'autres systèmes tels que le poly(méthacrylate) ou le poly(acrylamide) la localisent plutôt entre 0,8 et 1. Dans ces derniers exemples, les hautes valeurs de k_1 sont attribuées à l'association de deux ou plusieurs macromolécules. Des valeurs similaires sont également obtenues dans le cas de polymères ramifiés ou en forme d'étoile. Il est généralement admis que ces types de polymère adoptent une forme plus compacte que leurs homologues linéaires. Ainsi dans ce cas, un coefficient k_1 élevé signifie une conformation plus compacte de la macromolécule. D'autres expériences établissent le phénomène inverse, et montrent qu'une diminution du coefficient d'Huggins est relative à une expansion des macromolécules dans le solvant.

En fonction de ces constatations et des résultats viscosimétriques obtenus, nous avons tenté d'expliquer le comportement dans $CHCl_3$, des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés.

II.3 - VISCOSITE EN MILIEU CHLOROFORME DES COPOLYMERES A BLOCS OBTENUS A L'AIDE DU MACROINIFERTER : RESULTATS ET ANALYSE PAR DIVERS MODELES

Les copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés possèdent, d'après leur spectre RMN ^1H, des teneurs en motifs oxyéthylène comprises entre 2,78% et 16,44%. Selon les différents spectres, on note qu'une augmentation de cette teneur au sein du copolymère entraîne globalement, quelle que soit la structure à blocs envisagée, une diminution de la masse molaire des macromolécules. Afin de compléter cette caractérisation, nous avons déterminé les paramètres viscosimétriques de chacun des copolymères en solution dans le chloroforme. Les conditions opératoires permettant l'accès à ces paramètres sont celles énoncées dans le paragraphe II.1 et détaillées dans le chapitre IV de ce travail. Les figures III.2 et III.3 illustrent l'évolution respective de la viscosité réduite et du

rapport (ln η_{rel})/C, en fonction de la concentration en copolymère dans les solutions étudiées. Les droites modélisant ces évolutions obéissent respectivement à l'équation d'Huggins et à celle de Kramer. Les extrapolations à concentration nulle, de ces deux droites permettent d'obtenir les viscosités intrinsèques $[\eta]_H$ et $[\eta]_K$, répertoriées dans le tableau III.1. Outre ces viscosités, nous avons également reporté dans ce tableau, les coefficients k_1 et k_1' déterminés à partir des pentes des droites correspondantes.

Nom des copolymères	(a) % en motifs OCH_2CH_2	(b) M (g/mol)	(c) $[\eta]_H$ (ml/g)	Coefficient d'Huggins k_1	(d) $[\eta]_K$ (ml/g)	Coefficient de Kramer k_1'	$k_1 + k_1'$
M31	2,78	1254325	125,87	0,655	129,53	0,021	0,676
M29	4,36	787849	96,51	0,602	97,74	0,014	0,616
M37	5,67	598449	85,87	0,583	86,91	0,022	0,605
M27	5,71	524231	92,60	0,539	93,43	0,045	0,584
M34	6,32	534017	80,35	0,506	80,95	0,062	0,568
M33	7,11	471021	≈ 71				
M36	8,20	404327	53,24	0,495	53,39	0,047	0,542
M23	8,50	388830	59,17	0,575	59,35	0,019	0,594
M24	11,62	276072	52,71	0,552	52,86	0,002	0,554
M25	12,92	245084	48,77	0,673	48,95	-0,100	0,573
M26	14,16	220950	48,06	0,616	48,61	-0,006	0,610
M35	16,44	185935	32,89	0,485	32,94	0,043	0,528

(a) Calculé à partir des spectres RMN ^1H des copolymères.

(b) Masse molaire calculée à partir des spectres RMN ^1H des copolymères, pour une structure tribloc.

(c) Viscosité intrinsèque déterminée à l'aide de l'équation d'Huggins.

(d) Viscosité intrinsèque déterminée à l'aide de l'équation de Kramer.

Tableau III.1 : Paramètres viscosimétriques déterminés dans $CHCl_3$, à 25°C, à l'aide de l'équation d'Huggins et de celle de Kramer, pour les copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés à l'aide du macroiniferter.

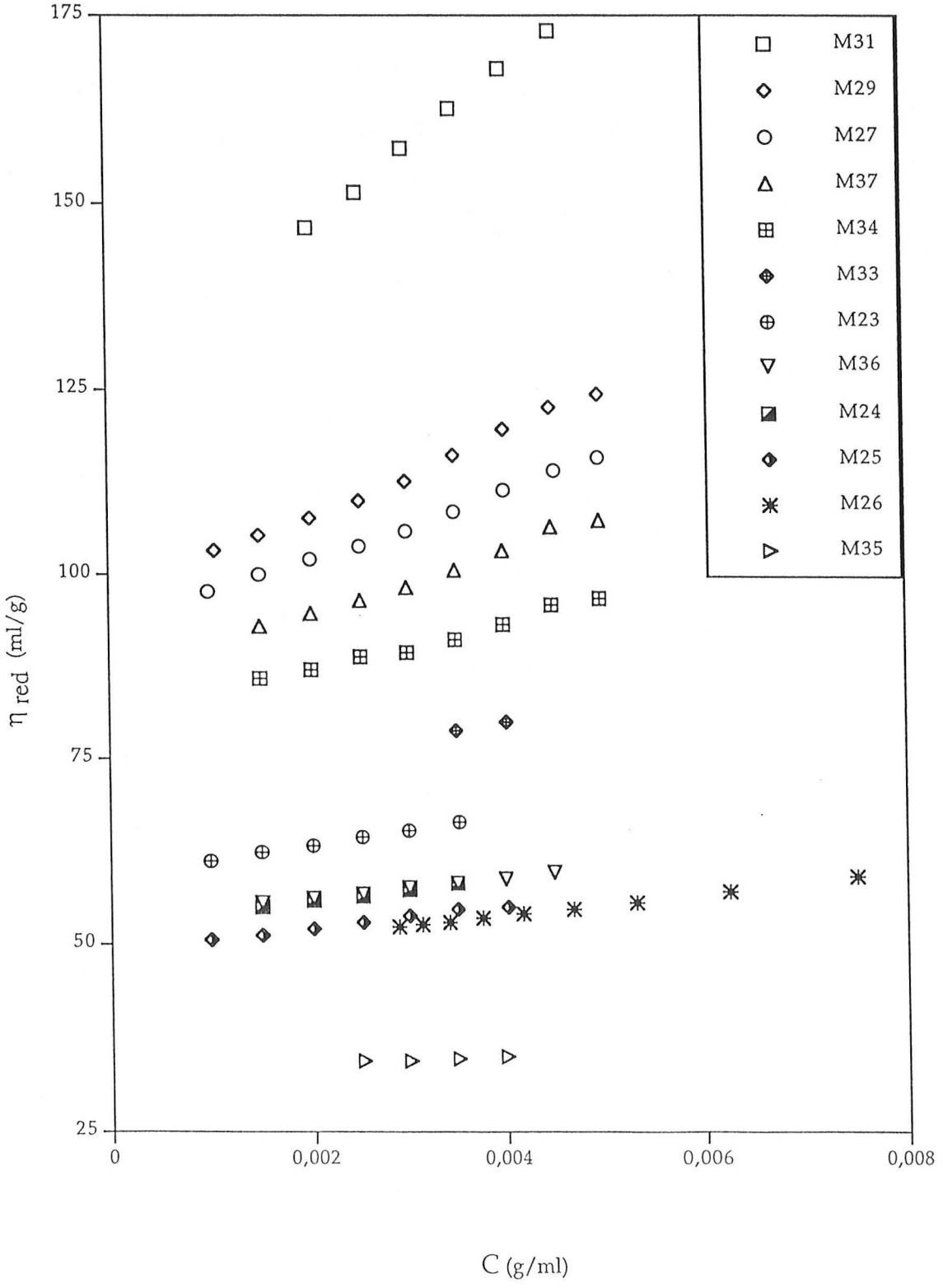


Figure III.2 : Viscosités réduites déterminées à 25°C, à partir de solutions, dans $CHCl_3$, des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du macroiniferter.

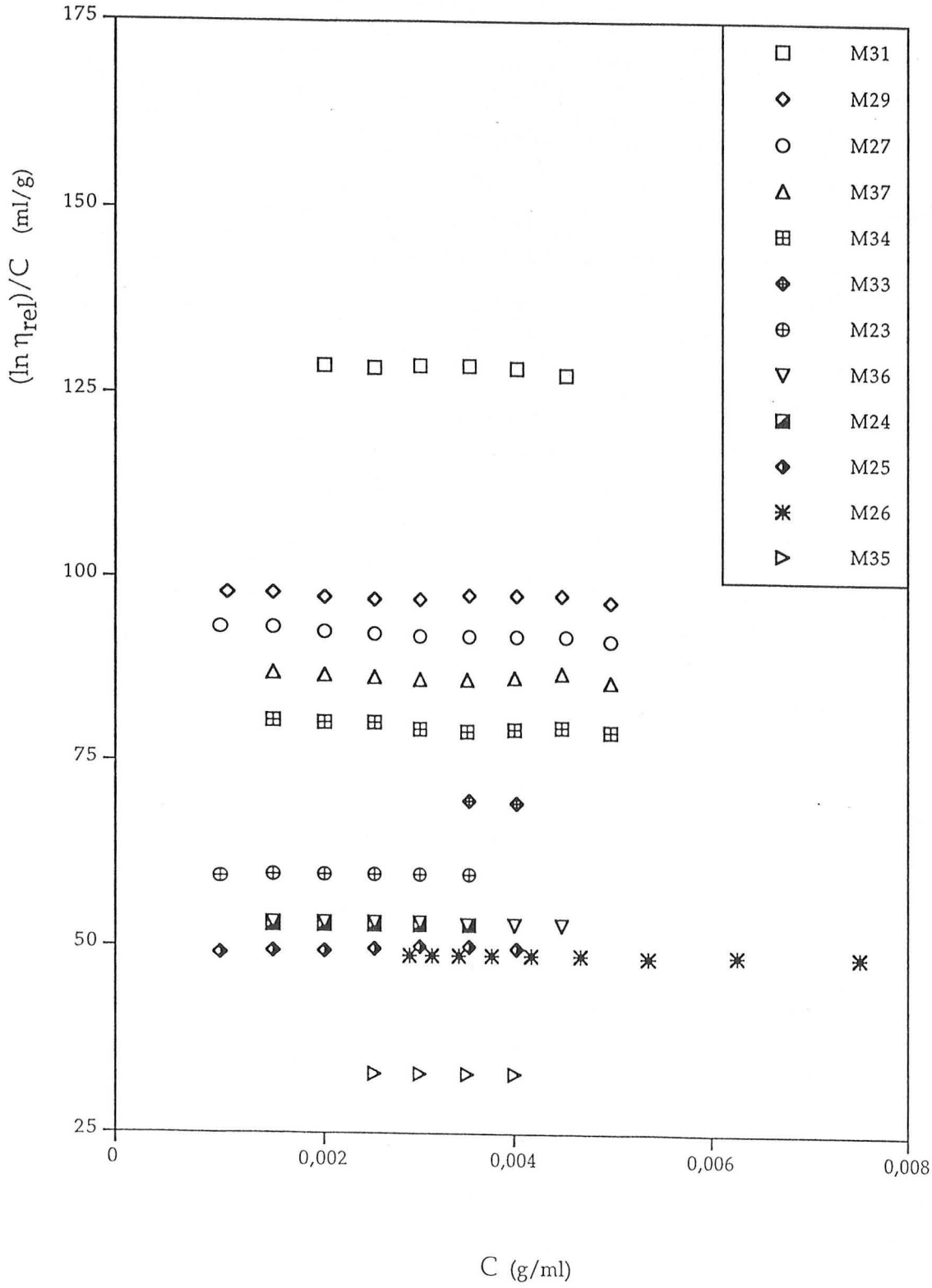


Figure III.3 : Rapports (ln η_{rel})/C déterminés à 25°C, à partir de solutions, dans $CHCl_3$, des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du macroiniferter.

Le tableau III.1 montre que la somme des coefficients k_1 et k_1' oscille entre 0,676 et 0,528. Elle n'est pas strictement égale à 0,5, valeur théorique mathématiquement déterminée à partir du système d'équations de Huggins et de Kramer. Cette constatation est similaire à celle observée par Maron et Reznik, à partir d'expériences menées sur le poly(méthyl méthacrylate) et le poly(styrène)[9].
Les variations de ($k_1 + k_1'$) étant gênantes pour l'interprétation des valeurs du coefficient k_1, ces auteurs préconisent plutôt pour la détermination des paramètres viscosimétriques, l'utilisation de la relation (13) citée dans le paragraphe II.2. Cette relation fait intervenir l'équation d'Huggins et celle de Kramer modifiées, en postulant que $k_1 + k_1' = 0,5$. Lorsqu'elle est appliquée à nos mesures, elle permet de déduire pour chaque copolymère, une nouvelle valeur de la viscosité intrinsèque et du coefficient d'Huggins (tableau III.2).

Nom des copolymères	(a) % en motifs oxyéthylène	(b) M (g/mol)	[η] (ml/g)	Coefficient d'Huggins k_1
M31	2,78	1254325	128,81	0,510
M29	4,36	787849	97,47	0,510
M37	5,67	598449	86,67	0,498
M27	5,71	524231	93,29	0,467
M34	6,32	534017	80,86	0,446
M36	8,20	404327	53,37	0,459
M23	8,50	388830	59,30	0,534
M24	11,62	276072	52,83	0,514
M25	12,92	245084	48,89	0,625
M26	14,16	220950	48,47	0,535
M35	16,44	185935	32,93	0,462

(a) Calculé à partir des spectres RMN ^1H des copolymères.

(b) Masse molaire calculée à partir des spectres RMN ^1H des copolymères, pour une structure tribloc.

Tableau III.2 : Paramètres viscosimétriques déterminés à l'aide de la relation (14), dans $CHCl_3$, à 25°C, pour les copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés à l'aide du macroiniferter.

On ne remarque pas dans les valeurs des coefficients k_1, une évolution significative. La conformation des copolymères vis-à-vis du chloroforme ne semble pas évoluer en fonction de la composition et de la taille des macromolécules étudiées. En revanche, les viscosités intrinsèques déterminées varient d'un copolymère à l'autre. Dans l'ensemble, elles diminuent parallèlement aux masses molaires calculées à l'aide des spectres RMN ^1H (figure III.4). Selon ces résultats, les différences détectées entre les viscosités intrinsèques des macromolécules ne semblent caractéristiques que de l'évolution de la taille des copolymères étudiés et non d'un changement de conformation.

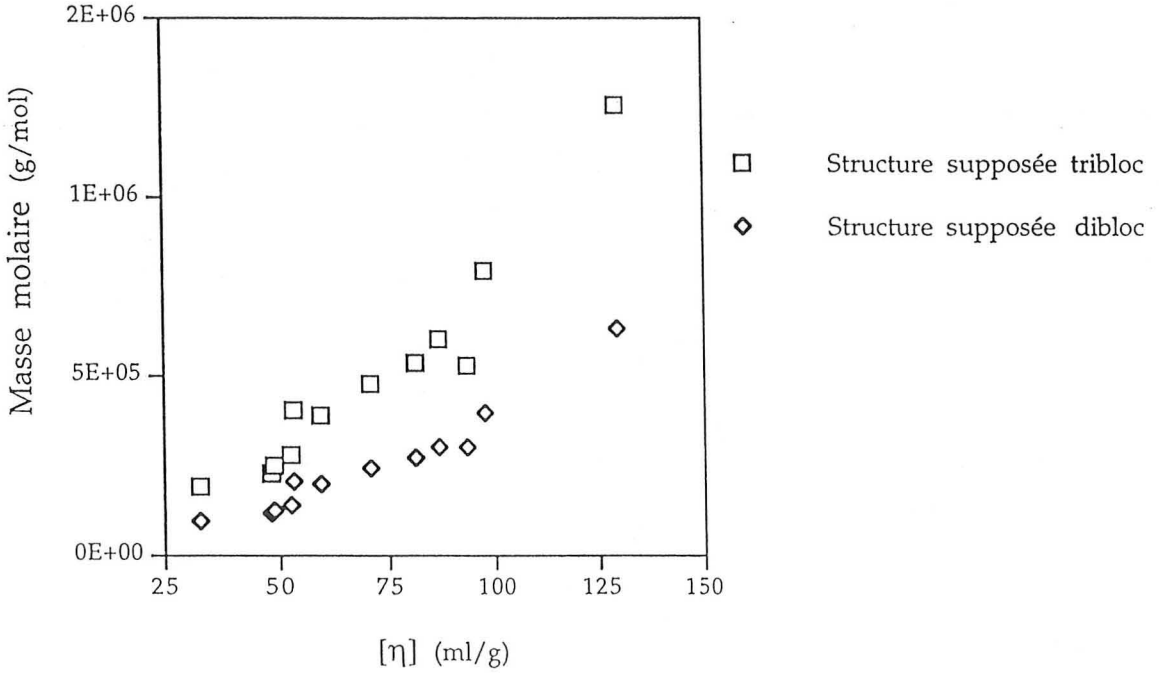


Figure III.4 : Viscosités intrinsèques (tableau III.2) dans $CHCl_3$, à 25°C, des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du macroiniferter, en fonction de leur masse molaire calculée à partir de leur spectre RMN ^1H.

En comparant les tableaux III.1 et III.2, on note que les viscosités intrinsèques obtenues par la relation (14) sont comprises pour chaque copolymère, entre les viscosités intrinsèques $[\eta]_H$ et $[\eta]_K$, déterminées à l'aide des équations de Huggins et de Kramer. Comme dans les résultats publiés par Maron et Reznik[9], on remarque également qu'elles sont plus proches des valeurs obtenues à l'aide de l'équation de Kramer.

A la suite de cette étude, nous avons aussi effectué les mesures viscosimétriques à partir de solutions de copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter. Les résultats concernant ce travail, ainsi que leur analyse sont décrits dans le paragraphe suivant.

II.4 - VISCOSITE EN MILIEU CHLOROFORME DES COPOLYMERES OBTENUS A L'AIDE DU POLYINIFERTER : RESULTATS ET ANALYSE SELON DIVERS MODELES

Comme dans le paragraphe précédent, cette étude viscosimétrique en milieu $CHCl_3$ a été envisagée dans le but de compléter la caractérisation des copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter. Selon le même principe, nous avons suivi l'évolution de la viscosité réduite et relative en fonction de la concentration des différentes solutions de chaque copolymère (figure III.5 et figure III.6). Les résultats ont ensuite été linéarisés en utilisant l'équation d'Huggins et celle de Kramer, afin d'obtenir les viscosités intrinsèques $[\eta]_H$ et $[\eta]_K$, ainsi que les coefficients k_1 et k_1' répertoriés dans le tableau III.3.

Nom des copolymères	(a) % en motifs oxyéthylène	(b) $[\eta]_H$ (ml/g)	Coefficient d'Huggins k_1	(c) $[\eta]_K$ (ml/g)	Coefficient de Kramer k'_1	$k_1 + k'_1$
P8	17,38	32,65	0,644	32,74	-0,084	0,560
P9	28,50	22,14	0,653	22,22	-0,083	0,570
P10	37,01	20,61	0,684	20,71	-0,102	0,582
P11	36,57	20,77	0,846	20,92	-0,222	0,624
P12	39,78	20,54	0,895	20,62	-0,295	0,600

(a) Calculé à partir des spectres RMN ^1H.

(b) Viscosité intrinsèque déterminée par l'équation d'Huggins.

(c) Viscosité intrinsèque déterminée par l'équation de Kramer.

Tableau III.3 : Paramètres viscosimétriques déterminés dans $CHCl_3$, à 25°C, à l'aide de l'équation d'Huggins et de celle de Kramer, pour les copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés à l'aide du polyiniferter.

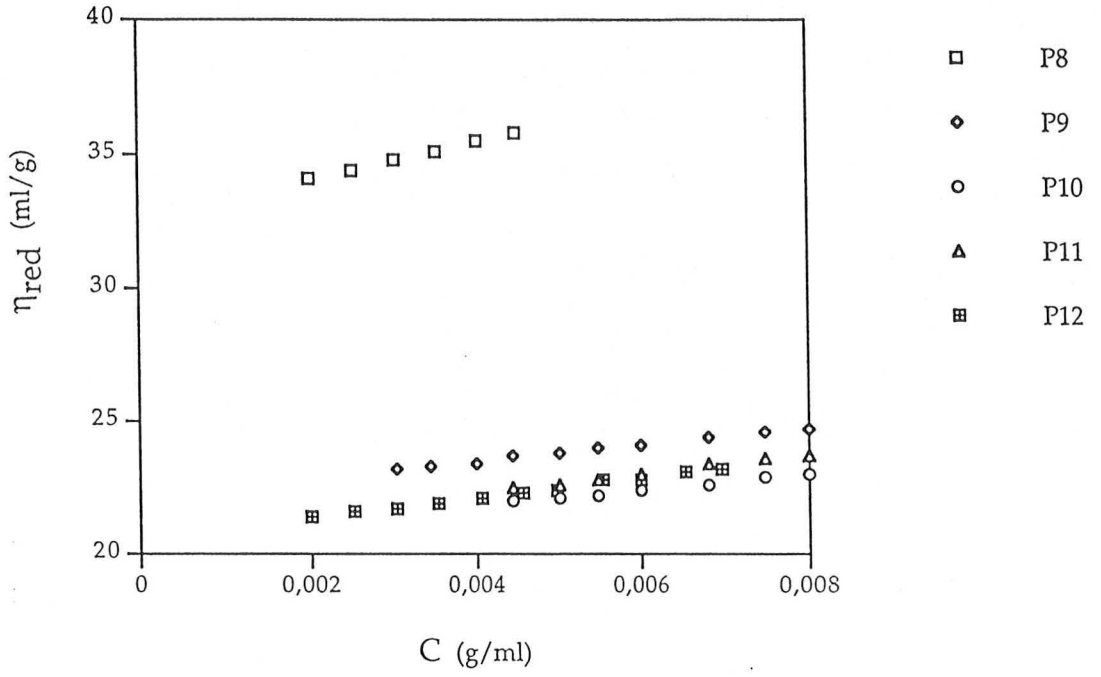


Figure III.5 : Viscosités réduites déterminées à 25°C, à partir de solutions, dans $CHCl_3$, des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du polyiniferter.

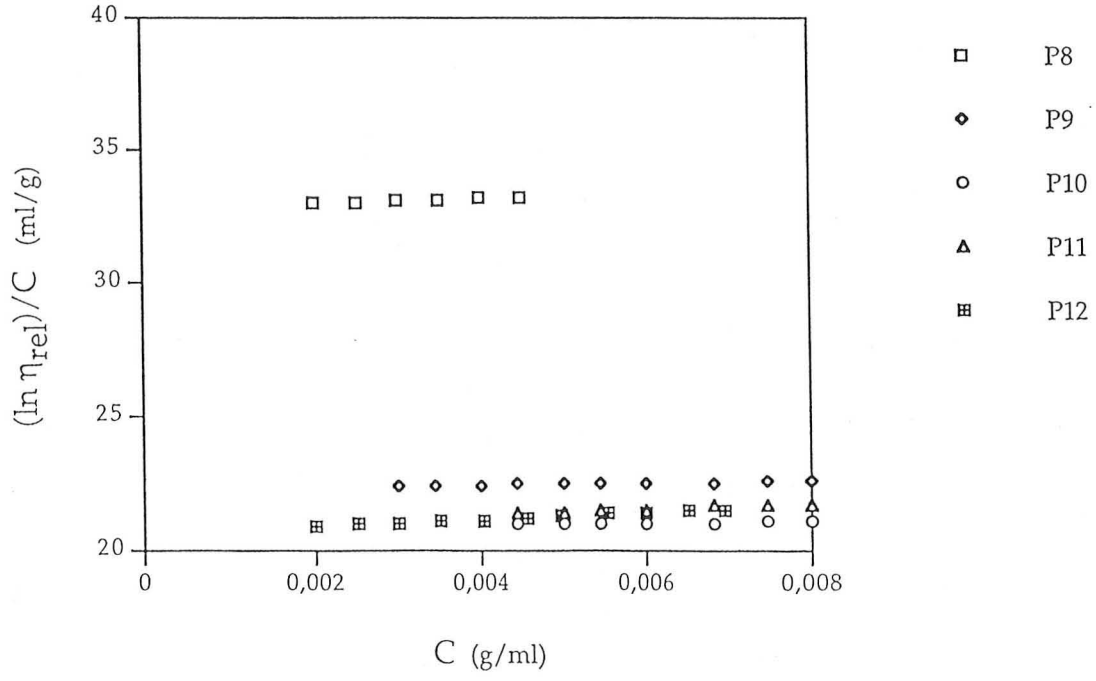


Figure III.6 : Rapports $(\ln \eta_{rel})/C$ déterminés à 25°C, à partir de solutions, dans $CHCl_3$, des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du polyiniferter.

On observe comme précédemment, une variation de la somme des coefficients d'Huggins et de Kramer. Au lieu d'être égal à 0,5, comme le suggère les calculs mathématiques, elle varie entre 0,560 et 0,624. Afin de fixer cette somme à sa valeur théorique tout en déterminant les différents paramètres viscosimétriques, nous avons utilisé la relation (14). La viscosité intrinsèque et le coefficient k_1 ainsi obtenus sont présentés dans le tableau III.4.

Nom des copolymères	(a) % en motifs oxyéthylène	[η] (ml/g)	Coefficient de Huggins k_1
P8	17,38	32,71	0,604
P9	28,50	22,29	0,584
P10	37,01	20,67	0,631
P11	36,57	20,85	0,777
P12	39,78	20,58	0,844

(a) Calculé à partir des spectres RMN ^1H des copolymères.

Tableau III.4 : Paramètres viscosimétriques déterminés dans $CHCl_3$, à 25°C, à l'aide de la relation (14) (paragraphe II.2), pour les copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés à l'aide du polyiniferter.

On remarque dans ce cas , une évolution plus nette des coefficients k_1 selon les polymères étudiés. Du copolymère P8 au copolymère P12, les valeurs du coefficient d'Huggins subissent une sensible augmentation.
Cette dernière peut être interprétée selon la littérature[8], par une évolution de la conformation des macromolécules vers un arrangement plus compact de chacune d'entre elles, ou par une association de plusieurs entités en une organisation plus ou moins compacte. Ne connaissant, ni les différentes masses molaires, ni les structures des copolymères, mais seulement les teneurs en motifs oxyéthylène, il est difficile d'expliquer cette augmentation du coefficient d'Huggins. Cependant nous pouvons tout de même émettre quelques hypothèses. Lors d'études menées sur des poly(iodure de 3-alkyl-1-vinylimidazol-3-ium)s, Salamone et coll.[10] ont suggéré qu'en milieu $CHCl_3$, les polymères à longue chaîne alkyle (comportant 12 ou 16 carbones) possèdent une conformation étendue. Les macromolécules fortement solvatées se comporteraient comme des polymères linéaires classiques.

Dans notre cas, cette conformation peut être affectée par la présence des motifs oxyéthylène.

D'après les paramètres de polarité $E_T(30)$ (définition page 22) et de solubilité δ_x, les poly(oxyéthylène)s possèdent avec le chloroforme, des polarités comparables ainsi qu'une bonne solubilité. On notera également selon ces mêmes paramètres que les segments alkyles sont très solubles dans le chloroforme, ce qui laisse supposer une conformation assez étirée des macromolécules POE-P(VIC16Br) dans ce solvant. ($E_T(30)$ (POE) = >40,6 kcal/mol[13], $E_T(30)$ (octane) = 31,1 kcal/mol[14], $E_T(30)$ ($CHCl_3$) = 39,1 kcal/mol[14], δ_x (POE) = 20,2 $J^{0,5}cm^{-1,5}$ [11], δ_x (octane) = 15,6 $J^{0,5}cm^{-1,5}$ [12], δ_x ($CHCl_3$) = 19 $J^{0,5}cm^{-1,5}$ [12]).

Pour expliquer l'augmentation du coefficient d'Huggins k_1 avec la teneur en motifs oxyéthylène, on peut alors suggérer la formation d'associations croissantes entre ces motifs et les sites cationiques imidazolium. Travaillant en régime dilué, nous éliminerons a priori la possibilité d'associations intermoléculaires, pour priviliéger la probabilité d'associations intramoléculaires, c'est-à-dire la formation de repliements au sein de la macromolécule.

Outre l'augmentation du coefficient d'Huggins avec la teneur en motifs oxyéthylène, on note d'après les tableaux III.3 et III.4, une diminution de la viscosité intrinsèque des copolymères. Cette diminution peut ainsi être due à une baisse de la masse molaire et/ou à une probable augmentation de la compacité des macromolécules en solution, ce qui l'empêche alors d'être directement reliée à la taille réelle de la chaîne macromoléculaire.

Les valeurs des viscosités intrinsèques du tableau III.4, comme dans le tableau III.2 (paragraphe II.3), sont dans l'ensemble légèrement supérieures à la moyenne des valeurs de $[\eta]_H$ et $[\eta]_K$ (tableau III.3), voire très proches des viscosités intrinsèques $[\eta]_K$ déterminées à partir de l'équation de Kramer. Cette remarque, également soulignée par Maron et Reznik, fait ainsi généralement préférer l'équation de Kramer à l'équation d'Huggins, lors de la détermination de la viscosité par les équations du premier degré.

III - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COPOLYMERES A BLOCS POE-P(VIC16Br), EN SOLUTION AQUEUSE

III.1 - MISE EN SOLUTION DES COPOLYMERES

Les polymères amphiphiles cationiques résultant de l'enchaînement de motifs eux-mêmes amphiphiles cationiques sont rarement directement solubles dans l'eau, contrairement aux monomères dont ils sont issus[15].

Dans beaucoup de cas, ce sont des enchaînements où les sites cationiques sont situés à proximité de la chaîne principale, entre cette dernière et les segments hydrophobes latéraux. La difficulté de solubilisation est généralement expliquée dans la littérature, par la présence d'interactions entre les segments hydrophobes qui confineraient les sites cationiques au cœur des macromolécules, et les empêcheraient d'entrer en contact avec l'eau pour permettre la solubilisation. Elle a entre autres été remarquée lors d'études de polymères tels que les sels de poly(3-dodécyl-1-vinylimidazol-3-ium)[1,10], de poly(3-hexadécyl-1-vinylimidazol -3-ium)[1,10], de poly(3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium)[2] et de poly(2-(hexadécyldiméthylammonium)éthyl-méthacrylate)[16].

Il est cependant possible de solubiliser ce type de polymère en milieu aqueux, par une dissolution préalable dans un solvant organique (tel que les alcools), suivie d'une dilution à l'aide d'eau[1,2].

Ainsi, les copolymères POE-P(VIC16Br) synthétisés n'étant pas directement solubles dans l'eau, nous avons suivi ce protocole afin de les obtenir en solution aqueuse. Les solutions ont donc été préparées par solubilisation des macromolécules dans le *n*-propanol, puis par addition d'eau. Selon l'étude physico-chimique effectuée : tensiométrie, viscosimétrie, fluorimétrie..., nous avons fait varier la teneur en volume, en *n*-propanol entre 3% et 80%. Cette teneur dépend en fait, de la concentration de copolymère à solubiliser et du phénomène que nous avons voulu mettre en évidence. En toute rigueur, afin de se rapprocher du milieu purement aqueux, les solutions doivent contenir un minimum de *n*-propanol.

III.2 - FLUORIMETRIE

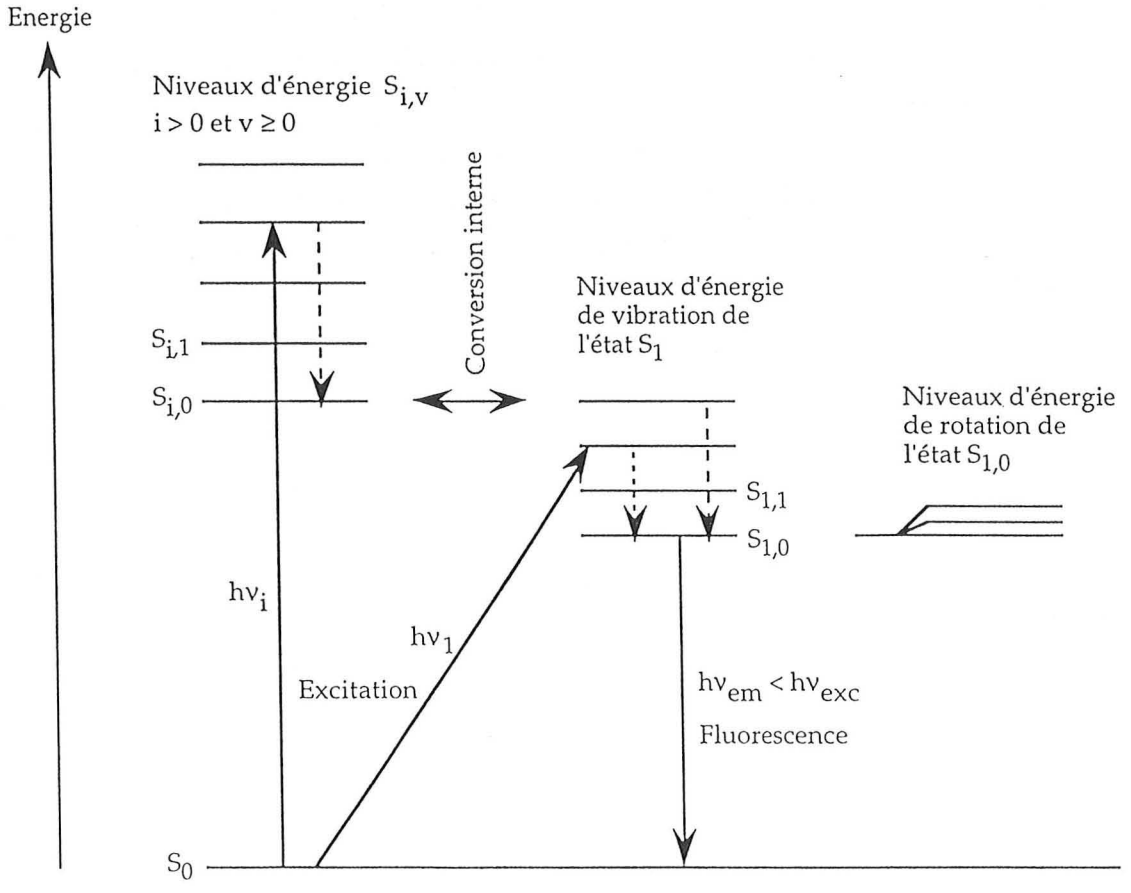
L'étude fluorimétrique a été réalisée en mode statique, à l'aide de deux sondes fluorescentes : le 1,1-dicyano-4-(*p*-diméthylaminophényl)-1,3-butadiène (DMAC) appartenant à la famille des rotors moléculaires, et le pyrène.
En solution, la fluorescence de ces deux sondes est particulièrement sensible au microenvironnement dans lequel elles se situent. Dans ce travail, cette intéressante propriété a été utilisée dans le but de détecter la formation de microdomaines hydrophobes au sein des solutions aqueuses, en fonction de la concentration en molécules amphiphiles. Comme systèmes amphiphiles, nous avons utilisé quelques copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) décrits dans le chapitre II, mais aussi du bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr). Cette molécule étant de structure similaire à celle du motif 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium présent en majorité dans les copolymères, elle nous a permis de comparer le comportement d'un motif amphiphile sous forme de molécule simple à celui d'enchaînements de motifs amphiphiles reliés à des segments POE.

Après un bref rappel concernant la spectroscopie de fluorescence, nous indiquerons pour chacune des sondes : pyrène et DMAC, les comportements fluorimétriques détectés en solution aqueuse, contenant des concentrations croissantes en système amphiphile. Afin d'interpréter ces comportements, nous avons également reporté les résultats extraits de la littérature[4,6,17], obtenus lorsque ces sondes de fluorescence sont introduites dans des solvants de polarités diverses.

III.2.1 - Rappels concernant la spectroscopie de fluorescence

Selon le diagramme de Jablonski (figure III.7), schématiquement, le phénomène de fluorescence d'une sonde se résume à l'émission de lumière lorsque les molécules passent de leur état singulet excité $S_{1,0}$ vers leur état fondamental S_0. Concrètement, en fluorescence statique, ce phénomène a lieu lorsque les molécules sont maintenues sous excitation à une certaine longueur d'onde (λ_{exc}), dépendant de la nature des sondes. Cette longueur d'onde est déterminée d'après le spectre d'absorption UV-visible, et correspond à une longueur d'onde pour laquelle l'intensité d'absorbance est maximale ou proche de son maximum.

Soumise à la longueur d'onde (λ_{exc}), les molécules absorbent des photons d'énergie $h\nu_{exc}$ (ou hc/λ_{exc}), et passent de leur état fondamental S_0 à un état excité $S_{i,v}$. Par des processus de transition non radiative, l'énergie des molécules diminue jusqu'à atteindre celle de leur état singulet excité $S_{1,0}$. Puis, les molécules reviennent dans leur état fondamental, en libérant des photons d'énergie $h\nu_{em}$ (ou hc/λ_{em}) inférieure à celle des photons absorbés au cours de l'excitation.



$h\nu_i$, $h\nu_1$, $h\nu_{exc}$: énergies des photons absorbés par les molécules
$h\nu_{em}$: énergie des photons émis par les molécules
$S_{i,v}$: états singulets excités

- - - > transition non radiative
——> transition radiative

Figure III.7 : Diagramme simplifié de Jablonski.

III.2.2 - Fluorimétrie du pyrène

La fluorescence du pyrène en mode statique est couramment utilisée comme moyen de détection des microdomaines hydrophobes formés par des tensioactifs[3,4,18,19] ou par des polymères amphiphiles en solution aqueuse[3,4,18,19,21,22,23,24,25].

Le profil caractéristique des spectres de fluorescence est généralement similaire à celui reporté sur la figure III.8. La faible concentration de pyrène utilisée (dans notre cas : $1{,}03.10^{-6}$ mol/l) permet d'éviter la formation d'excimères, et de limiter la fluorescence à celle des molécules de pyrène "isolées". Sur ces spectres, les valeurs retenues sont essentiellement les intensités maximales I_1 et I_3 des pics notés 1 et 3, correspondant aux longueurs d'onde $\lambda_1 = 372$ nm et $\lambda_3 = 383$ nm.

Dans la suite de ce paragraphe, nous verrons comment ces différentes valeurs évoluent selon l'environnement de la sonde et comment elles permettent de détecter la présence de microdomaines hydrophobes en solution aqueuse.

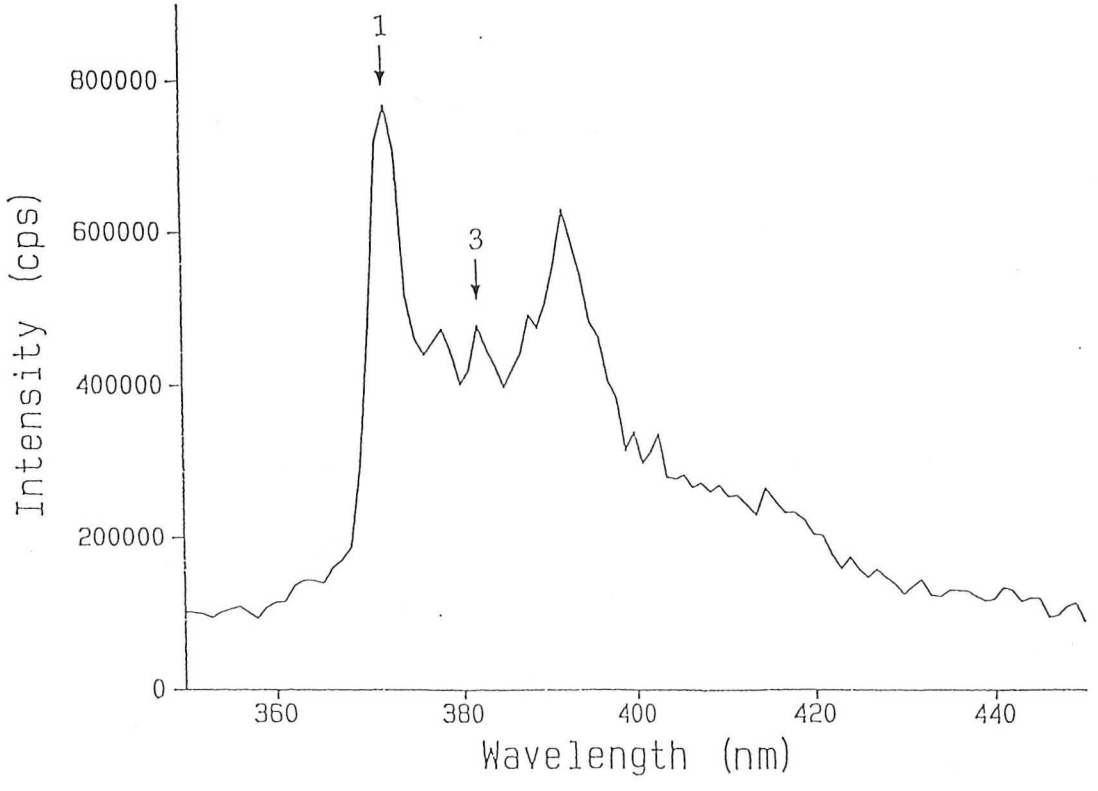


Figure III.8 : Spectre de fluorescence du pyrène ($1{,}03.10^{-6}$ mol/l), dans un mélange eau/propanol (v97/v3), à 25°C, pour λ_{exc} = 339 nm.

a) - Fluorimétrie du pyrène dans divers solvants

Selon la polarité du microenvironnement dans lequel le pyrène se situe, le rapport I_1/I_3 des intensités de fluorescence évolue. Cette évolution peut être mise en évidence par la figure III.9 extraite de la littérature[4,17]. Elle indique différentes valeurs du rapport I_1/I_3 en fonction des solvants employés, classés selon l'échelle de polarité définie par Dimroth et Reichardt[14]. Cette échelle a été établie à partir des effets de solvant constatés sur l'absorption en spectroscopie UV-visible de pyridinium-N-phénolbétaïne. En effet, selon le solvant dans lequel elle est solubilisée, cette molécule absorbe à des longueurs d'onde variables.
Par exemple, dans l'éther diphénylique, elle absorbe à 810 nm, tandis que dissoute dans l'eau, l'absorption maximale se situe à 453 nm. Dimroth et Reichardt ont déterminé pour au moins 270 solvants, la longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale de la bétaïne ainsi que la valeur de l'énergie notée $E_T(30)$, associée à cette transition.

$$E_T(30) = \frac{h\,c\,N}{\lambda} \qquad \text{exprimée en kcal/mol} \qquad (17)$$

Avec : h : constante de Planck ($6{,}63.10^{-34}$ J.s * $0{,}239.10^{-3}$) kcal.s
c : vitesse de la lumière 3.10^8 m.s^{-1}
N : nombre d'Avogadro $6{,}022.10^{23}$
λ : longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale

Le paramètre $E_T(30)$ correspond en fait, à l'énergie de solvatation de la sonde dans le solvant considéré, et reflète assez bien les interactions au niveau moléculaire entre le solvant et le soluté. Il mesure une valeur relative à l'environnement très proche (ou microenvironnement) de la bétaïne. Pour cette raison et parce qu'il a pu être déterminé pour un très grand nombre de solvants, ce paramètre est souvent utilisé comme référence, pour exprimer au niveau local l'effet de la la polarité d'un solvant par rapport à un autre. Il est à noter que, dans cette échelle, plus la valeur de $E_T(30)$ est élevée, plus le solvant est polaire.

Sur la figure III.9, nous constatons deux évolutions sensiblement linéaires du rapport des intensités I_1/I_3 en fonction du paramètre $E_T(30)$, l'une caractérisant les solvants aprotiques (1) et l'autre, les solvants protiques (2).

Les équations modélisant ces évolutions[4] sont respectivement :

Pour 1	$I_1/I_3 = 0{,}062 * E_T(30) - 1{,}025$	$r = 0{,}955$	(18)
Pour 2	$I_1/I_3 = 0{,}050 * E_T(30) - 1{,}356$	$r = 0{,}989$	(19).

Pour chacune de ces évolutions, on note que le rapport I_1/I_3 diminue avec le paramètre $E_T(30)$. Une diminution de I_1/I_3 signifie donc visiblement, une baisse de la polarité du microenvironnement dans lequel se trouve la sonde.

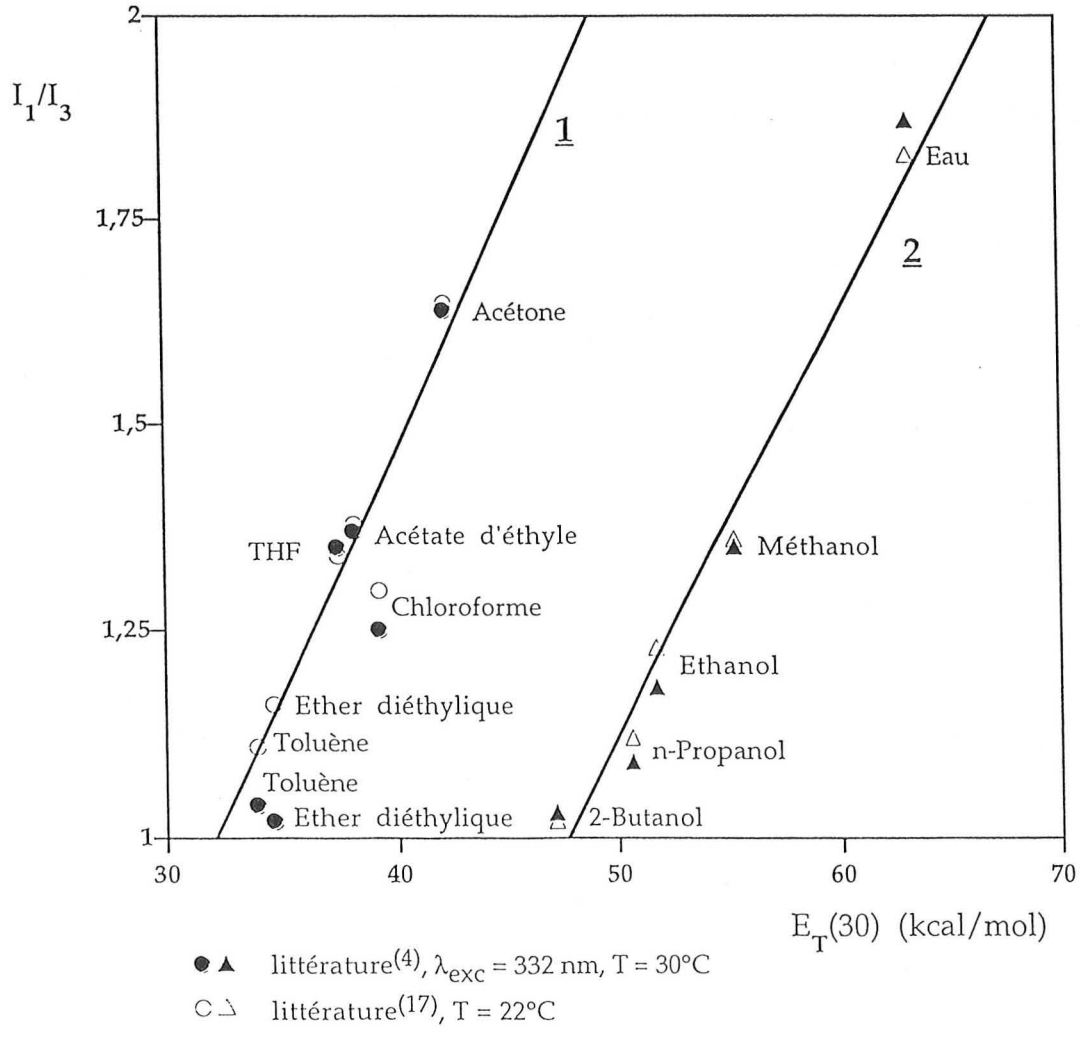


Figure III.9 : Rapports I_1/I_3 des intensités de fluorescence du pyrène en solution, en fonction des paramètres $E_T(30)$ des solvants considérés.

b) - Fluorimétrie du pyrène en solution aqueuse en présence de différents systèmes amphiphiles

Les spectres de fluorescence du pyrène exploités dans ce paragraphe ont été réalisés à partir de solutions aqueuses, à 25°C, en présence de concentrations croissantes en bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (HMIBr) ou en copolymère à blocs POE-P(VIC16Br).
En raison des problèmes de solubilisation des copolymères dans l'eau pure (paragraphe III.1), toutes les expériences, afin de pouvoir être comparées, ont été effectuées à partir de mélange eau/*n*-propanol dans les proportions (v97/v3).

Dans le cas des tensioactifs classiques, l'étude fluorimétrique du pyrène est généralement effectuée dans le but de déterminer la concentration micellaire critique (CMC). En effet, sur un certain domaine, lorsque la concentration en tensioactif augmente en solution aqueuse, le rapport I_1/I_3 des intensités de fluorescence du pyrène est stable (plateau initial), diminue puis se stabilise à nouveau (plateau final). Dans la littérature, afin que la valeur de la CMC coïncide avec celle détectée en conductimétrie, certains auteurs[19] déterminent cette concentration à partir du moment où le rapport I_1/I_3 cesse d'évoluer. Dans notre cas, pour le modèle HMIBr et en fonction des mesures de tensiométrie (paragraphe III.5), elle équivaut plutôt à la concentration à partir de laquelle I_1/I_3 diminue. C'est donc cette valeur que nous indiquerons pour repérer la formation des micelles du bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium.

Dans le cas des polymères amphiphiles, on remarque également une baisse du rapport I_1/I_3 des intensités de fluorescence du pyrène, lorsque la concentration en macromolécule en solution aqueuse augmente. Par analogie avec les systèmes tensioactifs traditionnels, nous déterminerons une concentration notée C_m, à partir de laquelle la sonde détecte des microdomaines hydrophobes. Cette concentration est généralement observée lorsque la valeur de I_1/I_3 des solutions commence à baisser par rapport à celle obtenue dans le solvant seul ou en présence de très faibles quantités de polymère.

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la concentration micellaire critique CMC et la concentration de formation des microdomaines hydrophobes C_m :

Méthode graphique :

En tenant compte des indications précédentes, la CMC ou la C_m sont obtenues graphiquement, à partir des courbes exprimant les rapports I_1/I_3 d'intensité de fluorescence du pyrène en fonction de log C, où C représente les concentrations en système amphiphile des solutions considérées.

Méthode analytique (d'après[20,21]) :

Le pyrène se répartissant dans le solvant (eau/*n*-propanol) et la phase constituée par les microdomaines hydrophobes du polymère ou des micelles du tensioactif ; cette méthode consiste à appliquer le modèle de séparation de phases. Ainsi, on considère la phase (m) constituée par les microdomaines hydrophobes du polymère ou des micelles, et la phase aqueuse (s). En supposant que l'évolution du rapport I_1/I_3 est linéaire en fonction de la répartition du pyrène dans chacune des phases, on écrit l'équation (20) ci-dessous :

$$(I_1/I_3) = \frac{(Pyr)_m}{(Pyr)} * (I_1/I_3)_m + \frac{(Pyr)_s}{(Pyr)} * (I_1/I_3)_s \qquad (20)$$

Avec : (Pyr) : concentration totale en pyrène ;
$(Pyr)_m$: concentration du pyrène dans la phase hydrophobe (m) ;
$(Pyr)_s$: concentration du pyrène dans la phase aqueuse (s) ;
$(I_1/I_3)_m$, $(I_1/I_3)_s$: rapports des intensités de fluorescence I_1 et I_3, dans chacune des phases (m) et (s).

Le pyrène étant réparti selon un équilibre thermodynamique entre les phases (m) et (s), on peut écrire la relation (21) en assimilant les activités aux concentrations.

$$\text{(pyrène)} + \underset{\text{microdomaines hydrophobes}}{\text{(m)}} \underset{K}{\rightleftharpoons} \text{(pyrène,m)}$$

K, régissant l'équilibre ci-dessus, peut alors être définie comme la constante d'association du pyrène envers les microdomaines hydrophobes du polymère ou des micelles de tensioactif.

$$K = \frac{(Pyr)_m}{(Pyr)_s\,(C - C_m \text{ ou CMC})} \qquad (21)$$

En tenant compte de cette relation (21), l'équation (20) devient :

$$(I_1/I_3)_s - (I_1/I_3) = \frac{[(I_1/I_3)_s - (I_1/I_3)_m]\, K\,(C - C_m \text{ ou CMC})}{K\,(C - C_m \text{ ou CMC}) + 1} \qquad (22)$$

Avec : C : concentration en système amphiphile ; et Cm ou CMC : concentrations en système amphiphile à partir desquelles les microdomaines hydrophobes sont détectés.
Ainsi, connaissant (I_1/I_3) en fonction de la concentration en système amphiphile et $(I_1/I_3)_s$; il est possible de déduire C_m ou CMC, $(I_1/I_3)_m$ et K, en appliquant la relation (22) aux résultats expérimentaux.

* *Cas du bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr)*

L'exploitation des spectres de fluorescence du pyrène, dissous dans des solutions aqueuses de HMIBr, a permis d'obtenir une des courbes sur la figure III.10.
Pour de faibles concentrations en HMIBr, le système détecte une polarité égale à celle du solvant utilisé ; puis lorsque la concentration augmente, le rapport (I_1/I_3) diminue et se stabilise. Ainsi, en présence de certaines quantités de HMIBr, selon les résultats du paragraphe a), le microenvironnement du pyrène devient de moins en moins polaire. Comme pour les tensioactifs, ce phénomène correspond à la formation de micelles. La préférence du pyrène pour les micelles, ayant un caractère moins polaire que la solution aqueuse, fait baisser le rapport (I_1/I_3).
Cette baisse de I_1/I_3 s'effectue sur un domaine de concentrations en HMIBr assez étroit, compris entre $3{,}75.10^{-4}$ mol/l et $6{,}50.10^{-4}$ mol/l. Afin de se rapprocher de la valeur obtenue en tensiométrie : $4{,}70.10^{-4}$ mol/l, la CMC de HMIBr a été déterminée à partir de la figure III.10 lorsque le rapport I_1/I_3 diminue, c'est-à-dire lorsque la concentration est égale à $3{,}75.10^{-4}$ mol/l.
Suite à cette diminution, le rapport I_1/I_3 se stabilise pour une valeur égale à 1,3. La polarité de l'environnement du pyrène cesse d'évoluer en fonction de la concentration en HMIBr. Cette même valeur de stabilisation a déjà été remarquée dans la littérature, notamment lors des études :

1 - du chlorure d'hexadécyldiméthyl-4-vinylbenzylammonium dans l'eau pure, à 25°C[18,19] ;
2 - du bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium, dans un solvant (éthanol/*n*-propanol/eau) dans les proportions (v1/v3/v96), à 30°C[4] ;

3 - du bromure de cétyltriméthylammonium dans un solvant (éthanol/*n*-propanol/eau) dans les proportions (v1/v3/v96), à 30°C[4].

Chacune des molécules amphiphiles cationiques citées ci-dessus diffère de par la nature de sa tête polaire. Apparemment, cette différence ne provoque aucun changement sur la polarité détectée par le pyrène (études 2 et 3). Nous considérerons donc que, pour des solutions de concentrations en amphiphile supérieures à la CMC, le pyrène se trouve préférentiellement dans l'environnement proche des chaînes hydrophobes.

Afin de déterminer la constante d'association (K) du pyrène avec les micelles du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium, nous avons appliqué la relation (22) aux résultats expérimentaux. Par régression non linéaire multiple des points exprimant $[(I_1/I_3)_s-(I_1/I_3)]$ en fonction de la concentration en molécule amphiphile (figure III.11), on obtient outre la valeur de K, celles de la CMC et de $(I_1/I_3)_m$:

$K = 24733$ l/mol
$(I_1/I_3)_m = 1,28$
$CMC = 4,4.10^{-4}$ mol/l

Par cette méthode, la concentration micellaire critique obtenue est quasiment identique à celle détectée par tensiométrie (paragraphe III.5), et la valeur de $(I_1/I_3)_m$ est très proche de celle déterminée graphiquement lorsque le rapport (I_1/I_3) n'évolue plus en fonction de la concentration en HMIBr (figure III.10).

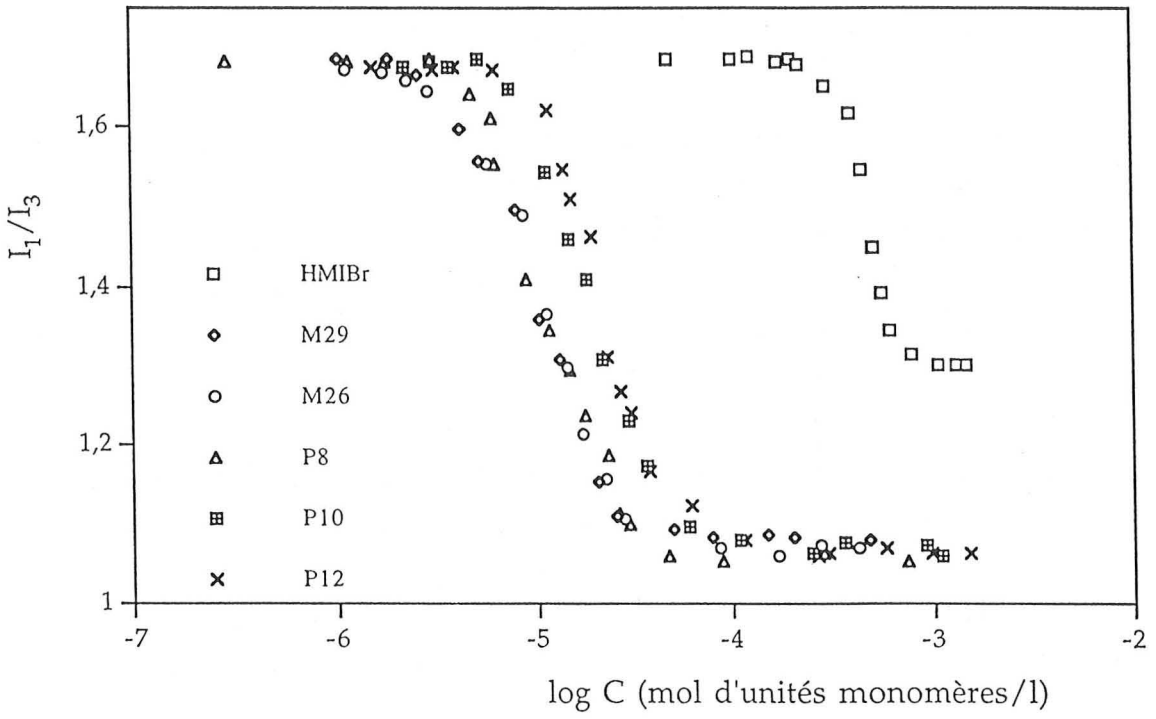
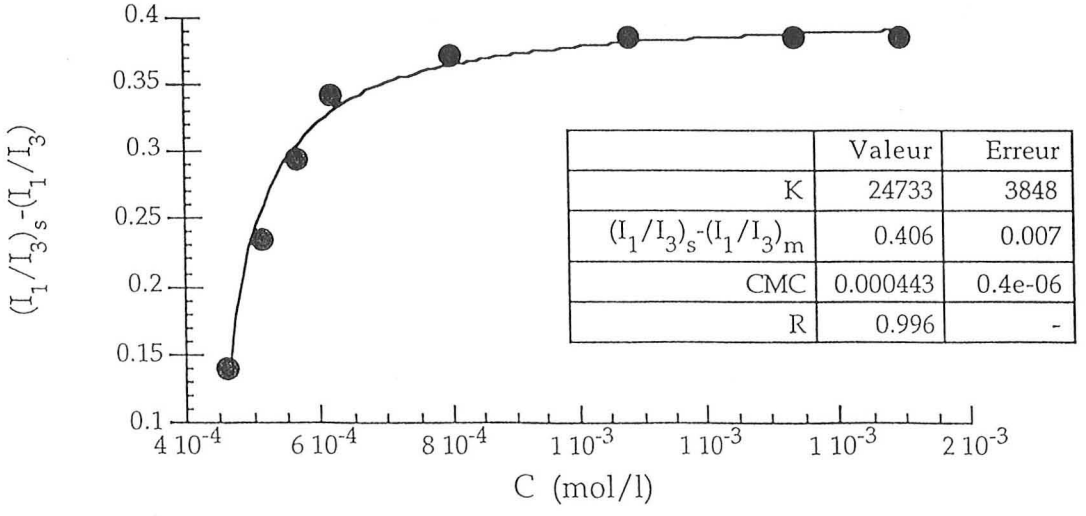


Figure III.10 : Evolution du rapport I_1/I_3 des intensités de fluorescence du pyrène en fonction de log C, où C représente la concentration soit en bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr), soit en copolymère à blocs POE-P(VIC16Br) en solution aqueuse eau/n-propanol (v97/v3), à 25°C, λ_{exc} = 339 nm.



	Valeur	Erreur
K	24733	3848
$(I_1/I_3)_s-(I_1/I_3)_m$	0.406	0.007
CMC	0.000443	0.4e-06
R	0.996	-

Figure III.11 : Courbe de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration C en HMIBr, à 25°C, en solution aqueuse eau/n-propanol (v97/v3). Détermination par la méthode analytique de la CMC, de K et de $(I_1/I_3)_m$ à partir de l'équation (22).

** Cas des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br)*

Les spectres de fluorescence du pyrène exploités dans ce paragraphe ont été réalisés en présence des copolymères POE-P(VIC16Br) synthétisés à l'aide du macroiniferter ou du polyiniferter.
En ce qui concerne les copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter, nous avons choisi les macromolécules notées M29 et M26, possédant pour la première : une forte viscosité associée à une faible teneur en motifs oxyéthylène, et pour la seconde : une plus faible viscosité intrinsèque associée à une plus forte teneur en motifs oxyéthylène. Parmi les copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter, nous avons étudié les macromolécules notées P8, P10 et P12, dont les caractéristiques sont répertoriées dans le tableau III.5.

Nom des systèmes amphiphiles	(c) [η] (ml/g)	(d) % en motifs oxyéthylène	(e) M (g/mol)	(f) C_m ou CMC méthode graphique (mol d'unités monomères/l)	(g) C_m ou CMC méthode analytique (mol d'unités monomères/l)	(h) K (l/mole d'unités monomères)
HMIBr	-	-	387,45	$3,75.10^{-4}$	$4,40.10^{-4}$	24733
(a) M29	97,47	4,36	383,97	$3,33.10^{-6}$	$3,81.10^{-6}$	479453
M26	48,47	14,16	349,13	$4,08.10^{-6}$	$4,87.10^{-6}$	274286
(b) P8	32,71	17,38	337,69	$4,15.10^{-6}$	$4,70.10^{-6}$	207373
P10	20,67	37,01	267,91	$6,98.10^{-6}$	$7,15.10^{-6}$	180314
P12	20,58	39,78	258,06	$10,26.10^{-6}$	$11,04 .10^{-6}$	165952

(a,b) Copolymères synthétisés respectivement à l'aide du macroiniferter et du polyiniferter.

(c) Viscosité intrinsèque déterminée dans $CHCl_3$, à 25°C.

(d) Calculé d'après les spectres RMN ^1H des copolymères.

(e) Masse molaire moyenne d'une unité monomère en tenant compte des différentes teneurs en motifs oxyéthylène et VIC16Br.

(f,g) Concentrations à partir desquelles le pyrène détecte les microdomaines hydrophobes des copolymères ou de HMIBr.

(h) Constante d'association du pyrène aux microdomaines hydrophobes des copolymères ou de HMIBr.

Tableau III.5 : Caractéristiques de HMIBr et des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br), déterminées par spectroscopie de fluorescence du pyrène ($1,03.10^{-6}$ mol/l) en solution eau/n-propanol (v97/v3), à 25°C, pour λ_{exc} = 339 nm.

Les courbes de la figure III.10, reliant les rapports de fluorescence du pyrène (I_1/I_3) aux concentrations des copolymères, ont globalement le même profil que celle obtenue à partir des solutions de HMIBr. Afin de pouvoir les comparer, les concentrations en copolymère ont été exprimées en mol d'unités monomères/l, selon les équations (23) et (24), en tenant compte de la proportion des motifs oxyéthylène et VIC16Br.

$$C \text{ (mol d'unités monomères/l)} = \frac{C\ (g/l)}{M} \qquad (23)$$

$$M = \frac{\%\ MO}{100} * M_1 + \left(1 - \frac{\%\ MO}{100}\right) * M_2 \qquad (24)$$

Avec : % MO : pourcentage en motifs oxyéthylène,
M : masse molaire moyenne d'une unité monomère,
M_1 : masse molaire d'un motif oxyéthylène (44 g/mol),
M_2 : masse molaire d'un motif VIC16Br (399,5 g/mol).

En comparant les courbes (I_1/I_3) *vs* log C de la figure III.10, nous constatons quelques différences de comportement, déjà relevées dans la littérature[3,4,18], entre un enchaînement de motifs amphiphiles et un modèle du motif amphiphile. En effet, en présence des copolymères, la baisse de (I_1/I_3) s'effectue :

- sur un domaine de concentration (ou plutôt de log C) un peu plus important qu'avec HMIBr ;
- pour des concentrations nettement plus faibles que dans le cas de HMIBr.

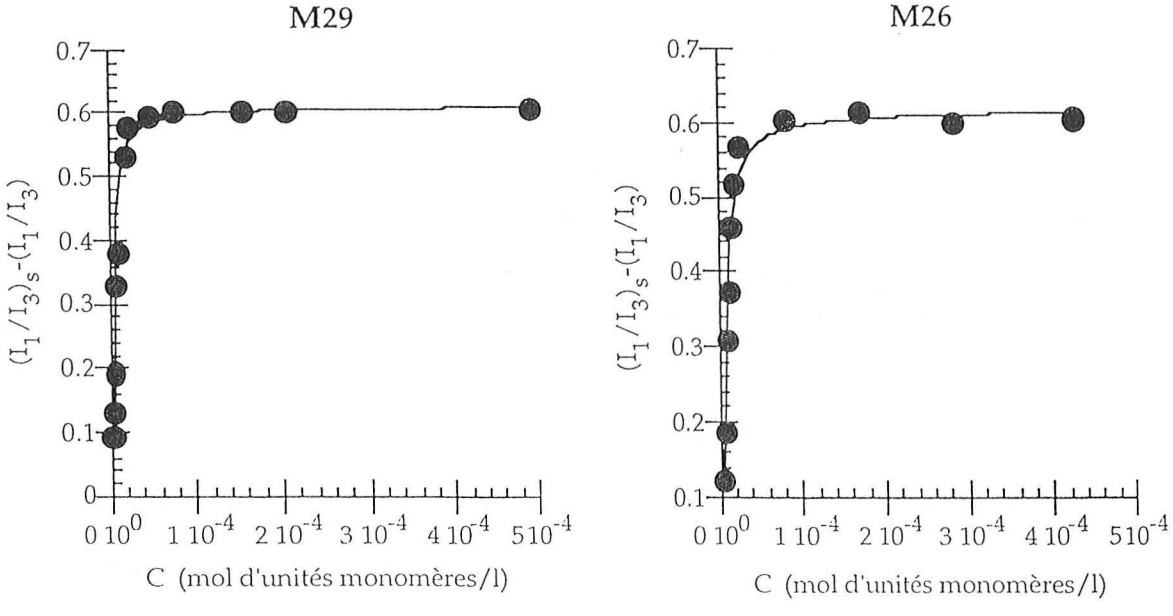
Les concentrations de formation des microdomaines (C_m), selon les copolymères, varient entre 3.10^{-6} et 11.10^{-6} mol d'unités monomères/l, alors que la CMC de HMIBr est égale à $4,4.10^{-4}$ mol/l. Dès l'introduction d'une infime quantité de copolymère en solution aqueuse, le pyrène détecte la présence de microdomaines hydrophobes. On note cependant une légère différence entre les macromolécules (tableau III.5) ; globalement, la valeur des concentrations C_m détectée par le pyrène augmente avec le caractère hydrophile du copolymère (ou avec la baisse de la viscosité intrinsèque dans $CHCl_3$).

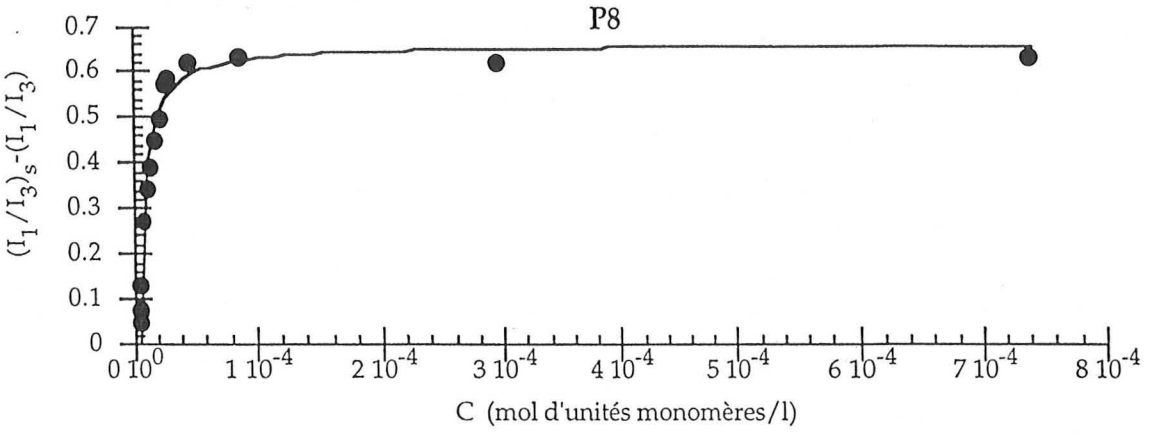
Selon la figure III.10, nous constatons également que la valeur du plateau final de (I_1/I_3) est plus faible dans le cas des copolymères (1,06) qu'en présence de HMIBr (1,3). La valeur (1,06) confirme celle obtenue lors de précédents travaux[26] réalisés dans les mêmes conditions de température et de solvant, à partir

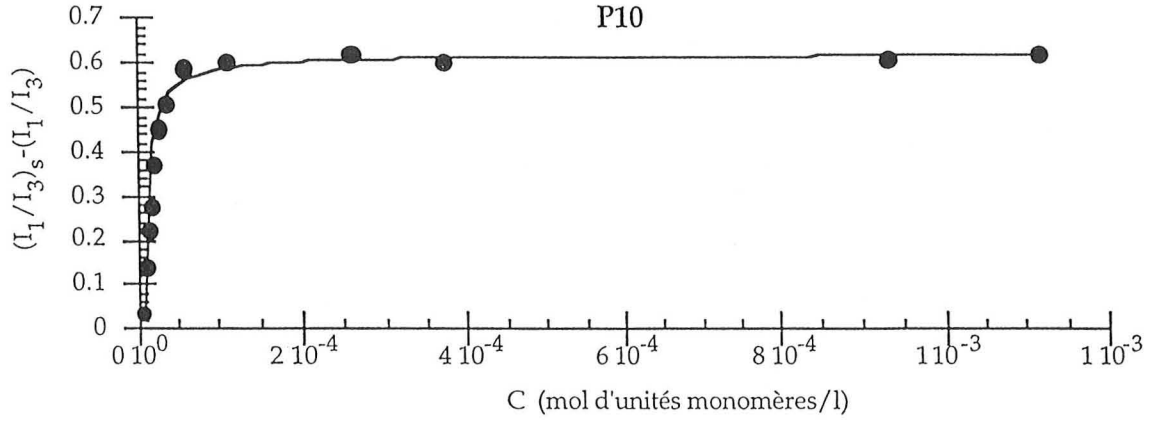
d'homopolymère P(VIC16Br) ; et montre (figure III.9) que la polarité de l'environnement du pyrène est plus faible dans les microdomaines hydrophobes des polymères que dans ceux des micelles de HMIBr. D'après le tableau III.5, cette diminution de polarité s'accompagne d'une brusque augmentation de la constante d'association du pyrène envers les microdomaines hydrophobes.

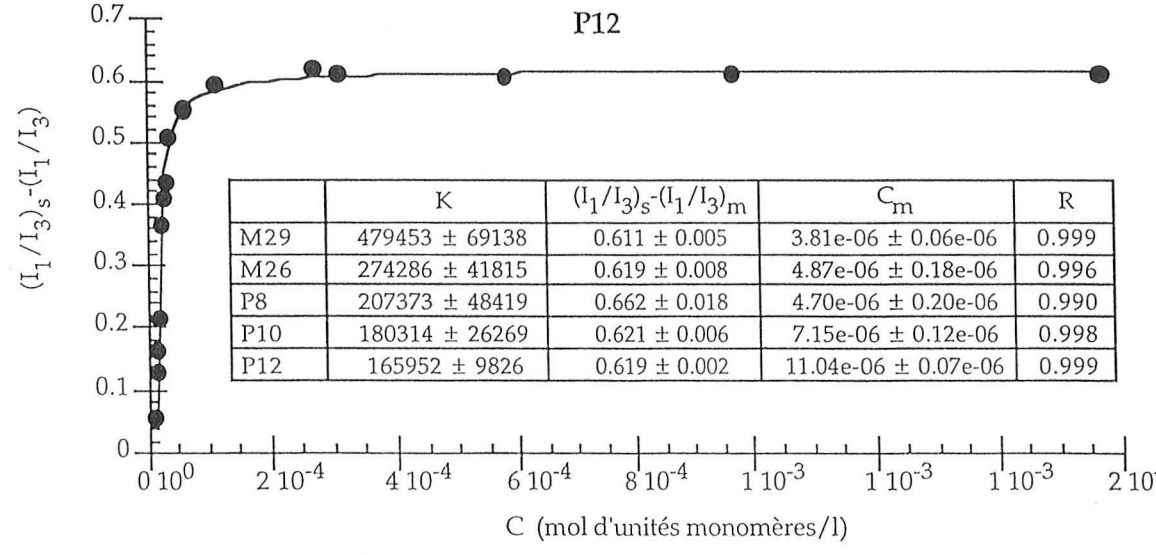
A priori, la plus forte polarité des solutions de HMIBr peut être reliée au processus d'échange plus fréquent des molécules amphiphiles dans le cas des micelles de tensioactifs traditionnnels, que dans le cas des microdomaines hydrophobes des polymères. La structure moins figée, moins compacte des micelles pourrait permettre au milieu aqueux de venir plus au contact de la sonde, d'augmenter ainsi la polarité du microenvironnement du pyrène et de diminuer l'association du pyrène avec les microdomaines hydrophobes.

En ce qui concerne la série des copolymères étudiés, bien que les polarités des microdomaines détectés par le pyrène soient toutes équivalentes, nous remarquons quelques écarts entre les constantes d'association K (tableau III.5). Il semble que l'association du pyrène avec les microdomaines hydrophobes (figure III.12) augmente avec l'hydrophobie et la viscosité intrinsèque (mesurée dans le chloroforme) des macromolécules. Les valeurs de K restent cependant, quel que soit le copolymère, du même ordre de grandeur ($1,6.10^5$-$4,8.10^5$ l/mol) et se démarque vraiment de celle de HMIBr. Cette préférence du pyrène pour les macromolécules plus hydrophobes a également été remarquée lors de l'étude de poly (N - dodécylacrylamide *-co-* bromure de 4 - méthyl - 1 - vinylpyridinium)s statistiques[21].









	K	$(I_1/I_3)_s-(I_1/I_3)_m$	C_m	R
M29	479453 ± 69138	0.611 ± 0.005	3.81e-06 ± 0.06e-06	0.999
M26	274286 ± 41815	0.619 ± 0.008	4.87e-06 ± 0.18e-06	0.996
P8	207373 ± 48419	0.662 ± 0.018	4.70e-06 ± 0.20e-06	0.990
P10	180314 ± 26269	0.621 ± 0.006	7.15e-06 ± 0.12e-06	0.998
P12	165952 ± 9826	0.619 ± 0.002	11.04e-06 ± 0.07e-06	0.999

Figure III.12 : Courbes de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration C des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) M26, M29, P8, P10 ou P12, en solution eau/n-propanol (v97/v3), à 25°C. Détermination par la méthode analytique de C_m, K et $(I_1/I_3)_m$, à partir de l'équation (22).

III.2.3 - Fluorimétrie du 1,1-dicyano-4-(*p*-diméthylaminophényl)-1,3-butadiène, noté (DMAC)

Le DMAC appartient à la famille des rotors moléculaires fluorescents. Ces sondes particulières sont des systèmes Π conjugués, dont la délocalisation électronique est fortement accentuée par la présence de groupes donneur et accepteur d'électrons aux extrémités. Généralement, ces groupes sont, soit de part et d'autre de cycles aromatiques de type benzène, benzylidène ou cinnamylidène, soit intégrés dans des molécules plus complexes de type cyanine telles que le cristal violet ou l'iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-carbocyanine (figure III.13).

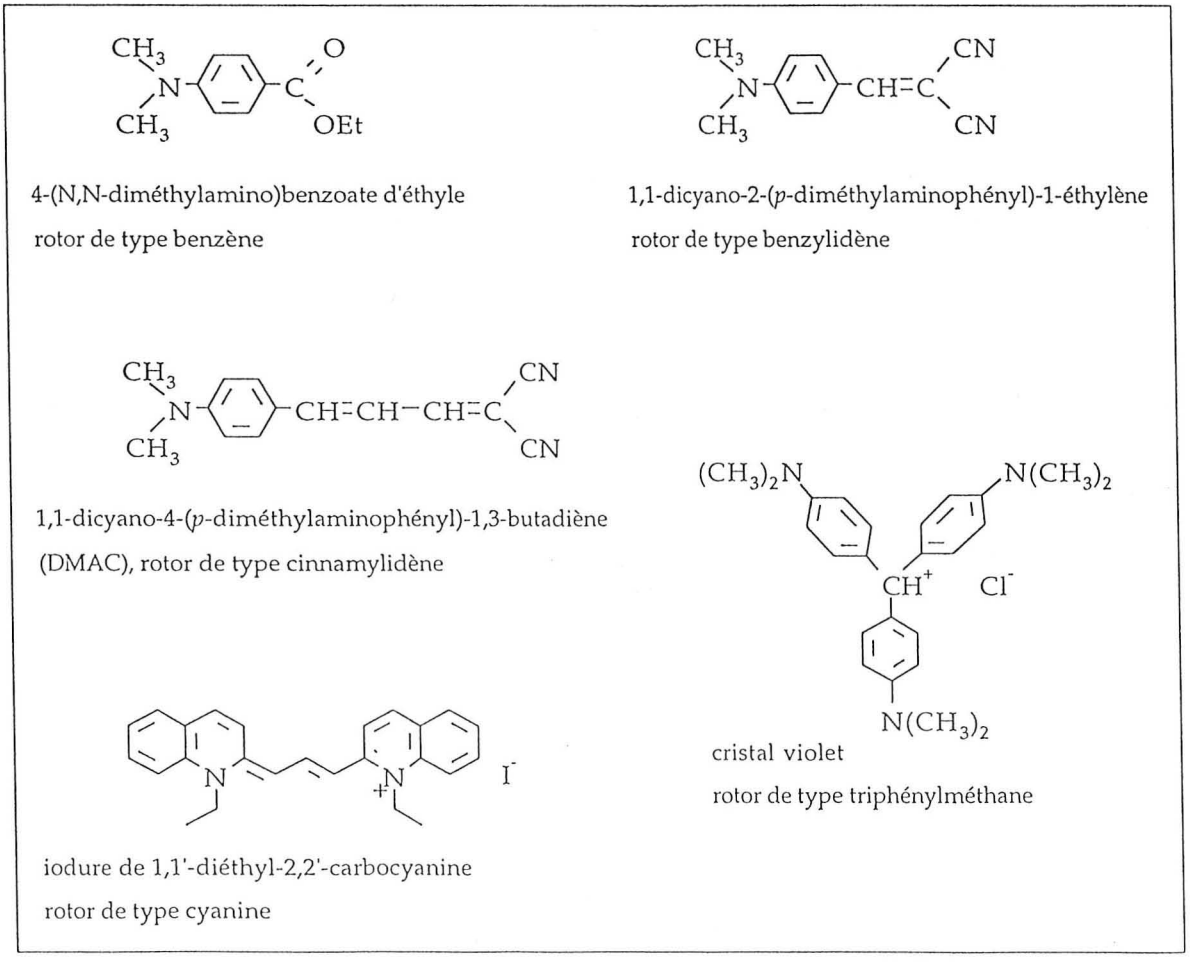


Figure III.13 : Exemples de rotors moléculaires fluorescents.

Les rotors moléculaires sont des molécules pour lesquelles : l'absorption d'un photon à une longueur d'onde appropriée entraîne la formation d'un état électronique excité qui se relaxe, à la fois par voie radiative avec émission de

fluorescence, et par voie non radiative par suite de mouvements rotatoires internes de ces molécules.

Le processus de fluorescence est particulièrement sensible à la température[27,28], ainsi qu'à la polarité[4,6,29,30,31] et à la viscosité[27,31] du microenvironnement dans lequel la sonde se situe. Par exemple, d'après l'étude du 1,1-dicyano-2-(*p*-diméthylaminophényl)-1-éthylène[31] (figure III.13), un accroissement de la polarité du milieu environnant la sonde provoque un déplacement de la fluorescence vers des longueurs d'onde plus élevées. Egalement, une augmentation de la viscosité entraîne l'obtention d'un rendement quantique de fluorescence plus important. Ces propriétés, plus ou moins accentuées selon la nature de la sonde considérée, sont très utilisées, notamment pour expliquer le comportement des polymères en solution[4,6,30,31,32], à l'état solide[31,32,33,34] ou lors de leur synthèse[31,35]. Elles ont également été employées pour mettre en évidence et comparer la formation de vésicules de différents tensioactifs[36,37].

Le DMAC est une sonde qui a été récemment très étudiée au Département de Chimie-Physique des Réactions de l'ENSIC[4,6,35,38]. En collaboration avec ce laboratoire, nous avons utilisé les propriétés de cette sonde, afin de détecter la formation et la cohésion de microdomaines hydrophobes, dans le cas de solutions aqueuses comportant différentes concentrations en bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr) ou en copolymère à blocs POE-P(VIC16Br). Pour cela, chaque solution contenant $3{,}88.10^{-6}$ mol/l de DMAC a été maintenue sous une longueur d'onde d'excitation de 493 nm pendant l'acquisition du spectre d'émission de fluorescence entre 500 et 750 nm (figure III.14).

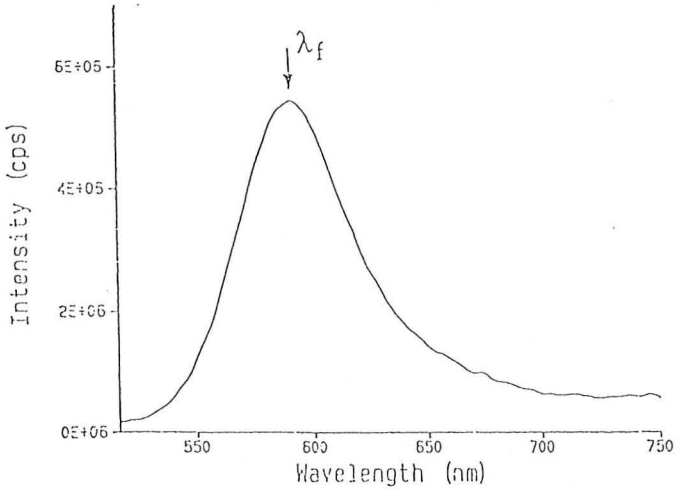


Figure III.14 : Spectre de fluorescence de DMAC ($3{,}88.10^{-6}$ mol/l) dans un mélange eau/n-propanol (v97/v3), T = 25°C, pour λ_{exc} = 493 nm.

Nous avons étudié pour la même expérience :

- dans un premier temps, la variation des longueurs d'onde de fluorescence (correspondant à un changement de polarité des micro-environnements) du DMAC en fonction des concentrations d'amphiphile ;
- dans un second temps, l'évolution du rendement quantique de fluorescence (correspondant à un changement de la viscosité des micro-environnements) de la sonde.

III.2.3.1 - Fluorimétrie du DMAC en fonction de la polarité de son micro-environnement

a) - Dans divers solvants

Lors d'une précédente étude[4], il a été mis en évidence l'augmentation de la longueur d'onde d'émission de fluorescence (λ_f) (où l'intensité est maximale) avec la polarité du solvant considéré. Cette évolution mesurée à 30°C est représentée sur la figure III.15, en fonction du paramètre $E_T(30)$ défini par Dimroth et Reichardt[14] (cf paragraphe III.2.2-a).

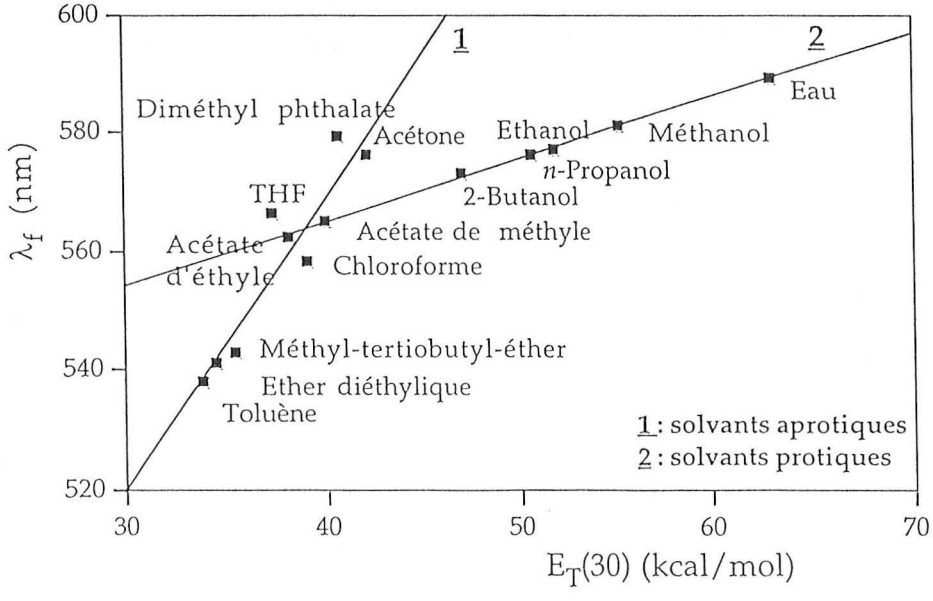


Figure III.15 : Longueur d'onde d'émission de fluorescence (λ_f) du DMAC, à 30°C, en solution, en fonction du paramètre $E_T(30)$ des solvants considérés, λ_{exc} = 490 nm.

Comme dans le cas du pyrène, on remarque deux évolutions linéaires de la fluorescence du DMAC en fonction de la polarité de son environnement. La première (1) regroupe les solvants aprotiques et la seconde (2), les solvants protiques. Les droites correspondantes sont définies par les relations suivantes :

(1) $\lambda_f = 4{,}88 * E_T(30) + 373{,}4$ $r = 0{,}966$ (25)

(2) $\lambda_f = 1{,}06 * E_T(30) + 522{,}4$ $r = 0{,}999$ (26)

b) - Dans des solutions aqueuses en présence de concentrations croissantes en différents systèmes amphiphiles

Comme dans le cas du pyrène : les expériences ont toutes été effectuées en solution aqueuse, dans un solvant eau/*n*-propanol (v97/v3), à 25°C ; et les courbes résultantes, exprimant ici λ_f du DMAC en fonction de la concentration en système amphiphile des solutions, ont le même profil (figure III.16). Pour de faibles concentrations, la longueur d'onde d'émission de fluorescence d'intensité maximale du DMAC est égale à celle du DMAC seul dans le mélange eau/*n*-propanol (v97/v3) (plateau initial) ; puis lorsque la concentration augmente, elle diminue et se stabilise (plateau final). Pour chacun des systèmes étudiés, nous avons relevé et comparé dans la suite de ce paragraphe, les informations extraites de ces évolutions.

Graphiquement, nous avons déterminé, comme pour le pyrène :

- la concentration micellaire critique de HMIBr qui, selon les résultats de tensiométrie, correspond à la concentration à partir de laquelle la polarité détectée par le DMAC diminue.
- la concentration de formation des microdomaines hydrophobes (C_m) des copolymères, à partir de laquelle la polarité détectée par le DMAC diminue.

Analytiquement et en suivant un raisonnement similaire au cas du pyrène, nous avons aussi déterminé les concentrations CMC et C_m, ainsi que la constante d'association du DMAC avec les microdomaines hydrophobes. En considérant que le DMAC se répartit selon un équilibre thermodynamique entre la phase aqueuse (s) et la phase constituée par les microdomaines hydrophobes (m) (équation (27)), et en supposant la proportionnalité du paramètre $E_T(30)$ en fonction de la fraction

de sonde dans chacune des phases, on obtient la relation (28). Nous observerons par la suite que ces hypothèses, ainsi que la suivante menant à la relation (29) peuvent être justifiées par les modélisations satisfaisantes des points expérimentaux.

$$(DMAC) + \underset{\text{microdomaines hydrophobes}}{(m)} \underset{K}{\rightleftharpoons} (DMAC,m)$$

En assimilant les activités aux concentrations :

$$K = \frac{(DMAC)_m}{(DMAC)_s\ (C\text{-}C_m \text{ ou } CMC)} \qquad (27)$$

$$E_T(30) = \frac{(DMAC)_m}{(DMAC)} * E_T(30)_m + \frac{(DMAC)_s}{(DMAC)} * E_T(30)_s \qquad (28)$$

(DMAC) : concentration totale en DMAC ;
$(DMAC)_m$: concentration en DMAC dans les microdomaines hydrophobes (m) ;
$(DMAC)_s$: concentration en DMAC dans la phase aqueuse (s) ;
$E_T(30)_s$: paramètre de polarité $E_T(30)$ du solvant eau/*n*-propanol en présence ou en l'absence de faibles quantités en système amphiphile ;
$E_T(30)_m$: paramètre de polarité $E_T(30)$ dans les microdomaines hydrophobes ;
C_m ou CMC : concentrations en système amphiphile à partir desquelles les microdomaines hydrophobes sont détectés ;
C : concentration en système amphiphile.

Si on limite l'évolution du paramètre $E_T(30)$ en fonction de λ_f, à l'équation (26) concernant les solvants protiques, alors la relation (28) s'écrit :

$$(\lambda_f)_s - (\lambda_f) = \frac{[(\lambda_f)_s - (\lambda_f)_m]\ K\ (C\text{-}C_m \text{ ou } CMC)}{K\ (C\text{-}C_m \text{ ou } CMC) + 1} \qquad (29)$$

$(\lambda_f)_s$: longueur d'onde d'émission de fluorescence du DMAC dans le solvant eau/*n*-propanol (v97/v3) seul, ou en présence de faibles quantités en système amphiphile ;
$(\lambda_f)_m$: longueur d'onde d'émission de fluorescence du DMAC dans la phase (m) composée de microdomaines hydrophobes ;
λ_f : longueur d'onde d'émission de fluorescence du DMAC dans des solutions eau/*n*-propanol (v97/3v) de concentration C en système amphiphile.

Par la suite, nous démontrerons que, contrairement au pyrène, le DMAC en solution se situe plutôt à la périphérie des microdomaines hydrophobes composés par les chaînes alkyles. Cette sonde est donc plus proche des sites cationiques solvatés par l'eau et de la phase aqueuse que du cœur hydrophobe, ce qui peut justifier la limitation de la correspondance entre λ_f et $E_T(30)$, à l'équation concernant les solvants protiques.

* *Cas du bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr)*

L'évolution de la longueur d'onde d'émission de fluorescence du DMAC (λ_f), en présence de concentrations croissantes en HMIBr, est représentée sur la figure III.16. Sur cette représentation, λ_f passe de 590 nm (plateau initial) à 583 nm (plateau final). La diminution de λ_f, indiquant une baisse de la polarité du microenvironnement du DMAC, a lieu pour des concentrations en HMIBr comprises entre $4{,}75.10^{-4}$ mol/l et $7{,}26.10^{-4}$ mol/l. Ce domaine de concentrations est similaire à celui détecté à l'aide du pyrène. En attribuant la première valeur ($4{,}75.10^{-4}$ mol/l) à la CMC, nous confirmons le résultat obtenu en tensiométrie, dans les mêmes conditions de température et de solvant (paragraphe III.5).
La modélisation des résultats expérimentaux par l'équation (29) permet d'obtenir une CMC également équivalente à $4{,}75.10^{-4}$ mol/l, et une valeur de la constante d'association de la sonde avec les domaines hydrophobes égale à 4684 l/mol. Bizarrement, cette modélisation (figure III.17), comparée à celle des figures III.11, III.12 et III.17, est plus éloignée des points expérimentaux mais peut être tout de même acceptable.
D'après les corrélations représentées par les figures III.9 et III.15, la polarité du microenvironnement du DMAC en présence de micelles (λ_f = 583 nm) apparaît plus forte que celle du pyrène (I_1/I_3 = 1,3). Elle peut par conséquent montrer que le DMAC, contrairement au pyrène, s'introduit plutôt à la périphérie de la micelle, à proximité des sites cationiques et de la solution aqueuse. Cette préférence du DMAC pour la couche périphérique des micelles a déjà été observée lors de précédentes études[4,6] à partir de trois tensioactifs notés HEPBr, HMIBr, CTABr. A 30°C, dans un solvant eau/éthanol/*n*-propanol (v96/v1/v3), contrairement au pyrène, il apparaît avec le DMAC, une différence légère mais visible entre les valeurs des plateaux finaux des courbes de fluorescence de chacune des trois molécules.

- Pour le bromure de 3-hexadécyl-1-éthylpyridin-3-ium (HEPBr) : λ_f = 587 nm.

- Pour le bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr) : λ_f = 584 nm.
- Pour le bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr) : λ_f = 583 nm.

Les trois molécules possédant chacune une chaîne hydrophobe comportant 16 atomes de carbone ; le DMAC, pour détecter des polarités différentes, ne peut se situer qu'au niveau des têtes polaires hydrophiles, à la périphérie des microdomaines hydrophobes.

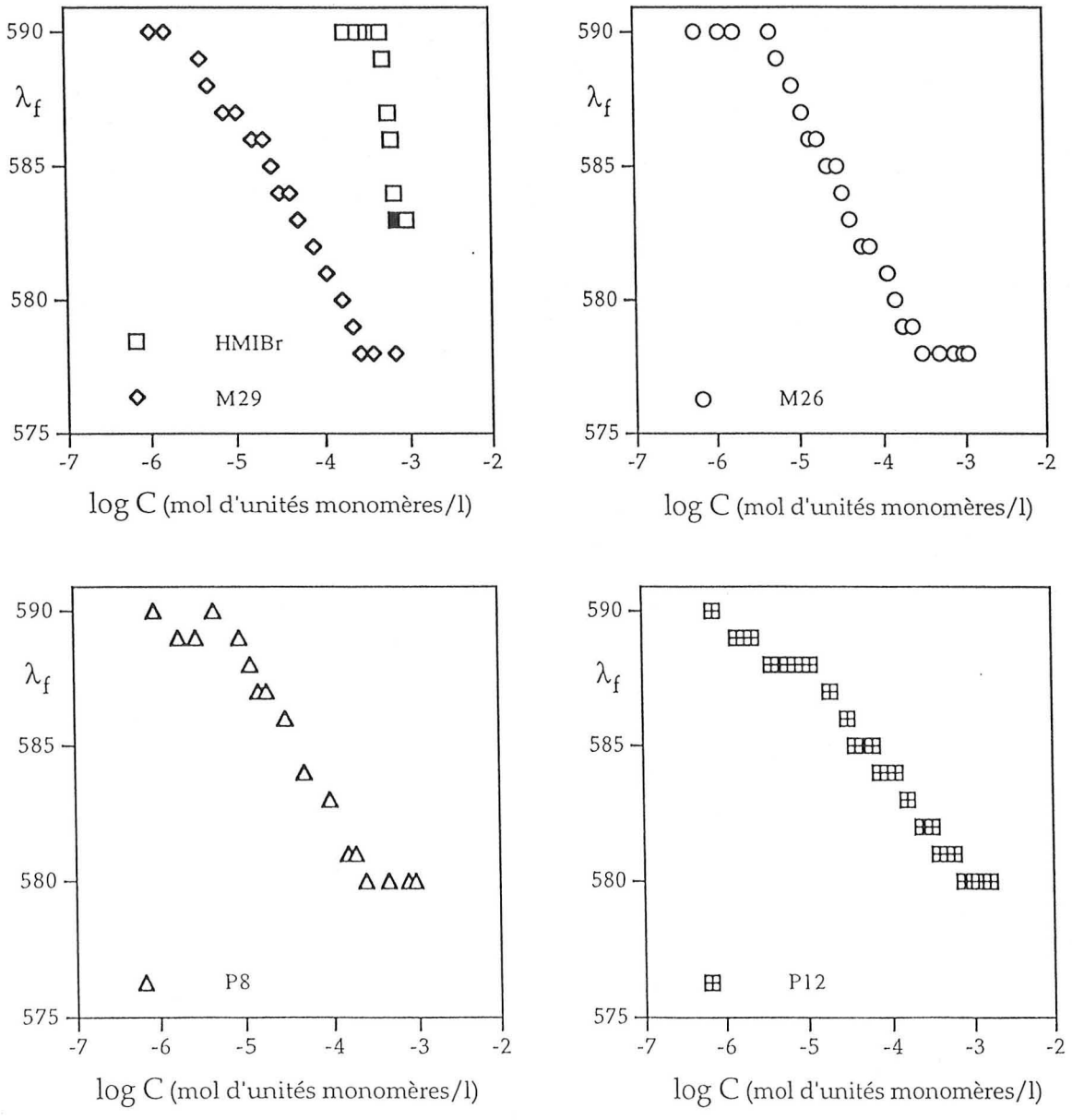


Figure III.16 : Longueurs d'onde d'émission de fluorescence du DMAC (λ_f) en solution eau/n-propanol (v97/v3), en fonction de la concentration C de HMIBr ou des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br), à 25°C, pour λ_{exc} = 493 nm.

** Cas des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br)*

Le comportement des copolymères, détecté par le DMAC, est très similaire à celui relevé dans le cas du pyrène. Pour les copolymères M29, M26, P8 et P12 (tableau III.6), nous constatons, comme lors de l'étude avec le pyrène, que :

- la diminution de la polarité des microenvironnements au voisinage desquels se situe la sonde, s'effectue sur un intervalle de concentrations plus grand avec les copolymères qu'en présence de HMIBr (figure III.16).

- la détection des microdomaines hydrophobes a lieu pour des concentrations en copolymère inférieures aux concentrations en HMIBr ; et pour la série de copolymères étudiés (M29, M26, P8 et P12), la concentration C_m augmente lorsque l'hydrophobie et la viscosité intrinsèque (dans $CHCl_3$) des macromolécules diminuent. Les valeurs des concentrations C_m, déterminées à l'aide du DMAC (tableau III.6), sont également très proches de celles obtenues à l'aide du pyrène (tableau III.5).

- les constantes d'association du DMAC avec les microdomaines hydrophobes sont plus élevées dans le cas des copolymères qu'en présence de HMIBr. Et comme dans le cas du pyrène, leur valeur augmente légèrement avec l'hydrophobie et la viscosité intrinsèque des copolymères étudiés (tableau III.6) (figure III.17).

- la polarité de l'environnement de la sonde (plateau final) est plus faible dans le cas des copolymères que dans celui de HMIBr. On peut l'interpréter, comme dans le paragraphe précédent, par une organisation plus figée ou plus compacte des macromolécules, limitant la pénétration de l'eau au sein des microdomaines hydrophobes.

Cependant, contrairement au pyrène, le DMAC décèle quelques légères différences de polarité en fonction des copolymères étudiés.

- Avant la formation des microdomaines hydrophobes, le DMAC détecte, en présence du copolymère P12, une polarité légèrement plus faible (λ_f = 588 nm) que dans le solvant seul ou en présence des systèmes amphiphiles HMIBr, M29 et M26 (λ_f = 590 nm). Cette faible valeur de λ_f des solutions contenant P12 pourrait être attribuée à la plus forte présence de motifs oxyéthylène dans celui-ci. En fait,

pour des échantillons eau/*n*-propanol (v97/v3) contenant la sonde et des motifs OCH_2CH_2 sous forme de poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ =1000g/mol), en quantités équivalentes aux concentrations présentes dans les solutions de copolymère P12 ; nous avons remarqué selon l'expérience, l'oscillation de la longueur d'onde λ_f entre 587 et 590 nm. Dans un autre travail[26], l'auteur a observé, en présence de P(VIC16Br) dans des conditions de solvant et de température similaires aux nôtres, une longueur d'onde λ_f, avant la détection des microdomaines hydrophobes, égale à 588 nm. Apparemment, cette variation de la longueur d'onde λ_f entre 590 et 588 nm ne semble pas être significative d'un phénomène spécifique.

- Après la formation des microdomaines hydrophobes, les longueurs d'onde de fluorescence λ_f minimales atteintes sont égales à 578 nm pour les copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter (M29 et M26), et à 580 nm pour les copolymères obtenus à l'aide du polyiniferter (P8 et P12). En ce qui concerne l'homopolymère P(VIC16Br), la valeur relevée au laboratoire[26] est égale à 576 nm.

*Comme pour l'étude des micelles de HMIBr, nous constatons que, d'après les corrélations établies en terme de polarité (figures III.9 et III.15), le DMAC détecte une polarité plus élevée que le pyrène en présence des associations hydrophobes. Cette constatation peut confirmer à nouveau la préférence du DMAC pour la couche externe des microdomaines hydrophobes et celle du pyrène, pour le cœur hydrophobe.

*Nous notons également que le DMAC détecte une polarité plus élévée lorsque les chaînes P(VIC16Br) sont reliées à des segments poly(oxyéthylène) plus hydrophiles. En admettant que le(s) copolymère(s) se replie(nt), en rejetant les chaînes poly(oxyéthylène) avec les sites cationiques à la périphérie des microdomaines hydrophobes créés par les segments hexadécyle ; le DMAC, situé dans cette zone, ne détecte alors plus le même environnement que dans le cas de l'homopolymère P(VIC16Br). Les segments poly(oxyéthylène), de par leur nature polaire ou parce que leur présence crée une structure plus lâche susceptible de laisser pénétrer l'eau, peuvent permettre à la sonde de détecter une polarité plus élevée pour les copolymères POE-P(VIC16Br) que pour P(VIC16Br).

*Pour expliquer l'écart de polarité détecté entre les copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter (M29 et M26) et ceux obtenus à l'aide du polyiniferter (P8 et P12), nous avons fondé notre argumentation sur leur structure supposée. Selon la littérature, l'utilisation du macroiniferter et du polyiniferter permettent

d'obtenir des copolymères respectivement triblocs et alternés. Les copolymères M26 et P8, ayant des teneurs en motifs oxyéthylène très proches peuvent alors se distinguer par leur structure. En admettant comme précédemment, que les segments hexadécyle s'organisent en microdomaines hydrophobes en rejetant les chaînes poly(oxyéthylène) à la périphérie ; logiquement, lorsque le copolymère est séquencé (P8), la conformation de la couche externe des microdomaines doit être moins compacte que lorsqu'il est composé de deux segments POE entourant la chaîne P(VIC16Br) (M26). La compacité étant moindre, la sonde est susceptible d'être plus au contact du solvant aqueux et de détecter un microenvironnement plus polaire.

Nom des systèmes amphiphiles	(c) [η] (ml/g)	(d) % en motifs oxyéthylène	(e) M (g/mol)	(f) C_m ou CMC méthode graphique (mol d'unités monomères/l)	(g) C_m ou CMC méthode analytique (mol d'unités monomères/l)	(h) K (l/mole d'unités monomères)
HMIBr	-	-	387,45	$4,75.10^{-4}$	$4,75.10^{-4}$	4684
(a) M29	97,47	4,36	383,97	$3,29.10^{-6}$	$1,83.10^{-6}$	35539
M26	48,47	14,16	349,13	$4,06.10^{-6}$	$3,19.10^{-6}$	32581
(b) P8	32,71	17,38	337,69	$6,83.10^{-6}$	$6,39.10^{-6}$	29045
P12	20,58	39,78	258,06	$10,38.10^{-6}$	$9,01.10^{-6}$	13223

(a,b) Copolymères synthétisés respectivement à l'aide du macroiniferter et du polyiniferter.

(c) Viscosité intrinsèque déterminée dans $CHCl_3$, à 25°C.

(d) Calculé d'après les spectres RMN ^1H des copolymères.

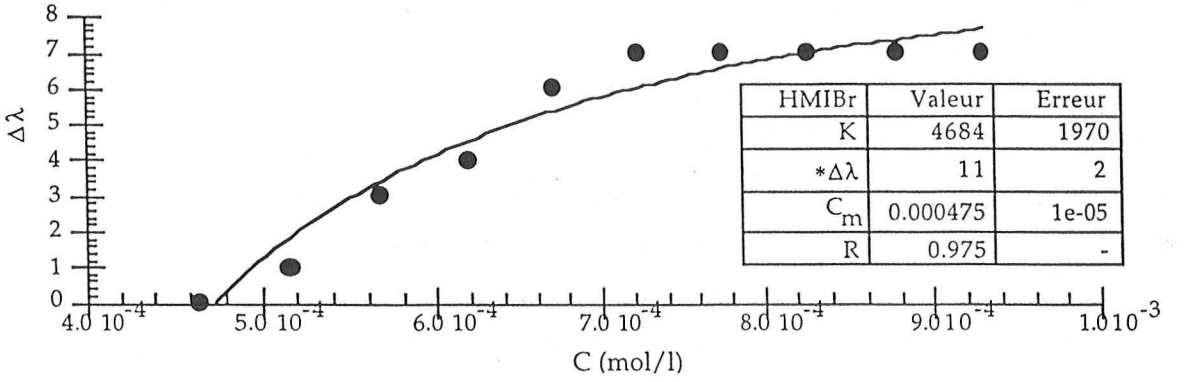
(e) Masse molaire moyenne d'une unité monomère en tenant compte des différentes teneurs en motifs oxyéthylène et VIC16Br.

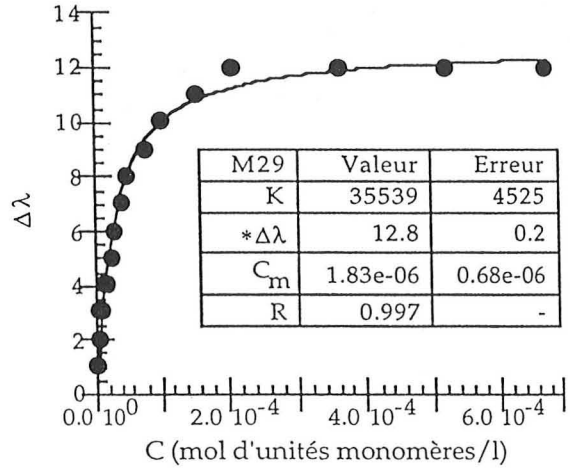
(f,g) Concentrations à partir desquelles le DMAC détecte les microdomaines hydrophobes des copolymères ou de HMIBr.

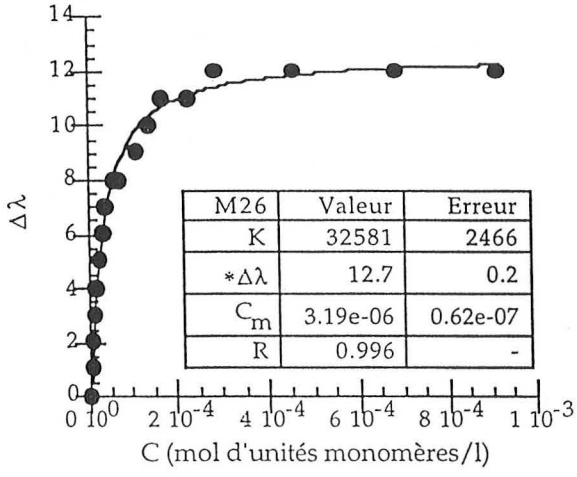
(h) Constante d'association du DMAC aux microdomaines hydrophobes des copolymères ou de HMIBr.

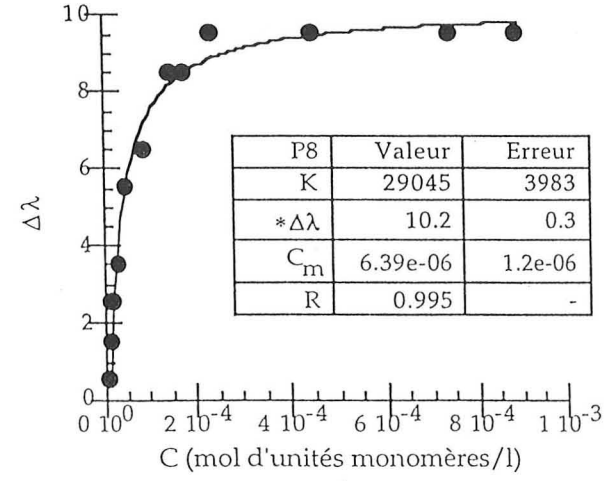
(g,h) Déterminées à partir de l'équation (29).

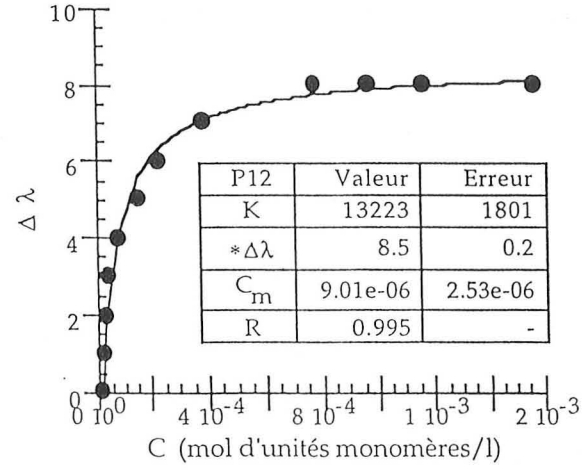
Tableau III.6 : Caractéristiques de HMIBr et des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br), déterminées par spectroscopie de fluorescence du DMAC ($3,88.10^{-6}$ mol/l), en solution eau/n-propanol (v97/v3), à 25°C, pour λ_{exc} = 493 nm.











$\Delta\lambda$: $(\lambda_f)_s-(\lambda_f)$, $*\Delta\lambda$: $(\lambda_f)_s-(\lambda_f)_m$, d'après la relation (29)

Figure III.17 : Courbes de fluorescence du DMAC en solution aqueuse eau/n-propanol (v97/v3), en fonction de la concentration C des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) ou de HMIBr, à 25°C. Détermination par la méthode analytique des concentrations C_m et des constantes d'association K à partir de l'équation (29).

III.2.3.2 - Fluorimétrie du DMAC en fonction de la viscosité de son microenvironnement

Le rendement quantique de fluorescence du DMAC (ϕ_f) est particulièrement sensible à la viscosité du microenvironnement de la sonde. En fait, une augmentation de la viscosité provoque un ralentissement des mouvements de rotation de la molécule, et conduit à une diminution du processus de relaxation non radiatif accompagné d'une hausse du rendement quantique de fluorescence.
En solution aqueuse, à partir de la concentration micellaire critique ou de la concentration C_m, ϕ_f augmente avec la quantité de système amphiphile, puis se stabilise[4,6]. La valeur pour laquelle ϕ_f cesse d'évoluer, comparée à d'autres systèmes, permet de rendre compte de la viscosité ou de la compacité des microdomaines hydrophobes.
Donc, afin de détecter les microdomaines hydrophobes formés par les systèmes étudiés et de comparer leur cohésion, nous avons exprimé pour chaque solution contenant du DMAC, le rapport ϕ_f/ϕ_{f0} en fonction de la concentration en amphiphile. Ce rapport est défini par la relation (30) :

$$\frac{\phi_f}{\phi_{f0}} = \frac{I_f}{I_{f0}} * \frac{I_{a0}}{I_a} \qquad (30)$$

Avec : ϕ_f : rendement quantique du DMAC en solution eau/*n*-propanol (v97/v3) en présence d'amphiphile ;
I_f : intensité de fluorescence maximale du DMAC en solution eau/*n*-propanol (v97/v3) en présence d'amphiphile, à λ_{exc} = 493 nm ;
I_a : intensité d'absorption du DMAC en solution eau/*n*-propanol (v97/v3) en présence d'amphiphile, à λ = 493 nm ;
Les paramètres indicés ϕ_{f0}, I_{f0} et I_{a0} font référence au DMAC seul en solution eau/*n*-propanol (v97/v3).

Au cours de nos expériences, nous avons remarqué une légère différence entre I_{a0} et I_a, en présence de fortes concentrations en amphiphile. En fait, ces intensités dépendent surtout de la concentration en DMAC, c'est-à-dire de la précision avec laquelle les solutions ont été effectuées. Mais en moyenne, I_{a0} = 0,18 et I_a (en présence de fortes concentrations en amphiphile) = 0,20.
Les graphes représentant ϕ_f/ϕ_{f0} en fonction de la concentration en différents systèmes amphiphiles sont reportés sur la figure III.18. Pour chacun des systèmes

étudiés, le rapport ϕ_f/ϕ_{f0} augmente à partir des concentrations pour lesquelles la polarité de l'environnement de la sonde diminue (paragraphe III.2.3.1, figure III.16). Les mesures du rendement quantique de fluorescence du DMAC sont donc, comme le précise la littérature[4,6], également un moyen de détecter la CMC ou la C_m des systèmes amphiphiles.

Sur la figure III.18, la concentration maximale étudiée pour chacun des copolymères est de 0,54 g/l. En deçà de cette concentration, le palier, où ϕ_f/ϕ_{f0} se stabilise, a pu être atteint pour les copolymères P8 et P12, contrairement aux copolymères M29 et M26. Ces derniers n'étant plus solubles en solution aqueuse eau/*n*-propanol (v97/v3) pour des concentrations supérieures à 0,54 g/l, le palier de stabilisation de ϕ_f/ϕ_{f0} n'a pu être déterminé.

En ce qui concerne les autres systèmes, les valeurs de stabilisation de ϕ_f/ϕ_{f0} sont :

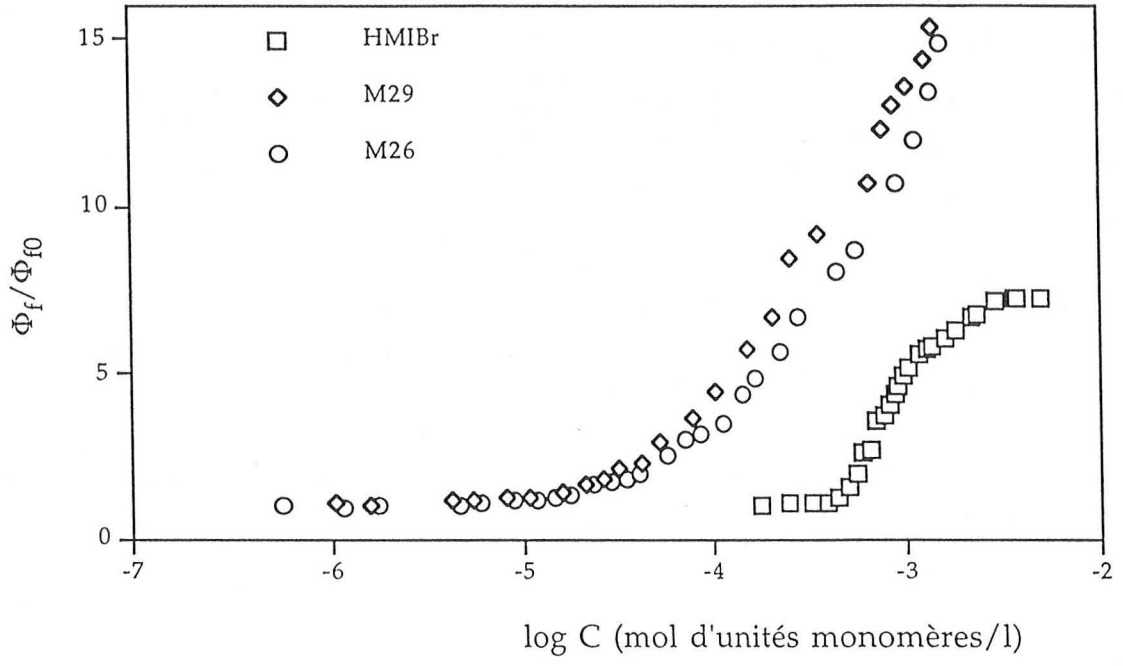
- 14,5 pour le copolymère P8,
- 13,1 pour le copolymère P12,
- 7,2 pour HMIBr.

Ces valeurs indiquent clairement que :

- le rotor est plus mobile dans les micelles de bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium que dans les microdomaines hydrophobes formés par les copolymères à blocs POE-P(VIC16Br)

- la viscosité ou la compacité des microdomaines hydrophobes formés par les copolymères sont plus importantes que celles des micelles de HMIBr.

On constate également, d'après les résultats des copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter, que la viscosité de l'environnement du DMAC est légèrement plus élevée lorsque le copolymère possède une teneur en motifs hydrophobes VIC16Br et une viscosité intrinsèque (dans $CHCl_3$) plus importantes. Ceci peut laisser supposer une compacité un peu plus forte dans l'organisation des macromolécules P8 que dans celle des copolymères P12.



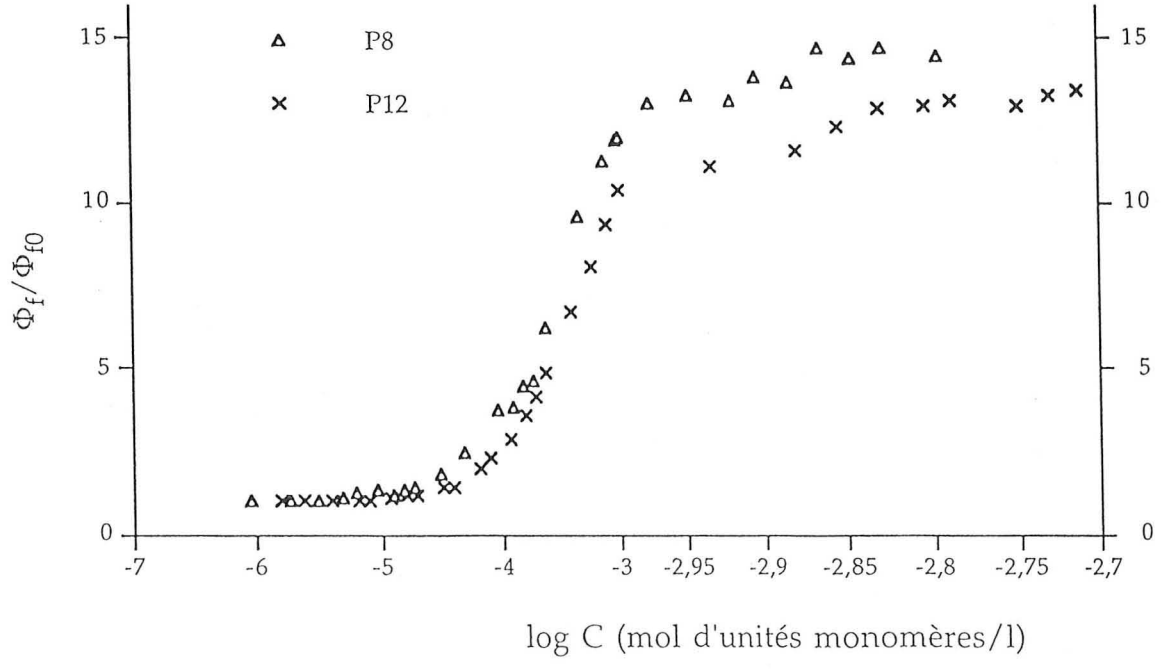


Figure III.18 : Rapports des rendements quantiques de fluorescence (ϕ_f/ϕ_{f0}) du DMAC ($3,88.10^{-6}$ mol/l), en solution aqueuse eau/n-propanol (v97/v3), en présence de HMIBr, ou des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du macroiniferter (M29 et M26) ou du polyiniferter (P8 et P12).

III.2.4 - Conclusion

La fluorescence du pyrène et du DMAC ont permis de mettre en évidence la formation de microdomaines hydrophobes au sein de solutions aqueuses, en présence de différents copolymères amphiphiles à blocs POE-P(VIC16Br) ou de bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr).

Comme pour les tensioactifs traditionnels, HMIBr s'organise en micelles à partir d'une certaine concentration, notée CMC. Dans notre travail, afin que sa valeur coïncide avec celle obtenue par tensiométrie, cette concentration a été déterminée lorsque les sondes ont commencé à détecter une polarité différente de celle du solvant.

Comparés aux micelles de HMIBr, les microdomaines hydrophobes des copolymères, quelle que soit la sonde utilisée :

- se forment à partir d'une concentration beaucoup plus faible ;
- s'organisent sur un domaine de concentrations un peu plus important ;
- possèdent, de par leur polarité et leur viscosité, une conformation plus compacte.

Selon les copolymères étudiés, on ne distingue pas de différence de polarité au coeur des microdomaines hydrophobes (fluorimétrie du pyrène), et cette polarité correspond à celle obtenue avec l'homopolymère P(VIC16Br). En revanche, à la périphérie des microdomaines hydrophobes :

* la polarité augmente lorsque :
  - les chaînes P(VIC16Br) sont reliées à des segments poly(oxyéthylène) plus hydrophiles ;
  - les copolymères évoluent d'une structure supposée tribloc (M29 et M26) à une structure supposée alternée (P8 et P12).

* la compacité diminue lorsque, pour des copolymères supposés "alternés", la teneur en motifs oxyéthylène augmente et la viscosité intrinsèque (déterminée dans $CHCl_3$) diminue.

III.3 - VISCOSIMETRIE

Cette étude viscosimétrique a été réalisée à 25°C, en milieu binaire eau/*n*-propanol de composition variable. Les copolymères ont d'abord été dissous dans le *n*-propanol, bon solvant des segments POE et P(VIC16Br). Puis, l'eau a été ajoutée lentement, afin d'obtenir des solutions limpides. L'eau est un mauvais solvant des segments P(VIC16Br) ; utilisée seule, elle ne permet pas de les solubiliser et, en trop grande proportion dans le *n*-propanol, elle provoque leur précipitation.

D'après la littérature[39,40,41], l'ajout d'un solvant précipitant envers un polymère, ou une séquence d'un copolymère à blocs ou greffé en solution dans un bon solvant, entraîne une chute assez importante de la viscosité. Les segments n'ayant pas une bonne affinité avec le solvant ajouté, se regroupent en s'entourant des fragments ayant une meilleure affinité avec le milieu. Les macromolécules occupent alors un espace plus compact et font chuter la viscosité des solutions.
Ce comportement viscosimétrique a également été remarqué au laboratoire lors de l'étude d'homopolymères amphiphiles de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium noté P(VIC16Br)[1,3] (figure III.19), ou de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium noté P(3VPC16Br)[2,5], en solution eau/*n*-propanol à 30°C. Dans les deux cas, pour des solutions à teneur en eau croissante, la viscosité réduite diminue fortement puis se stabilise à partir d'une concentration d'environ 10% en volume. A priori, en milieu *n*-propanol, les polymères occupent une conformation étendue. Lors de l'addition d'eau, les segments hydrophobes hexadécyle d'une même ou de quelques macromolécule(s) s'associent, la conformation des polymères devient plus compacte et provoque la chute de la viscosité.

Dans notre cas, comme dans les deux études précédemment citées, la concentration en polymère a été fixée à une valeur supérieure à celle pour laquelle la formation de microdomaines hydrophobes (en milieu fortement aqueux) a été détectée par fluorimétrie (paragraphe III.2). Ainsi, outre la comparaison des comportements des différents copolymères, cette étude permettra de préciser la nature des microdomaines hydrophobes observés à l'aide de la fluorescence du pyrène et du DMAC.

Les mesures ont été effectuées, comme en fluorimétrie, à partir des copolymères M29, M26, P8, P10 et P12. Les deux premiers ont été synthétisés à l'aide du macroiniferter et les autres à partir du polyiniferter, quelques unes de leurs caractéristiques sont indiquées dans les tableaux III.5 et III.6.

D'après les figures III.19, III.20 et III.21, globalement, les copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) se comportent comme l'homopolymère P(VIC16Br). Ces figures permettent de considérer en milieu aqueux, les copolymères dans une conformation compacte.
Les mesures n'ont pu être effectuées à partir de solutions ayant de très fortes teneurs en eau, comme en fluorimétrie, pour cause d'insolubilité des copolymères (M29 et M26) ou de présence de mousse persistante dans le viscosimètre (P12). Cependant, d'après ces résultats, nous pouvons suggérer qu'en milieu aqueux, les copolymères s'organisent en "pseudo-micelles" ou "pelotes", créant des microdomaines hydrophobes résultant d'associations entre segments hexadécyle d'une ou de quelques macromolécules.

Selon les copolymères étudiés, comme en fluorimétrie, nous distinguons quelques différences de comportement :

- Dans le cas des copolymères synthétisés à l'aide du macroiniferter (figure III.20), lorsque la teneur en eau augmente, les viscosités réduites diminuent brusquement, puis se stabilisent autour d'une valeur moyenne de 5 ml/g pour des solutions contenant 10% d'eau et plus. On note que la viscosité réduite du copolymère M29 se stabilise légèrement avant celle du M26 ; de par son caractère hydrophobe et une masse molaire plus élevée, le copolymère M29 peut effectivement se rétracter, s'associer et protèger ces segments hydrophobes à partir de teneurs en eau plus faibles que le M26.

- En ce qui concerne les copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter (P8, P10 et P12) (figure III.21), lorsque la teneur en eau augmente : les viscosités réduites diminuent brusquement, se stabilisent autour d'une valeur moyenne de 20 ml/g pour des solutions contenant entre 10% et 30% d'eau, puis augmentent légérement. A priori, lors de l'addition d'eau, les macromolécules se rétractent en "pelotes" sous l'effet d'interactions hydrophobes puis adoptent une conformation moins compacte, peut-être par le biais d'associations entre

plusieurs pelotes et/ou par relâchement des pelotes. Ce relâchement pourrait être dû à la structure supposée alternée -(-POE-P(VIC16Br)-)- des copolymères P8, P10 et P12 ; en admettant qu'en présence croissante d'eau, les séquences POE réduisent l'influence des interactions hydrophobes des segments hexadécyle sur la compacité des macromolécules.

En faisant abstraction de l'influence de la masse molaire sur les valeurs de viscosités réduites en milieu fortement aqueux :

- d'après les figures III.20 et III.21, les copolymères M29 et M26 possèderaient alors une conformation plus compacte que les copolymères P8, P10 et P12, tout comme le suggère l'analyse des résultats de fluorescence du DMAC dans le paragraphe III.2.3.1.
- d'après la figure III.21 et son taux d'hydrophilie, le copolymère P12 possèderait une organisation moins compacte que les copolymères P8 et P10.

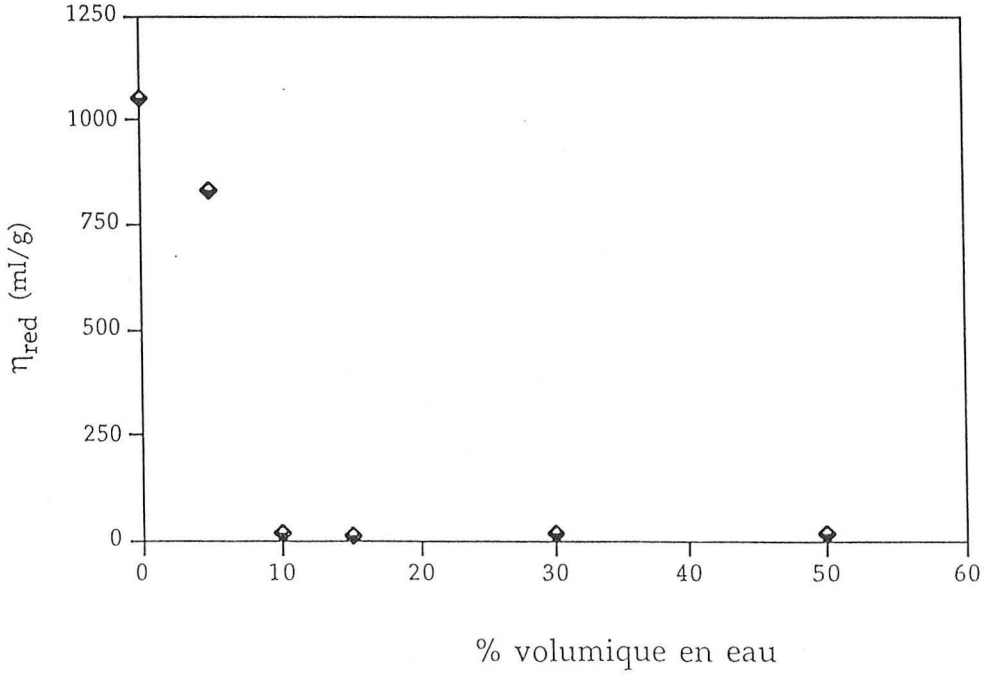


Figure III.19 : Variation de la viscosité réduite de solutions contenant 1,2 g/l de polymère P(VIC16Br), en fonction de la teneur en eau du solvant (eau/n-propanol), à 30°C[1,3].

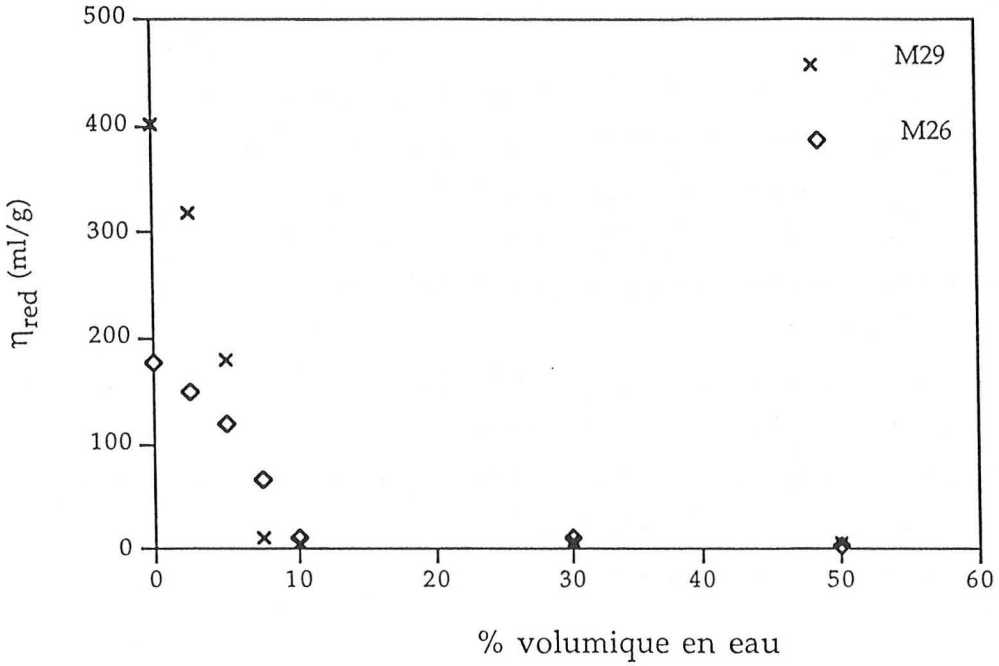


Figure III.20 : Variation de la viscosité réduite de solutions contenant 1 g/l de copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés à l'aide du macroiniferter, en fonction de la teneur en eau du solvant (eau/n-propanol), à 25°C.

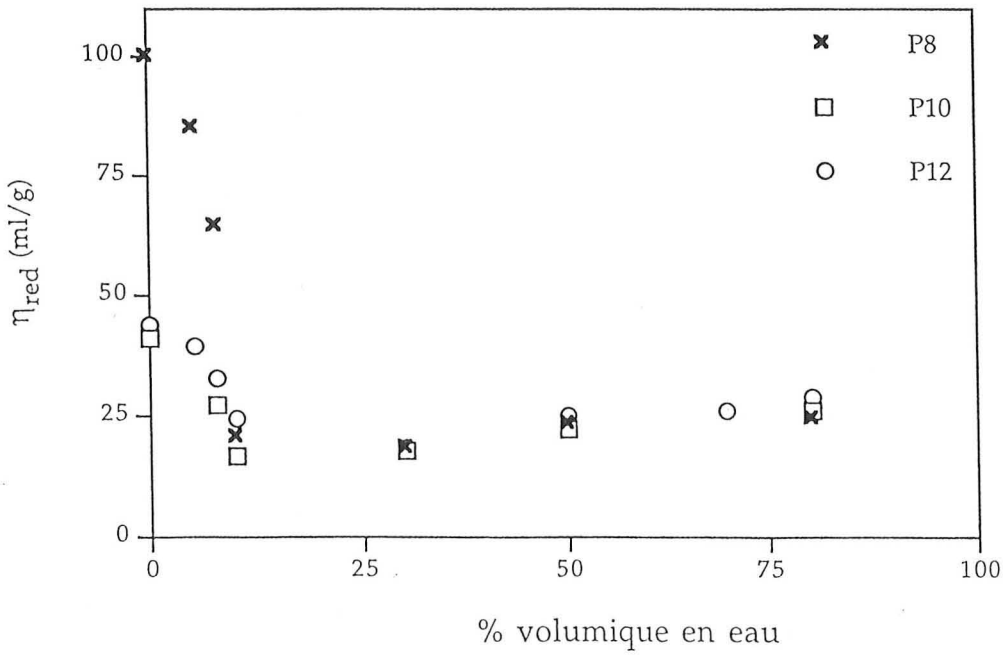


Figure III.21 : Variation de la viscosité réduite de solutions contenant 1 g/l de copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) synthétisés à l'aide du polyiniferter, en fonction de la teneur en eau du solvant (eau/n-propanol), à 25°C.

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence la formation de repliements hydrophobes des copolymères POE-P(VIC16Br) en milieu aqueux, et de déceler a priori, une plus forte compacité pour ceux formés par les copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter (M29 et M26), par rapport à ceux formés par les copolymères obtenus à l'aide du polyiniferter (P8, P10, P12).

Nous avons également détecté une légère différence de compacité dans l'organisation des copolymères obtenus à l'aide du polyiniferter. Selon leurs caractéristiques, une teneur en motifs oxyéthylène plus importante, associée à une faible viscosité intrinsèque dans le chloroforme semble permettre des associations de macromolécule(s) plus lâches.

Toutes ces remarques coïncident apparemment, avec les résultats obtenus en fluorimétrie du DMAC. Cette sonde, se situant à la périphérie des microdomaines hydrophobes, est capable de détecter certaines variations de l'environnement autour des associations des segments hexadécyle, c'est-à-dire de l'organisation des copolymères.

III.4 - CRYOMICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La cryomicroscopie électronique en transmission a été utilisée afin d'essayer de mettre en évidence de manière visuelle l'existence d'organisations au sein de solutions aqueuses des copolymères. Cette technique permet d'obtenir une image directe à très petite échelle de l'échantillon observé (entre 1 et 1000 nm), et de rendre compte de la forme et de la taille des différents objets détectés.

III.4.1 - Principe de la microscopie et cryomicroscopie électronique en transmission

Schématiquement, l'échantillon est placé sous vide, dans un microscope, puis soumis à un faisceau électronique. Après la diffusion des électrons dans l'échantillon, leur répartition est relevée par tout un réseau de système optique et photographique.
La diffusion des électrons par l'échantillon, entre autres proportionnelle au numéro atomique Z de l'élément rencontré, permet d'obtenir des clichés contrastés et représentatifs de l'organisation des objets observés.
A température ambiante ou plus élevée, le travail sous vide provoque l'évaporation partielle ou totale du solvant, et souvent de considérables changements au niveau de l'organisation des molécules ou des systèmes observés. Afin de contourner ce phénomène, plusieurs études ont été menées à très basse température sur des échantillons congelés, d'où l'appellation de cryomicroscopie électronique[42].

Les premières études réalisées à l'aide de cette technique ont surtout été effectuées à partir de systèmes biologiques en milieu aqueux. Suite à de nombreux essais, il s'est avéré que, pour obtenir des clichés représentatifs de l'organisation des objets en solution aqueuse, les échantillons doivent être préférentiellement étudiés dans leur état vitreux[43,44,45,46]. La présence de cristaux de glace au sein de l'échantillon entraîne des changements dans l'organisation des molécules, et ne rend plus compte de leur réelle conformation en solution.
La technique de vitrification d'échantillon utilisée dans le cas présent est celle préconisée par Adrian[44,45]. Elle consiste à déposer un film très mince de solution sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane perforée, et à

plonger très rapidement l'ensemble dans l'éthane liquide (chapitre IV). Ensuite, l'échantillon est maintenu en dessous de 140°K, pour éviter la dévitrification et la formation de cristaux de glace ; puis étudié sous un faisceau d'électrons de faible énergie, afin de préserver l'organisation ou la conformation des macromolécules. Selon cette technique, les dimensions obtenues par Adrian et coll.[45], pour différents virus coïncident avec celles détectées par diffraction des RX, en solution. L'état vitreux représente ainsi un bon modèle "statique" des suspensions en milieu aqueux.
Un des passages délicats de cette technique, selon l'auteur, réside dans le dépôt du mince film de solution sur la grille, avant la vitrification. Lors de cette manipulation, une goutte de solution est déposée sur la grille et la majorité du produit en surplus est ôtée à l'aide de papier absorbant. Cette étape doit être effectuée dans un minimum de temps, afin de limiter l'évaporation du solvant qui pourrait entraîner une modification de la concentration et de l'organisation des molécules.

III.4.2 - Exemples de systèmes étudiés par cryomicroscopie électronique en transmission

En dehors d'Adrian et Dubochet, d'autres équipes ont utilisé la technique décrite dans le paragraphe précédent, notamment afin d'étudier en milieu aqueux : des systèmes biologiques[46], des tensioactifs[47] ou des polymères amphiphiles[2,18,48,49]
Dans le cas des tensioactifs, l'avantage de la cryomicroscopie électronique est de figer, sinon de limiter les mouvements des structures micellaires des molécules. Talmon[47] a dans un premier temps, utilisé cette technique en employant des grilles non recouvertes de membrane. Il a ainsi pu mettre en évidence l'organisation en vésicule et en liposome de 4-(1'-heptylnonyl)benzène sulfonate de sodium ou de bromure d'octyldodécyldiméthylammonium, mais n'a pu obtenir des clichés comportant des systèmes de tailles homogènes. Par la suite, ce phénomène a été corrigé en utilisant des grilles de cuivre recouvertes de membrane perforée, plutôt que de simples grilles de cuivre.
Dans le cas du polymère amphiphile poly(chlorure de hexadécyldiméthyl-4-vinylbenzylammonium)[18,48], la structure détectée dans l'eau pure, par cryomicroscopie correspond à celle d'un collier de perles ; où les perles, d'un diamètre équivalant à 60 ± 15 Å, schématiseraient les associations hydrophobes

de plusieurs segments hexadécyle, et où le fil du collier (entre 1000-2000 Å) symboliserait la chaîne principale du polymère. Cette même structure a été détectée au laboratoire, pour le poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium)[2] (1,5 g/l) en solution eau/*n*-propanol (v80/v20). Les clichés montrent également que ces colliers subissent une deuxième organisation supramoléculaire ; ils se distribuent à égale distance les uns des autres (100 Å), constituant des sortes de stries au sein d'une forme ovoïde. Les stries comportant a priori les microdomaines hydrophobes ont pour ce polymère, une largeur de l'ordre de 50 ± 5 Å, et une longueur comprise entre 800 et 1700 Å.

III.4.3 - Clichés obtenus par cryomicroscopie électronique en transmission, à partir de solutions aqueuses des copolymères POE-P(VIC16Br)

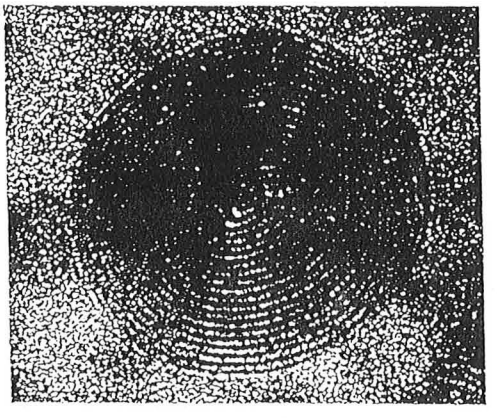
Cette technique nécessite l'utilisation de solutions de particules en concentration assez élevée. A cet effet, les clichés présentés dans ce paragraphe ont été réalisés à partir de concentration en copolymère égale à 2 g/l.
Afin d'obtenir une telle concentration en copolymère en milieu aqueux, nous avons dû utiliser un solvant eau/*n*-propanol dans les proportions (v70/v30).
Apparemment, d'après les courbes de viscosimétrie (paragraphe III.3), à cette teneur en eau, les copolymères POE-P(VIC16Br) étudiés sont sous des formes plus compactes que dans le *n*-propanol (les associations hydrophobes entre segments hexadécyle régissant en milieu aqueux, la conformation des macromolécules). Ceci se vérifie d'ailleurs sur les clichés de cryomicroscopie électronique des figures III.22 (M29), III.23 (M26), III.24 (P8), III.25 (P9), III.26 (P10), III.27 (P11) et III.28 (P12). Nous remarquons effectivement sur toutes ces images, la présence de zones plus sombres dues vraisemblablement à une plus forte concentration de produit provoquée par les interactions hydrophobes.

* *Cas des copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter (M29, M26)*

D'après les figures III.22 et III.23, les zones sombres se présentent sous forme de disques plus ou moins parfaits, avec à l'intérieur des stries plus foncées régulièrement alignées les unes par rapport aux autres. Sur le cliché le plus net (figure III.23), la largeur des stries varie entre 13 et 26 Å, et leur longueur entre 92 et 304 Å. Quant au diamètre des disques, il oscille entre 185 et 317 Å.

Selon le modèle de Tanford[50], la longueur maximale d'une chaîne linéaire (l_{max}) comportant 16 atomes de carbone correspond à 20,5 Å, ($l_{max} = 1,5 + 1,265n_c$, avec $n_c = 15$). De par leur largeur, les stries pourraient alors correspondre, soit à des enchevêtrements de segments alkyles d'une même macromolécule, soit à plusieurs macromolécules emboitées par l'intermédiaire de leurs segments hexadécyle.

Lors d'un récent travail sur des solutions d'homopolymère de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (P(VIC16Br)) (1,5 g/l) dans un mélange eau/*n*-propanol (v20/v80), nous avons remarqué les mêmes structures que sur la figure III.23. D'autres clichés ont également été effectués, mais sous un angle décalé de 90° (tilt-test). Cette expérience a permis de visualiser des objets où les stries précédemment observées s'enroulent en une spirale comme le schématise la figure suivante.



Objet observé lors d'un tilt-test sur une solution d'homopolymère P(VIC16Br) dans un mélange eau/n-propanol (v80/v20).

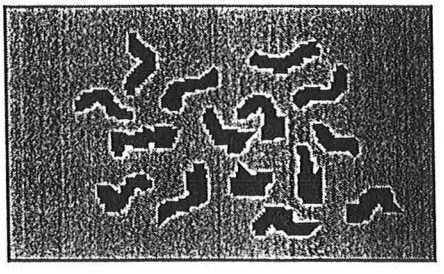
A partir des deux types de clichés pris d'un angle décalé de 90° et des structures relevées, nous avons suggéré que non seulement les macromolécules P(VIC16Br) créent des microdomaines hydrophobes (stries), mais s'organisent les unes par rapport aux autres pour former un objet ovoïde.

* *Cas des copolymères obtenus à l'aide du polyiniferter (P8, P9, P10, P11, P12)*

Par rapport aux copolymères M29 et M26, les clichés de cryomicroscopie obtenus à partir des copolymères P8, P9, P10, P11, et P12 présentent des structures moins nettes. Il coexiste sur ces images (figures III.24, III.25, III.26, III.27, III.28) des zones sombres sous deux formes différentes. On aperçoit en effet des disques, comme précédemment, mais de dimensions beaucoup moins régulières et dont les stries sont beaucoup moins nettes, voire inexistantes dans la plupart des cas. Ces

disques disparaissent petit à petit, lorsque la teneur en motifs oxyéthylène des copolymères augmente, pour laisser la place à des zones sombres de contour assez flou et sans visible organisation intérieure. Les copolymères P11 et P12, sur leur cliché, ne présentent pratiquement que ces zones sombres schématisées ci-dessous et ayant l'apparence de vermicelles.

Zones sombres remplaçant petit à petit les disques sur les clichés des copolymères P8, P9, P10, P11 et P12, lorsque la teneur en motifs oxyéthylène augmente.



Ces copolymères présentent apparemment, dans les conditions de concentrations et de solvant utilisées, une organisation moins structurée voire moins compacte que les copolymères M29 et M26, obtenus à l'aide du macroiniferter. On remarque également au sein de cette série de copolymères, une tendance à la désorganisation des macromolécules d'une conformation plus ou moins structurée (disque) vers une conformation plus lâche, moins compacte (zone sombre), lorsque la teneur en motifs oxyéthylène augmente. Ces différences de compacité relevées entre les copolymères semblent a priori confirmer les analyses des résultats obtenus en viscosimétrie en milieux aqueux (paragraphe III.3) et en fluorimétrie du DMAC (paragraphe III.2), bien que les expériences aient été effectuées dans d'autres conditions de concentration en eau et en copolymère.

III.4.4 - Conclusion

L'utilisation de la cryomicroscopie électronique en transmission a permis de visualiser l'organisation des copolymères en milieu aqueux, ainsi que de détecter la présence de microdomaines hydrophobes. Matérialisés par des stries ou des zones plus ou moins contrastées sur les clichés, ils prédisent apparemment des différences d'organisation entre les copolymères et semblent confirmer les analyses des résultats des paragraphes III.2 et III.3.

Les macromolécules M29 et M26, supposées de structure tribloc et comportant assez peu de motifs oxyéthylène, s'organisent de façon très structurée et assez compacte, similairement au polymère P(VIC16Br). Quant aux copolymères de structure supposée alternée, obtenus à l'aide du polyiniferter, leur organisation devient de moins en moins nette lorsque l'hydrophobie et la viscosité intrinsèque (en milieu chloroforme) diminuent.

L'inconvénient de cette technique réside en la forte concentration de copolymère nécessaire à l'obtention de clichés contrastés, et par conséquent, à la forte proportion de *n*-propanol (30% en volume) introduite afin de travailler sur des solutions aqueuses limpides. Le propanol présent en quantité trop importante peut influer sur le comportement des macromolécules et modifier leur conformation en solution.

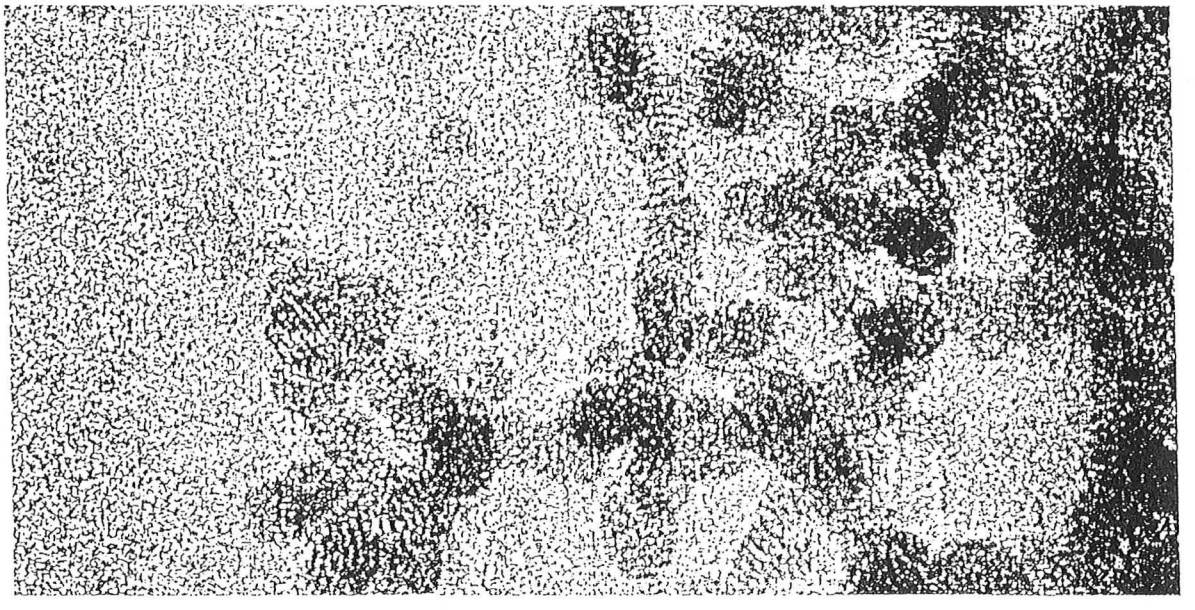


Figure III.22 : Cliché de cryomicroscopie électronique d'une solution vitrifiée de 2 g/l de copolymère à blocs M29 dans un mélange eau/n-propanol (v70/v30), grossissement x378000.

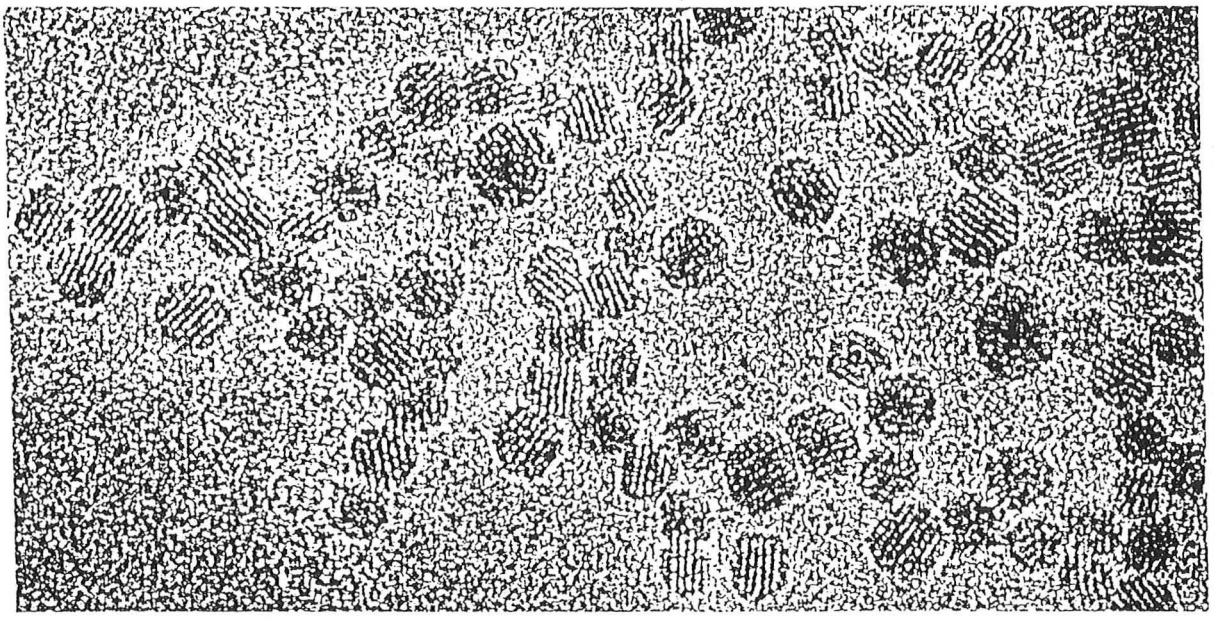


Figure III.23 : Cliché de cryomicroscopie électronique d'une solution vitrifiée de 2 g/l de copolymère à blocs M26 dans un mélange eau/n-propanol (v70/v30), grossissement x378000.

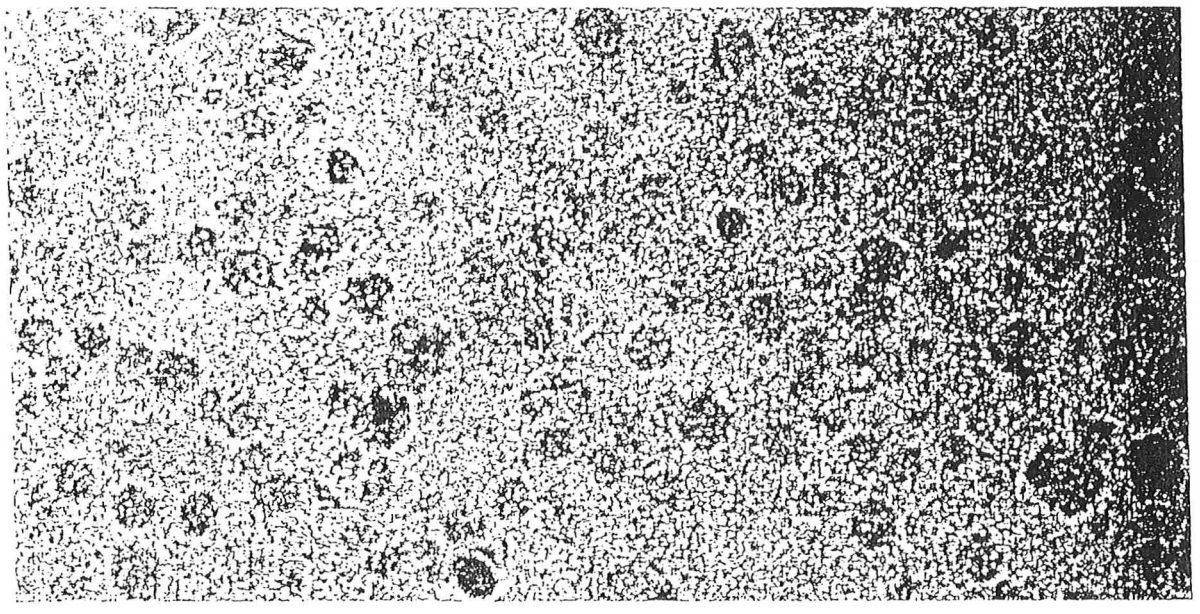


Figure III.24 : Cliché de cryomicroscopie électronique d'une solution vitrifiée de 2 g/l de copolymère à blocs P8 dans un mélange eau/n-propanol (v70/v30), grossissement x378000.

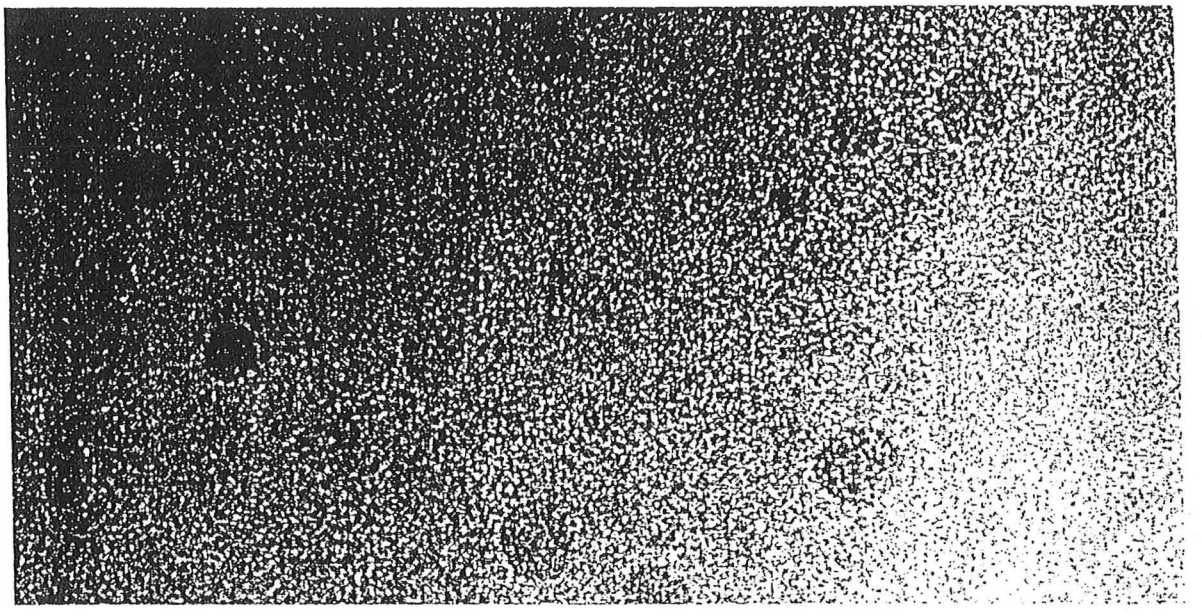


Figure III.25 : Cliché de cryomicroscopie électronique d'une solution vitrifiée de 2 g/l de copolymère à blocs P9 dans un mélange eau/n-propanol (v70/v30), grossissement x378000.

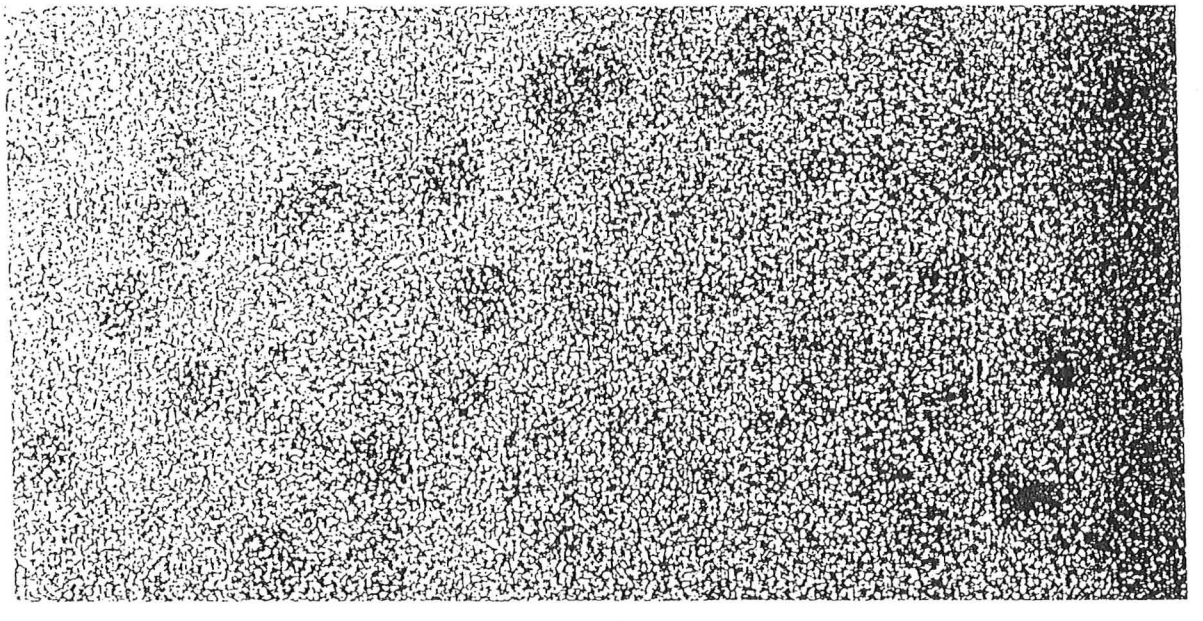


Figure III.26 : Cliché de cryomicroscopie électronique d'une solution vitrifiée de 2 g/l de copolymère à blocs P10 dans un mélange eau/n-propanol (v70/v30), grossissement x378000.

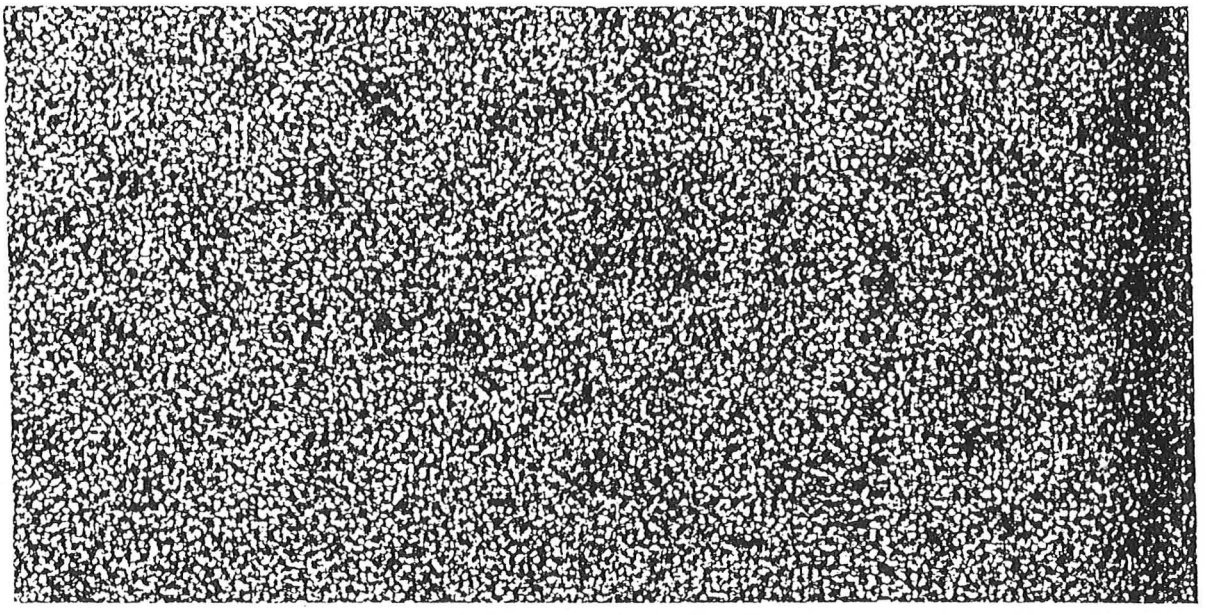


Figure III.27 : Cliché de cryomicroscopie électronique d'une solution vitrifiée de 2 g/l de copolymère à blocs P11 dans un mélange eau/n-propanol (v70/v30), grossissement x378000.

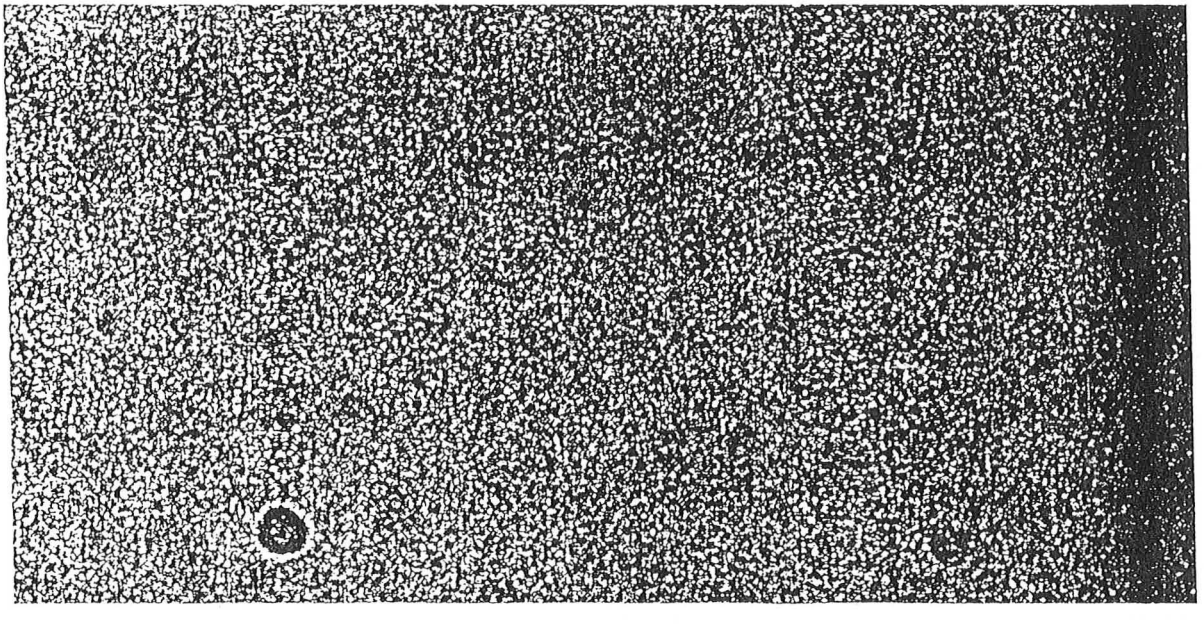


Figure III.28 : Cliché de cryomicroscopie électronique d'une solution vitrifiée de 2 g/l de copolymère à blocs P12 dans un mélange eau/n-propanol (v70/v30), grossissement x378000.

III.5 - TENSIOMETRIE

III.5.1 - Introduction

La tensiométrie regroupe les différentes techniques d'analyse permettant d'étudier les tensions aux interfaces liquide/gaz, liquide/liquide..., ou liquide/solide.
Lorsque l'on introduit des molécules à l'intérieur d'une des phases du système, les mesures de tension superficielle ou interfaciale, selon leur valeur, permettent d'expliquer l'organisation des molécules. Par exemple, dans un système eau/air, l'introduction d'agent dit tensioactif dans l'eau permet de diminuer la tension (γ) à la surface du liquide. Dans un premier temps, cette tension diminue assez régulièrement lorsque la concentration en tensioactif augmente, puis elle se stabilise à partir d'une concentration notée CMC (figure III.29). On peut espérer à l'aide d'un bon agent tensioactif hydrocarboné, abaisser la tension superficielle de l'eau par exemple de 72 $mN.m^{-1}$ à 35 $mN.m^{-1}$.

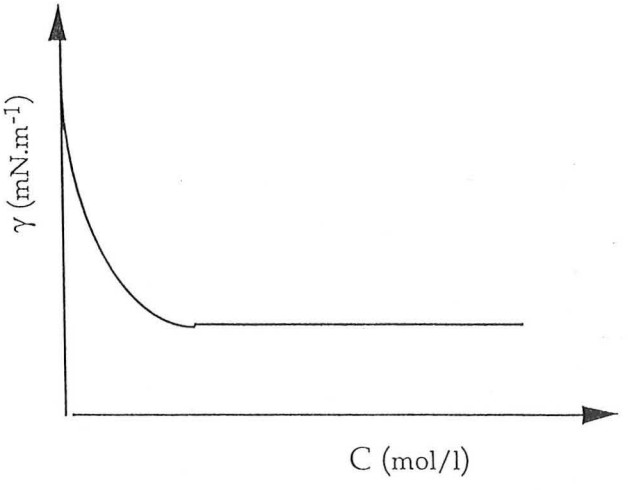


Figure III.29 : Tension superficielle γ d'un système (eau + agent tensioactif)/air en fonction de la concentration C en agent tensioactif.

Avant la concentration micellaire critique (CMC), les molécules d'agent tensioactif sont dispersées au sein de la solution et s'accumulent en s'adsorbant à l'interface lorsque la concentration augmente. Après la CMC, l'interface eau/air est saturée. Lorsque l'on continue d'augmenter la concentration en tensioactif, la tension superficielle n'évolue plus, les molécules s'organisent en micelles au sein de la solution.

Outre la détermination de la concentration micellaire critique, les mesures de tension superficielle permettent de calculer l'aire (A) occupée par une molécule tensioactive à l'interface eau/air. Pour cela, à partir des résultats obtenus pour les solutions de concentration inférieure à la CMC, on utilise souvent l'équation de Gibbs à l'équilibre, et la relation (32).

Equation de Gibbs :

- Pour un agent tensioactif ionique : $$\Gamma = -\frac{1}{2RT}\left(\frac{d\gamma}{d\ln C}\right)_T \qquad (31a)$$

- Pour un agent tensioactif non ionique, ou un agent tensioactif ionique en présence d'électrolyte :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\left(\frac{d\gamma}{d\ln C}\right)_T \qquad (31b)$$

- Avec Γ : excès de surface ($mol.m^{-2}$)
  γ : tension de surface ($N.m^{-1}$)
  $R = 8{,}314$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
  T : température en Kelvin

Surface par molécule :

$$A = \frac{1}{\Gamma \mathcal{N}} \qquad (32)$$

Avec A : en m^2 par molécule adsorbée à l'interface
$\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro

Les agents tensioactifs sont globalement des molécules amphiphiles dans lesquelles le site hydrophile peut être ionique, non ionique ou zwittérionique, et où la partie hydrophobe est souvent composée d'une chaîne alkyle comportant au moins 8 atomes de carbone. La capacité de la molécule à être tensioactive dépend de la balance hydrophile-lipophile (HLB), c'est-à-dire de la nature et de l'importance des groupes constituant les parties hydrophile et hydrophobe.
Parmi les agents de surface les plus connus, on peut citer le bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr) ou le dodécylsulfonate de sodium (SDS).

A l'interface eau/air, la surface occupée par les agents tensioactifs est généralement comprise entre 25 et 75 $Å^2$. Schématiquement, cela correspond à une représentation de la molécule avec la tête hydrophile dans la solution aqueuse et la partie hydrophobe orientée vers l'air.

Le comportement détecté en tensiométrie à l'interface eau/air, à partir de solutions de molécules amphiphiles traditionnelles, est assez peu, voire très peu observé lorsque les solutions contiennent des polymères amphiphiles.
Il est difficile de généraliser et d'expliquer quelles sont les raisons du comportement des polymères amphiphiles. En effet, d'après la littérature, il peut dépendre de la masse molaire et de la polymolécularité, du pourcentage en motifs hydrophiles et hydrophobes, de la nature des motifs, mais également de la géométrie moléculaire (linéaire, en peigne ou greffé...) ou de la structure (à blocs ou alternée) du polymère amphiphile.

En ce qui concerne les polymères amphiphiles cationiques, les premières études ont été effectuées par Strauss et coll.[51] à partir de poly(4-vinylpyridine) ($\overline{M}$ = 32000 g/mol) quasi entièrement quaternisée par des substituants alkyles comportant 12 ou 2 atomes de carbone dans des proportions variables.
Dans l'eau pure, l'addition de polymère comportant 35% de chaînes alkyles à 12 atomes de carbone (P4VP-35) diminue très peu la tension superficielle de l'interface eau/air. Cette baisse, proportionnelle aux concentrations de polymères, est égale à 1 $mN.m^{-1}$ tous les 10 g/l, ceci jusqu'à 60 g/l.
Lors de l'ajout de KBr aux solutions, γ diminue rapidement pour des faibles concentrations en polymères puis se stabilise. Quand la proportion d'électrolyte augmente, la stabilisation de γ s'effectue à de plus basses concentrations en polymère, et l'aire occupée par entité à la surface de la solution diminue. Cette aire, plus importante que dans le cas des molécules amphiphiles traditionnelles, évolue selon leur calcul, pour le copolymère P4VP-35, d'environ 1500 $Å^2$ à 300 $Å^2$ lorsque la concentration en électrolyte (KBr) passe de 0,03 mol/l à 0,3 mol/l. La présence de KBr, limitant les répulsions électrostatiques au sein de la molécule, permet une conformation plus compacte du polymère en solution et a priori, une plus grande accumulation d'espèces à l'interface.
En présence de KBr, ces auteurs ont noté que, lorsque le pourcentage des chaînes alkyles comportant 12 carbones augmente de 9,2 à 35, le polymère devient moins tensioactif. Cette observation peut être expliquée par une augmentation des

liaisons intramoléculaires entre chaînes alkyles, et une préférence des polymères à s'auto-organiser dans le milieu plutôt qu'à s'adsorber à l'interface.

D'autres études ont suivi celles de Strauss et coll., notamment celle de Selb et Gallot[52]. Ces auteurs constatent qu'un polymère dibloc poly(styrène)-poly(chlorure de vinyl-2-pyridinium) ($\overline{M}_w$ = 16000 g/mol), contenant 23% en masse de motifs styrène, introduit dans l'eau, ne permet pas de diminuer la tension superficielle initiale. Les tensions de surface des solutions de ces copolymères amphiphiles restent identiques à celles du polyélectrolyte poly(chlorure de vinylpyridin-2-ium) ou à celle de l'eau.

Nous pouvons également citer quelques résultats, publiés par Wessling et Pickelman[53], sur le caractère tensioactif de copolymères amphiphiles cationiques statistiques à base de méthacrylate de méthyle et de chlorure de triméthyl-vinylbenzylammonium.

Dans un premier temps, les polymères étudiés ont été synthétisés à divers degrés de polymérisation ($\overline{DP_n}$ = 58, 99, 157) en maintenant la proportion en motifs méthacrylate de méthyle à 60%. Pour les deux polymères de plus faibles masses, les tensions superficielles des solutions aqueuses en fonction de la concentration évoluent quasi similairement à celles relevées dans le cas des tensioactifs traditionnels. On observe une diminution assez rapide pour de faibles concentrations, puis une diminution beaucoup plus lente. Les auteurs détectent à l'intersection des deux évolutions, une concentration notée CMC, par analogie aux systèmes tensioactifs classiques. Quant au copolymère de masse plus élevée, on remarque seulement une décroissance lente de γ lorsque la concentration des solutions augmente. De cette étude, nous retenons que l'utilisation de polymères de faible masse provoque un plus fort abaissement de la tension superficielle de l'eau qu'un polymère de masse importante. Toutefois, la valeur de la tension superficielle reste assez élevée par rapport à celles obtenues avec des tensioactifs classiques. Pour une concentration supérieure à la CMC et de 10% en poids, la tension de surface la plus basse atteinte est de 50 $mN.m^{-1}$.

Dans un second temps, les auteurs ont substitué, dans les copolymères précédents, deux motifs chlorure de diméthyl-dodécyl-vinylbenzylammonium à deux motifs chlorure de triméthyl-vinylbenzylammonium. Globalement, cette

substitution permet de diminuer les tensions de surface des solutions des polymères, tout en restant cependant supérieures à 43,5 $mN.m^{-1}$.

D'autres publications, plus récentes, relatent également l'étude tensiométrique de polymères amphiphiles cationiques. Nous citerons d'ailleurs quelques unes d'entre elles, où les polymères étudiés possèdent un caractère tensioactif plus prononcé que celui reporté jusqu'à présent.

* Dans cette optique, nous avons distingué les polymères synthétisés par une équipe coréenne[54], en 1994. Il s'agit d'homopolymères de 2-(triméthylammonium)éthyl-méthacrylate (TMAEMA) et de copolymères triblocs de structure ABA, où A est un segment de motifs TMAEMA et B, un segment de motifs n-butyl-méthacrylate (BMA). La polymérisation a été menée par transfert de groupe (GTP), en utilisant le 1,6-[bis(triméthylsilyloxy)-méthoxy]-2,5-diméthyl-1,5-hexadiène en présence de BMA ou/puis de 2-(diméthylamino)éthyl-méthacrylate. La fonction amine a ensuite été quaternisée à l'aide d'iodure de méthyle. Les polymères présentent des teneurs en motifs TMAEMA variant entre 67%, 90% et 100% pour des masses molaires de 2000 g/mol, 4000 g/mol et 6000 g/mol.
Le comportement détecté en tensiométrie est similaire à celui des systèmes tensioactifs classiques. On note une décroissance rapide de la tension superficielle pour de faibles concentrations en polymère puis une stabilisation aux concentrations plus élevées. Dans cette zone de concentration, à 1% en poids, les auteurs indiquent des valeurs de γ comprises entre 30,8 et 41,9 $mN\ m^{-1}$ selon le polymère étudié. En fait, à teneurs en TMAEMA identiques, plus la masse du polymère est petite, plus la tension superficielle des solutions est faible.
Dans le cas des homopolymères de TMAEMA et des copolymères contenant 90% de ce motif, cette évolution s'accompagne d'une diminution de la concentration micellaire critique. Elle passe de 10.10^{-5} mol/l pour le copolymère et de 13.10^{-5} mol/l pour l'homopolymère ($\overline{M}$ = 6000 g/mol) à 5.10^{-5} mol/l pour les homo- et co- polymères ayant une masse molaire de 2000 g/mol. En revanche, pour les copolymères contenant 67% de TMAEMA, la CMC est égale à $1,5.10^{-5}$ mol/l pour les composés ayant des masses molaires de 6000 g/mol et 4000 g/mol, et augmente lorsque la masse molaire est de 2000 g/mol (CMC = 4.10^{-5} mol/l).
Pour les deux masses molaires les plus élevées, afin d'obtenir une tension de surface la plus basse possible, il est préférable d'introduire en solution les copolymères comportant un peu de motifs BMA (5 à 10%). Ces motifs augmentent

le caractère hydrophobe des segments de TMAEMA et accentuent également le caractère tensioactif. Cet ajout ne doit cependant pas être trop élevé, sinon la tension de surface ne baisse pas et peut même augmenter.
Pour les polymères ayant une masse molaire de 2000 g/mol, la plus basse tension de surface est obtenue pour l'homopolymère. Dans ce cas, le caractère hydrophobe de la molécule est assuré par la chaîne principale du polymère et les fragments de l'amorceur de polymérisation. L'ajout de motifs hydrophobes de BMA au sein du polymère ne permet pas de baisser la tension superficielle des solutions par rapport à celle de l'homopolymère, mais au contraire l'augmente.

* Les seconds polymères répertoriés, permettant l'obtention de tensions superficielles assez basses en solution aqueuse, appartiennent à la famille des ionènes[55] ; ils se nomment tétraméthyl-(3,3 ou 6,3 ou 6,6 ou 6,10)-ionènes. Ces polymères possèdent une séquence répétitive constituée de deux sites cationiques diméthylammonium intercalés entre deux segments alkyles. Les numérotations 3 et 3, 6 et 3, 6 et 6, ou 6 et 10 représentent les nombres de groupes méthyle dans chacun des segments alkyles. Les mesures de tension superficielle ont été réalisées en utilisant des polymères ayant un degré de polymérisation compris entre 100 et 150.
Selon les résultats publiés[55], il s'avère que le polymère ayant les segments alkyles les plus longs possède le caractère tensioactif le plus prononcé. En effet, sa concentration micellaire critique est la plus basse, et il permet d'obtenir la plus faible tension superficielle ($\approx$ 40 $mN.m^{-1}$) lorsqu'il est introduit dans l'eau à une concentration plus élevée.
Les auteurs ayant réalisé cette étude ont également effectué les mesures de tension superficielle de solutions contenant des polymères de 4-vinylpyridine (DP = 3800) quasi entièrement quaternisés, soit par du bromure d'éthyle, ou du bromure de butyle, ou du chlorure de benzyle, ou soit par un mélange 95/5 de chlorure de benzyle et de bromure d'hexadécyle[55]. Le premier polymère introduit en solution aqueuse n'abaisse pas la tension superficielle de l'eau, contrairement aux autres. Le plus efficace semble être la poly(4-vinylpyridine) quaternisée par le chlorure de benzyle et le bromure d'hexadécyle ; cependant, la tension de surface minimale atteinte reste supérieure à 50 $mN.m^{-1}$.

D'après tous ces travaux, on note effectivement que l'aptitude d'un polymère en solution aqueuse à diminuer la tension superficielle de l'eau dépend de nombreux paramètres, et qu'il est difficile de prévoir son comportement en

tensiométrie. Toutefois, on peut constater que les polymères amphiphiles comportant un enchaînement de motifs cationiques et/ou de motifs cationiques amphiphiles, où le site chargé se trouve entre la chaîne principale et le segment hydrophobe, ont un caractère tensioactif peu marqué.
Malgré cette constation, nous avons tout de même envisagé de déterminer les comportements aux interfaces de solutions aqueuses des copolymères POE-P(VIC16Br) synthétisés, et de les comparer à celui du bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium.

III.5.2 - Conditions opératoires

Les copolymères n'étant pas directement solubles dans l'eau (paragraphe III.1), l'étude tensiométrique a été réalisée à partir de solutions aqueuses eau/*n*-propanol (v97/v3). Les diverses solutions de concentrations différentes en macromolécule ont été laissées au repos pendant 5 jours à 25°C, puis leur tension de surface a été mesurée à cette même température.
Un temps de repos est généralement nécessaire avant d'effectuer les mesures de tension à l'interface eau/air de solutions contenant des macromolécules amphiphiles. En effet, dans la littérature, on relève quelques études mettant en évidence la non reproductibilité de ces mesures sur un certain laps de temps.

Ceci peut être illustré par le travail mené par Okubo[55], à partir de solutions aqueuses de poly(4-vinylpyridine) quaternisée par un mélange (95/5) de chlorure de benzyle et de bromure d'hexadécyle, ou de solutions de tétraméthyl-6,10-ionène, polymères dont les caractéristiques ont déjà été présentées dans le paragraphe III.5.1. A 25°C, pour des solutions de faibles concentrations en polymère, la tension superficielle n'évolue pas dans le temps ; en revanche, aux concentrations pour lesquelles on décèle une activité de surface, la tension évolue en fonction du temps. Pour la poly(4-vinylpyridine) quaternisée, les mesures se stabilisent après 10 heures de repos ; quant au tétraméthyl-6,10-ionène, après 3 heures, les mesures deviennent reproductibles.

On peut également citer dans ce paragraphe, le travail réalisé par Pop et Tanchuk[56], à partir de solutions aqueuses de poly((N-alkylamido)-acide) en présence de potasse. Ce polymère est obtenu par condensation d'amines primaires sur un copolymère alternant des motifs d'anhydride maléique et de vinyl-éthyl-éther ($\overline{M}_w$ = 80000 g/mol). Les différentes amines utilisées

comportent une chaîne alkyle de 4, 6, 8 ou 10 carbones. Ces auteurs ont montré que le temps nécessaire à la stabilisation de la tension de surface est fonction de l'hydrophobie du polymère. En effet, elle se stabilise en une heure pour des solutions de poly((N-butylamido)-acide) ; alors que pour celles de poly((N-octylamido)-acide), elle cesse d'évoluer après 4 heures. Pop et Tanchuk ont également relevé que la reproductibilité des mesures dans le temps dépend de la concentration des solutions : plus elle est élevée, plus le temps est long.
Il semblerait que le temps nécessaire à la reproductibilité des mesures permette à la macromolécule de migrer du solvant aqueux vers l'interface, et de s'arranger de manière à orienter les parties hydrophobes vers l'air et les parties hydrophiles vers l'eau. Cet arrangement étant différent de celui de la macromolécule au sein de la phase liquide, il demanderait un certain temps pour s'établir. Ce temps, selon Pop et Tanchuk, dépendant à la fois de la longueur des chaînes alkyles et de la concentration du polymère, semble régi par les interactions inter et/ou intra moléculaires dans le milieu aqueux, et par le polymère étudié.

Dans notre cas, nous n'avons pas effectué une étude systématique de la stabilité de la tension superficielle des différentes solutions de polymère en fonction du temps ; mais seulement constaté qu'après cinq jours, les résultats obtenus sont reproductibles.
Afin de comparer le comportement des copolymères POE-P(VIC16Br) synthétisés, nous avons également étudié le comportement d'une simple molécule amphiphile. Les copolymères contenant majoritairement des motifs bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium, nous avons choisi comme modèle amphiphile le bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr). Les mesures concernant ce composé, pour permettre toute comparaison avec les polymères, ont été réalisées dans les mêmes conditions de solvant et de préparation que les macromolécules.

III.5.3 - Comportement de HMIBr

L'étude tensiométrique de solutions de HMIBr a été réalisée dans un mélange eau/*n*-propanol (v97/v3), à 25°C. Il est nécessaire de noter avant tout, que l'ajout de 3% de *n*-propanol à l'eau diminue, sans aide de tensioactif, la tension superficielle de la phase aqueuse. Au lieu de 72 $mN.m^{-1}$, tension superficielle de l'eau, cette phase aqueuse possède une tension de surface égale à 55-56 $mN.m^{-1}$.

Lors de l'introduction de HMIBr dans ce solvant, la tension de surface peut baisser jusqu'à 38,2 $mN.m^{-1}$. L'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en HMIBr est très caractéristique des molécules tensioactives (figure III.30). En effet, on détecte une décroissance pour les faibles concentrations, puis une stabilisation pour des concentrations plus élevées. La concentration micellaire critique, correspondant à l'intersection de ces deux évolutions, s'élève à 0,18 g/l, soit $4,7.10^{-4}$ mol/l. Cette valeur ainsi que la tension superficielle minimale atteinte sont assez voisines de celles détectées par Damas[1], dans l'eau pure à 30°C, et respectivement égales à $6,4.10^{-4}$ mol/l et 37,7 $mN.m^{-1}$.

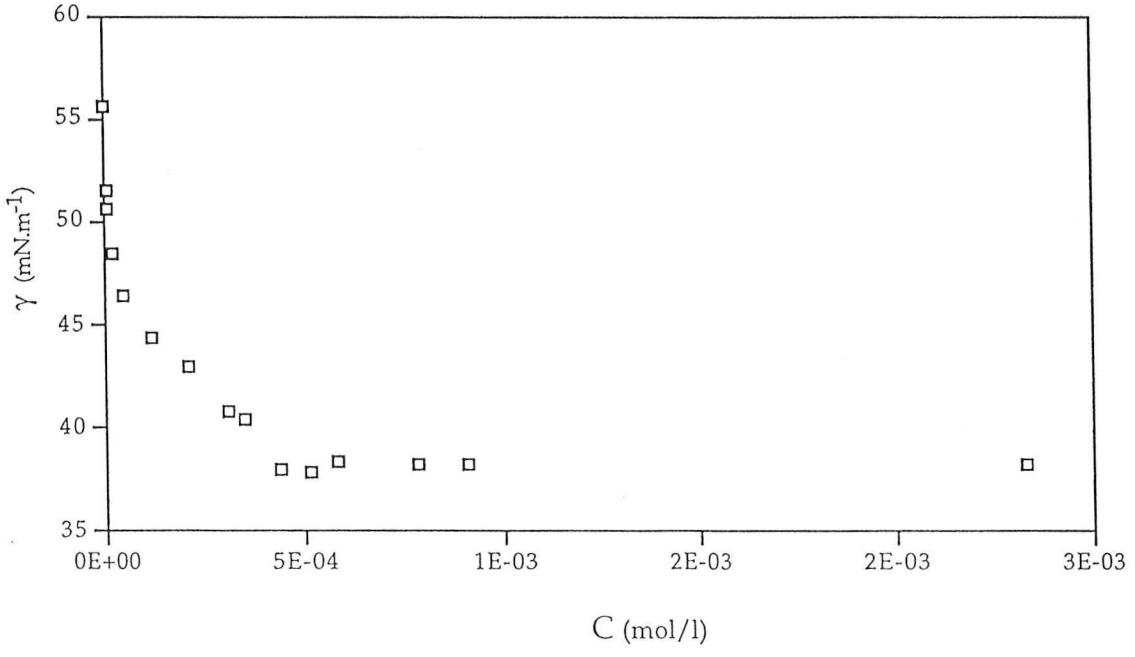


Figure III.30 : Variation de la tension superficielle de solutions aqueuses (eau/n-propanol (v97/v3)), à 25°C, en fonction de la concentration C en bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr).

Lorsque l'on exprime la tension superficielle des différentes solutions de HMIBr en fonction de ln C où C représente la concentration en molécule amphiphile, on obtient le graphe de la figure III.31. Avant la concentration micellaire critique, la tension de surface (γ) ne diminue pas de manière linéaire contrairement au cas des composés tensioactifs dans l'eau pure ou en présence d'électrolytes. On détecte deux évolutions linéaires, dont les pentes dγ/d(lnC) sont respectivement

-2,10 pour des concentrations comprises entre $5{,}81.10^{-6}$ mol/l et $2{,}09.10^{-4}$ mol/l, et -6,63 pour des concentrations comprises entre $2{,}09.10^{-4}$ mol/l et la CMC.

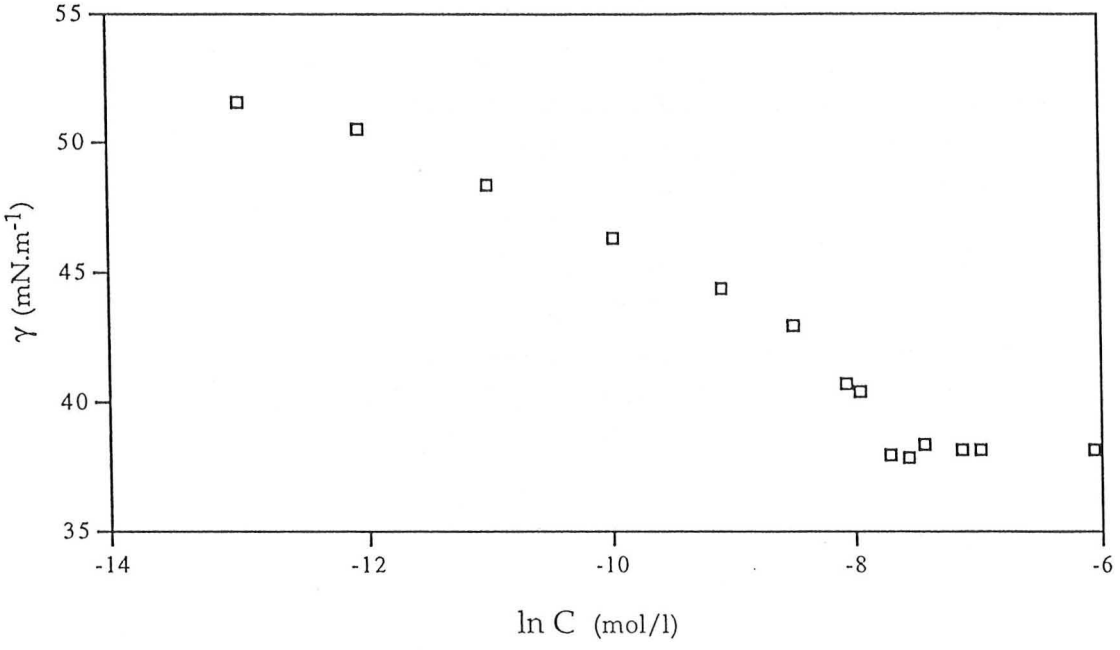


Figure III.31 : Variation de la tension superficielle de solutions aqueuses (eau/n-propanol (v97/v3)), à 25°C, en fonction de ln C, où C représente la concentration en bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr).

L'utilisation de l'équation de Gibbs (31a) et de la relation (32) (chapitre III) permet de déterminer à l'aide des pentes dγ/d(lnC), l'excès de concentration de surface Γ et la surface A adsorbée à l'interface par la molécule, correspondant aux deux régimes détectés.

Pour la pente la plus faible, ou les concentrations en HMIBr les plus faibles :

$\Gamma = 4{,}24.10^{-7}$ mol.m^{-2}
A = 392 Å^2/molécule

Pour la pente la plus forte, ou les concentrations en HMIBr les plus élevées :

$\Gamma = 12{,}18.10^{-7}$ mol.m^{-2}
A = 136 Å^2/molécule

Dans l'eau pure, à 30°C[1], les coefficients Γ et A pour des concentrations comprises entre $1{,}02.10^{-4}$ mol/l et la concentration micellaire critique sont respectivement égaux à $25{,}6.10^{-7}$ $mol.m^{-2}$ et 64,8 $Å^2$/molécule. Cette dernière valeur de A est plus proche de celles généralement déterminées pour les molécules tensioactives traditionnelles.

Dans la littérature, lorsque la surface A est comprise entre 25 et 75 $Å^2$/molécule, on schématise la molécule perpendiculairement à l'interface, la chaîne hydrophobe vers la phase gazeuse du système.

Dans notre cas, il est possible que le *n*-propanol joue un rôle dans les résultats obtenus. Sa présence dans le solvant pourrait permettre une plus grande solvatation des segments hydrophobes et entraîner l'étalement de la molécule à la surface du liquide. Ceci expliquerait l'augmentation de l'aire moléculaire lorsque le mélange eau/*n*-propanol (v97/v3) est substitué à l'eau, dans le domaine de concentration précédant la CMC ($2{,}09.10^{-4}$ - $4{,}7.10^{-4}$ mol/l). Quant à l'obtention d'une aire par molécule plus élevée pour des faibles concentrations en polymère ($5{,}81.10^{-6}$ - $2{,}09.10^{-4}$ mol/l), celà peut être dû à une interface peu occupée en molécules. Intuitivement, dans ce cas, les répulsions électrostatiques seraient prédominantes sur les interactions attractives hydrophobes, permettraient une meilleure solvatation, ce qui provoquerait une plus grande surface par molécule à l'interface liquide/air.

Dans la littérature, les graphes représentant la tension superficielle en fonction de ln C, débutent pour des concentrations où ln C est juste inférieure de 1 voire 2 unités à ln CMC. On remarque parfois que les premiers points ne s'alignent pas avec les suivants, leur valeur est inférieure à celle nécessaire à l'alignement. Ceci peut alors laisser prévoir un comportement de la tension de surface identique au nôtre, pour les faibles concentrations qui ne sont pas rapportées.

III.5.4 - Comportement des copolymères POE-P(VIC16Br)

Comme dans le paragraphe précédent, l'étude tensiométrique à l'interface liquide/air a été réalisée à l'aide d'un mélange eau/*n*-propanol (v97/v3) dont la tension superficielle est inférieure à celle de l'eau, et comprise entre 55 et 56 $mN.m^{-1}$.

Dans un premier temps, les mesures de tensiométrie ont été effectuées à partir de solutions des copolymères synthétisés à l'aide du macroiniferter, puis dans un

second temps, à partir de solutions des copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter. Dans chacun des cas, nous avons étudié un copolymère ayant une forte viscosité intrinsèque dans $CHCl_3$ (M29 et P8) et un copolymère ayant une faible viscosité intrinsèque dans $CHCl_3$ (M26 et P12). Par analogie avec les tensioactifs traditionnels, nous avons déterminé pour les différents copolymères, la pseudo-CMC (concentration à partir de laquelle la tension superficielle n'évolue plus) ainsi que la surface (A) par entité adsorbée à l'interface.

a) - Copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter

Les copolymères étudiés sont le M29 et le M26, dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau III.7

Nom des Copolymères	(a) [η] (ml/g)	(b) % en motifs OCH_2CH_2	(b) Masse molaire (g/mol)	Pseudo CMC (g/l)	(c)(mol/l)	(d)(mol/l)	A (Å²/entité adsorbée)
M29	97,47	4,36	787849	$1,68.10^{-2}$	$2,13.10^{-8}$	$4,37.10^{-5}$	729
M26	48,47	14,16	220950	$1,49.10^{-2}$	$6,74.10^{-8}$	$4,27.10^{-5}$	512

(a) Viscosité intrinsèque déterminée dans $CHCl_3$ à 25°C.

(b) Déterminé par spectroscopie RMN ^1H.

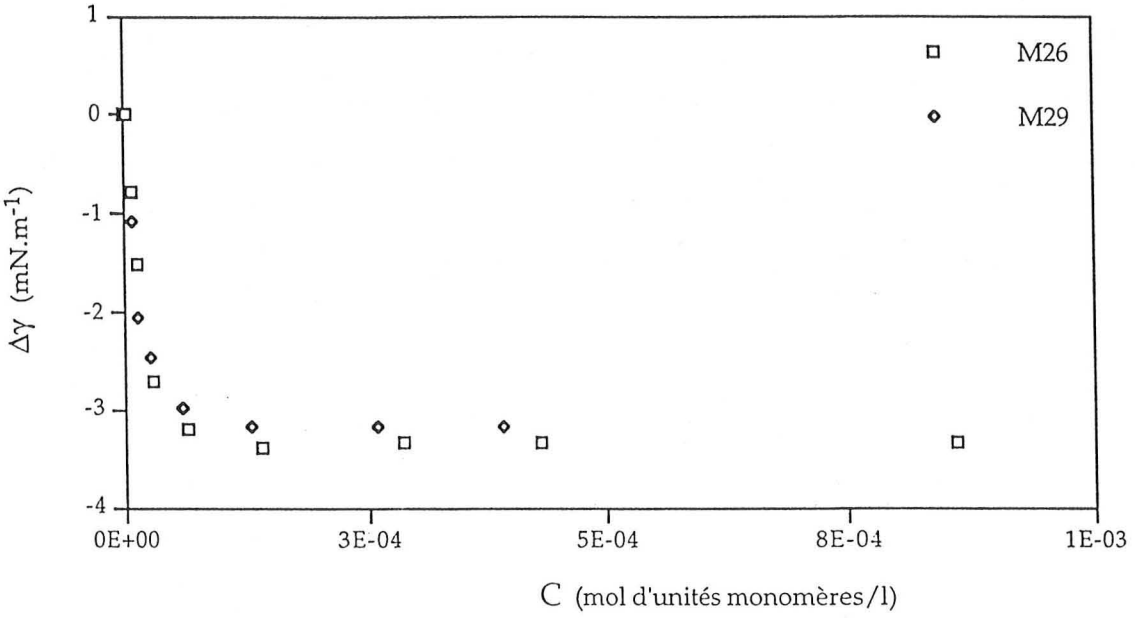
Masse molaire calculée pour des copolymères de structure supposée tribloc.

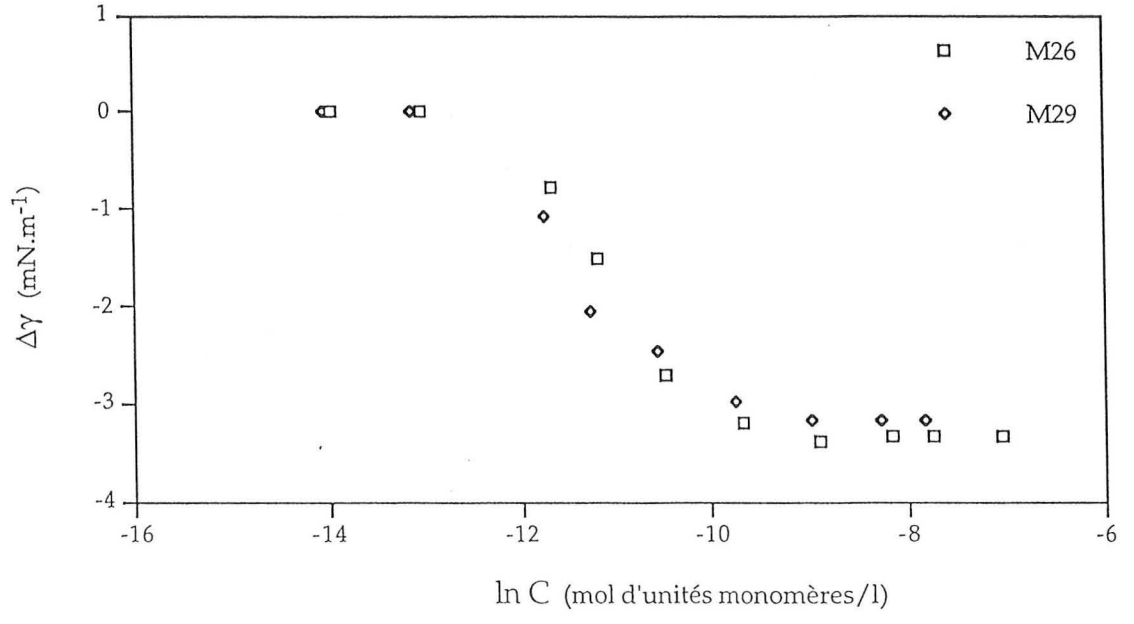
(c) Concentration calculée à l'aide des masses molaires déterminées par spectroscopie RMN ^1H, pour des copolymères de structure tribloc.

(d) Concentration calculée à partir de la masse molaire moyenne d'un motif, en tenant compte des teneurs en motifs oxyéthylène et VIC16Br (mol d'unités monomères/l).

Tableau III.7 : Caractéristiques tensiométriques, déterminées à 25°C, à l'interface d'un système (eau/n-propanol (v97/v3))/air contenant des copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter.

Les évolutions de la tension superficielle de solutions en fonction de la concentration des copolymères M26 et M29, ressemblent à celles des systèmes tensioactifs classiques. Elles accusent une décroissance rapide pour de faibles concentrations, puis une stabilisation pour des concentrations plus élevées (figure III.32).





Δγ (mN.m-1) : Ecart entre la tension superficielle des solutions contenant les copolymères et celle du mélange eau/*n*-propanol (v97/v3).

C (mol d'unités monomères/l) : Concentration calculée à l'aide de la masse molaire moyenne d'un motif, en tenant compte des teneurs en motifs oxyéthylène et VIC16Br.

Figure III.32 : Evolution de la tension superficielle de solutions aqueuses eau/n-propanol (v97/v3), à 25°C, en fonction de la concentration C des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du macroiniferter.

Les concentrations à partir desquelles la tension superficielle se stabilise sont du même ordre pour les deux copolymères (tableau III.7). On peut noter que la concentration molaire [c] est légèrement plus faible, dans le cas du copolymère possédant la masse la plus élevée. Globalement, la stabilisation de la tension superficielle apparaît à des concentrations en (g/l) ou en (mol d'unités monomères/l) environ 11 fois plus faibles que pour le bromure d'hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium. La saturation de l'interface liquide/air par les molécules nécessite l'introduction en solution, d'une masse beaucoup plus faible en polymère qu'en modèle tensioactif. En revanche, la tension de surface minimale atteinte est plus basse pour HMIBr que pour les copolymères. Ils n'abaissent la tension superficielle que de 3,33 $mN.m^{-1}$ (M26) ou de 3,17 $mN.m^{-1}$ (M29), alors que HMIBr provoque une diminution de 17,44 $mN.m^{-1}$.

Le faible écart entre les tensions superficielles minimales atteintes par les deux copolymères pourrait-il-être significatif ? En cas de réponse positive, il serait en accord avec les constatations relevées lors de l'étude de copolymères triséquencés poly(oxyéthylène)-poly(styrène)-poly(oxyéthylène) en solution aqueuse[50]. Il apparaît en effet, que :

- pour une composition constante en motifs oxyéthylène, lorsque la masse molaire augmente, la tension de surface augmente ;
- et pour une même masse molaire, lorsque la teneur en motifs oxyéthylène diminue, la tension de surface augmente également.

Malgré les faibles diminutions de tension superficielle observées, nous avons déterminé à partir de la figure III.32 et de l'équation de Gibbs (relation 31a), l'aire (A) par entité adsorbée à l'interface air/liquide (tableau III.7). Par rapport à celle calculée dans le cas de HMIBr (136 $Å^2$/molécule), celles obtenues pour les copolymères sont assez élevées.

En fluorimétrie (paragraphe III.2), pour des solutions de concentration en copolymère permettant le calcul des aires (A), les sondes détectent déjà la présence de microdomaines hydrophobes. Ainsi, les segments hydrophobes des macromolécules à l'interface pourraient être partagés entre : l'adsorption à la surface du liquide, et des regroupements en microdomaines au sein de la solution. Dans le cas d'une participation à ces deux phénomènes pour une macromolécule proche de l'interface (figure III.33), l'aire par entité adsorbée à l'interface sera alors plus importante que dans le cas de la molécule tensioactive HMIBr.

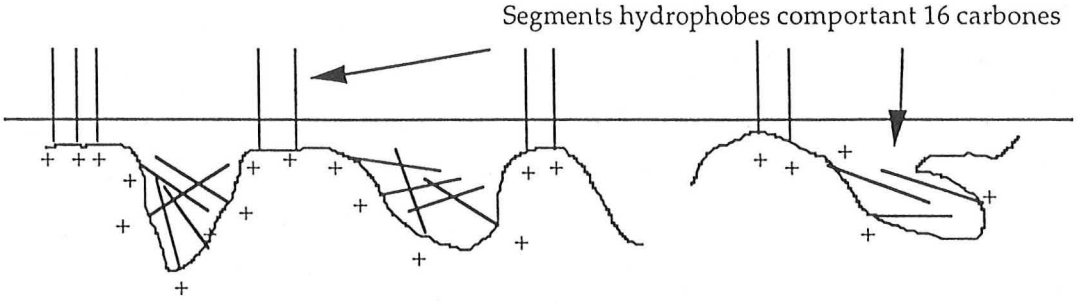


Figure III.33 : Représentation schématique des copolymères à l'interface liquide/air, à une concentration pour laquelle la présence de microdomaines hydrophobes est détectée au sein de la solution.

Les valeurs élevées des surfaces (A) semblent donc indiquer une faible adsorption des segments hydrophobes à l'interface air/liquide des systèmes macromoléculaires par rapport au système tensioactif HMIBr. Cette faible adsorption pourrait sans doute être responsable de la faible capacité des copolymères à baisser la tension superficielle du solvant aqueux eau/*n*-propanol.

b) - Copolymères obtenus à l'aide du polyiniferter

Les copolymères observés dans ce paragraphe sont les composés P8 et P12, dont les caractéristiques nécessaires à la compréhension de cette étude sont regroupées dans le tableau III.8.

Nom des copolymères	(a) [η] (ml/g)	(b) % motifs oxyéthylène	pseudo CMC (g/l)	(c) mol/l	A (Å²/entité adsorbée)
P8	32,71	17,38	$3,49\ 10^{-2}$	$1,03\ 10^{-4}$	1132
P12	20,58	39,78	$2,75\ 10^{-2}$	$1,06\ 10^{-4}$	757

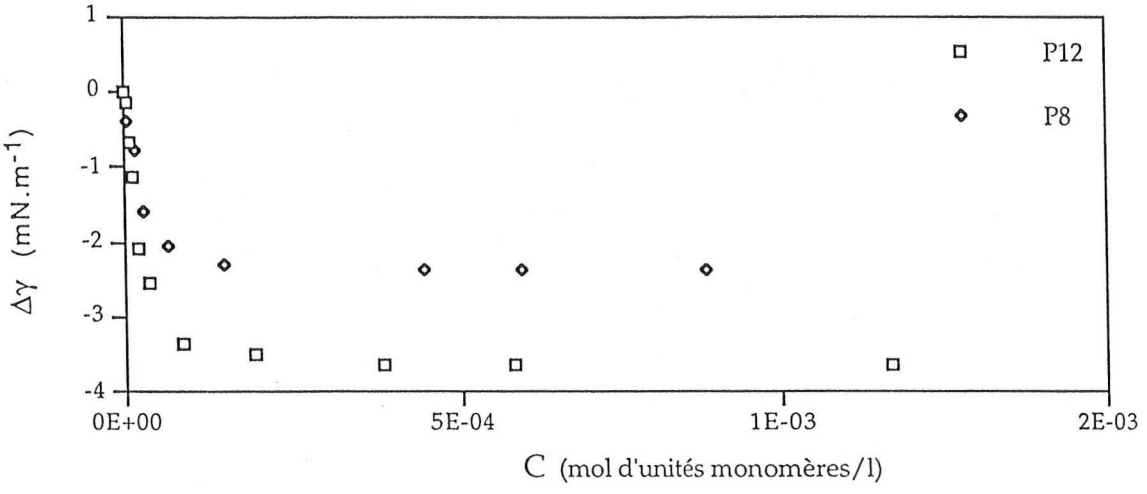
(a) Viscosité intrinsèque déterminée dans $CHCl_3$ à 25°C.

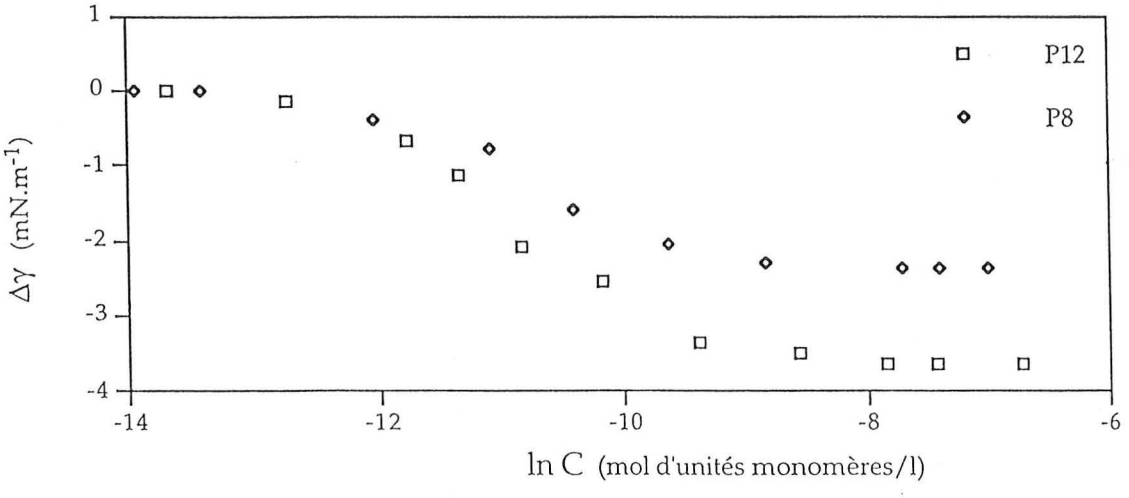
(b) Déterminé par spectroscopie RMN ^1H.

(c) Concentration calculée à partir de la masse molaire moyenne d'un motif, en tenant compte des teneurs en motifs oxyéthylène et VIC16Br (mol d'unités monomères/l).

Tableau III.8 : Caractéristiques tensiométriques, déterminées à 25°C, à l'interface d'un système (eau/n-propanol (v97/v3))-air contenant des copolymères obtenus à l'aide du polyiniferter.

Le comportement tensiométrique des copolymères P8 et P12 solubilisés dans un mélange eau/*n*-propanol (v97/v3) est similaire à celui constaté pour les copolymères M26 et M29 synthétisés à l'aide du macroiniferter. La tension de surface décroît en fonction de la concentration en polymère, puis se stabilise à partir d'une pseudo-concentration micellaire critique (figure III.34).





Δγ (mN.m-1) : Ecart entre la tension superficielle des solutions contenant les copolymères et celle du mélange eau/*n*-propanol (v97/v3).

C (mol d'unités monomères/l) : Concentration calculée à l'aide de la masse molaire moyenne d'un motif, en tenant compte des teneurs en motifs oxyéthylène et VIC16Br.

Figure III.34 : Evolution de la tension superficielle de solutions aqueuses eau/n-propanol (v97/v3), à 25°C, en fonction de la concentration C des copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) obtenus à l'aide du polyiniferter.

La pseudo-concentration micellaire critique est, comme dans le cas des copolymères obtenus à l'aide du macroiniferter, inférieure à la CMC du modèle tensioactif HMIBr. Cependant, quelles que soient les macromolécules P8 et P12 considérées, elle est supérieure à celles détectées pour les copolymères M26 et M29. Les copolymères P8 et P12, de par leurs caractéristiques (viscosités intrinsèques plus faibles, teneurs en motifs oxyéthylène plus élevées, et structure supposée alternée), demandent une plus grande concentration de composé pour saturer l'interface liquide/air.

Quant à la tension de surface minimale atteinte, elle est, comme dans le cas des composés M26 et M29, très proche de la tension de surface du solvant eau/ *n*-propanol (v97/v3). En introduisant, respectivement les copolymères P8 et P12 dans ce solvant, on abaisse seulement la tension superficielle de 2,38 ou de 3,65 $mN.m^{-1}$. Comme le laissait prévoir le cas précédent, le copolymère ayant la teneur en motifs oxyéthylène la plus élevée et la viscosité intrinsèque la plus faible (tableau III.8) permet d'obtenir la tension superficielle la plus basse.

Les faibles diminutions de la tension superficielle, en fonction de la concentration de copolymère introduite, ont tout de même permis à l'aide de l'équation de Gibbs (31a) de déterminer les aires (A) occupées par entité adsorbée à l'interface air/liquide. Les surfaces (A) du tableau III.8 sont très supérieures à celle du modèle tensioactif HMIBr (136 $Å^2$/molécule adsorbée). Ces valeurs élevées peuvent être expliquées comme pour les copolymères M29 et M26, par un partage des segments hexadécyle des macromolécules entre l'adsorption à l'interface et le regroupement en microdomaines hydrophobes (figure III.33).

D'après le tableau III.8, comme dans le tableau III.7, nous constatons une diminution de la surface par entité adsorbée (A) à l'interface lorsque l'hydrophilie, associée à une diminution de la viscosité intrinsèque dans $CHCl_3$, du copolymère augmente. En fait, cette évolution pourrait être susceptible de diminuer le nombre de microdomaines hydrophobes proches de l'interface et ainsi d'augmenter la quantité de segments hydrophobes adsorbés à l'interface.

En comparant les deux tableaux III.8 et III.7, il ressort que les valeurs de A relatives aux copolymères P8 et P12 sont en moyenne plus élevées que celles relatives à M29 et M26. Pour une teneur assez proche en motifs oxyéthylène, le copolymère P8 possède une surface A deux fois supérieure à celle de M26.

Précédemment en fluorimétrie et en viscosimétrie, nous avons remarqué la plus faible compacité en solution aqueuse du copolymère P8 obtenu à l'aide du polyiniferter. Les séquences POE et les poches hydrophobes occupant plus de place à proximité de l'interface, peuvent expliquer une adsorption moindre des segments hydrophobes, et donc une surface par entité adsorbée plus élevée pour P8 que pour M26.

III.5.5 - Conclusion

Cette étude a permis de montrer que les copolymères synthétisés à base de poly(oxyéthylène) et de poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) ont une très faible activité de surface.
Les motifs bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium reliés entre eux et à des segments poly(oxyéthylène) ne permettent pas de baisser la tension superficielle d'un liquide eau/*n*-propanol, autant que de simples molécules amphiphiles telles que le bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium (HMIBr). En revanche, l'utilisation des copolymères permet de saturer l'interface liquide/air à partir de concentrations (en g/l) plus faibles. De plus, la saturation s'effectue pour des aires par entité adsorbée plus élevées que dans le cas du modèle tensioactif HMIBr.
Ces résultats associés à ceux de fluorescence supposent une adsorption partielle des macromolécules par les segments hexadécyle à la surface du liquide ; avec création de 'poches', où les segments ne sont pas adsorbés à l'interface, mais regroupés au sein du liquide en microdomaines hydrophobes

IV - CONCLUSION

L'étude viscosimétrique *en milieu chloroforme* a permis de mettre en évidence les différences de taille entre certains copolymères POE-P(VIC16Br) synthétisés ; notamment, entre ceux obtenus à l'aide du macroiniferter. Dans le cas de ceux synthétisés à l'aide du polyiniferter, les différences de taille n'ont pu être aussi nettement mises en évidence, de par une conformation dans le chloroforme visiblement variable selon la macromolécule étudiée.

En solution aqueuse, nous avons pu remarquer la quasi absence de caractère tensioactif de ces copolymères. Apparemment, au lieu de s'adsorber à la surface, ils préfèrent s'organiser au sein des solutions en créant des microdomaines hydrophobes. Les études de fluorescence du pyrène et du DMAC, dans des solutions aqueuses de différents copolymères, ont montré que ces microdomaines hydrophobes apparaissent à partir de très faibles concentrations en macromolécule. Elles correspondent environ au centième de matière (en g/l) nécessaire pour former des micelles du modèle tensioactif HMIBr, représentatif d'un motif des séquences P(VIC16Br), dans les mêmes conditions de solvant et de température. Outre cette caractéristique, les microdomaines hydrophobes engendrés par les copolymères en solution aqueuse sont assez différents de ceux formés par HMIBr (micelles). En effet, ainsi que le montre l'utilisation des deux sondes de fluorescence, ils semblent présenter à la fois une polarité moins élevée et une viscosité locale plus importante. Ces différences ne sont pas le seul fait de nos copolymères ; elles ont déjà été remarquées au laboratoire, notamment lors de l'étude d'homopolymères de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium et de bromure de 3-hexadécyl-1-vinylpyridin-3-ium par comparaison respective avec HMIBr et le bromure de 3-hexadécyl-1-éthylpyridin-3-ium. Le fait de relier des motifs amphiphiles cationiques entre eux change énormément leur comportement en solution, et modifie les caractéristiques des microdomaines hydrophobes qu'ils engendrent. Visiblement, les enchaînements de motifs amphiphiles cationiques provoquent la formation de microdomaines hydrophobes plus compacts, plus figés que ne le sont les micelles.
D'après la fluorescence du pyrène, vu la localisation de cette sonde, la présence de séquences POE ne modifie pas la polarité des microdomaines hydrophobes par rapport à celle observée avec l'homopolymère P(VIC16Br). En revanche, la fluorescence du DMAC permet de déceler des polarités plus élevées en présence des copolymères qu'en présence d'homopolymère. A l'aide de cette sonde, nous

avons également détecté une polarité plus élevée pour les copolymères P8 et P12, que pour les copolymères M29 et M26.

Apparemment, P8 et P12, au vu des résultats de fluorescence du DMAC (paragraphe III.2.3.2) et des clichés de cryomicroscopie électronique, s'organisent en solution aqueuse en une conformation moins compacte que les copolymères M29 et M26. Comme M26 et P8 possèdent à peu près la même teneur en motifs oxyéthylène et des viscosités intrinsèques assez proches, la différence de comportement peut s'expliquer par une structure à blocs différente. On rappellera que selon leur mode de synthèse, les copolymères P8, P9, P10, P11 et P12 devraient présenter des structures alternant séquences POE et P(VIC16Br), tandis que M29 et M26 seraient plutôt des copolymères triblocs POE-P(VIC16Br)-POE.

D'après les clichés de cryomicroscopie électronique en transmission, nous avons également constaté que : pour les copolymères P8, P9, P10, P11 et P12, lorsque la teneur en motifs oxyéthylène augmente et la viscosité intrinsèque dans le chloroforme diminue, l'organisation des macromolécules devient moins régulière et moins structurée.

En résumé, la conformation des polymères amphiphiles cationiques à base d'enchaînements de motifs amphiphiles cationiques semble régie par la présence ou non de blocs hydrophiles (POE), par la répartition des blocs hydrophiles poly(oxyéthylène) et amphiphiles cationiques P(VIC16Br), par la teneur en motifs oxyéthylène, ainsi que par la taille des macromolécules.

BIBLIOGRAPHIE

1. Synthèse et étude des propriétés de nouveaux polymères amphiphiles cationiques bases de systèmes organisés macromoléculaires,
C. Damas,
Thèse, ENSIC-INPL, Nancy, (1994)

2. Synthèse et étude du comportement en milieu aqueux de nouveaux polymères amphiphiles cationiques dérivés de la 3-vinylpyridine,
A. Benjelloun,
Thèse, ENSIC-INPL, Nancy, (1996)

3. Synthesis and behaviour study of amphiphilic polyvinylimidazolium salts in aqueous media : Effects of the microdomains on a bimolecular reaction involving hydrophobic reactants,
C. Damas, A. Brembilla, F. Baros, M. L. Viriot, P. Lochon,
Eur. Polym. J., 30, (11), 1215-1222, (1994)

4. Fluorescent probes for detection of amphiphilic polymer hydrophobic microdomains : A comparative study between pyrene and molecular rotors,
C. Damas, M. Adibnejad, A. Benjelloun, A. Brembilla, M. C. Carré, M. L. Viriot, P. Lochon,
Colloïd Polym. Sci., 275, (4), 364-371, (1997)

5. N-alkyl-3-vinylpyridinium salts : Homopolymerization of the hexadecyl derivative and behaviour study of the polymer in aqueous media,
A. Benjelloun, C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon,
Polym. Bull., 33, 513-520, (1994)

6. Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors,
A. Benjelloun, A. Brembilla, P. Lochon, M. Adibnejad, M. L. Viriot, M. C. Carré,
Polymer, 37, (5), 879-883, (1996)

7. Scaling concepts in polymer physics,
P. G. de Gennes,
Cornell University Press, New York, (1979)

8. Viscosity of polymer solutions,
M. Bohdanecky, J. Kovar,
(ed.) A. D. Jenkins Polymer Science Library2, (dist.) Elsevier Scientific Publishing Company, Chap. 3, pp 166-219, (1982)

9. A new method for determination of intrinsic viscosity,
S. H. Maron, R. B. Reznik,

J. Polym. Sci. : Part A-2, 7, 309-324, (1969)

10. Polyvinylimidazolium salts of varying hydrophilic-hydrophobic character,
J. C. Salamone, S. C. Israel, P. Taylor, B. Snider,
J. Polymer Sci. : Symposium, 45, 65-73, (1974)

11. Solubility and polarity parameters for assessing pervaporation and sorption properties. A critical comparison for ternary systems alcohol/ether /polyurethaneimide,
A. Jonquières, D. Roizard, J. Cuny, P. Lochon,
J. Membrane Sci., 121, 117-133, (1996)

12. Properties of polymers. Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions,
D. W. Krevelen,
3rd edn, Elsevier, Amsterdam, (1990)

13. Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features,
A. Jonquières, D. Roizard, J. Cuny, A. Vicherat, P. Lochon,
J. Appl. Polym. Sci., 56, 1567-1579, (1995)

14. Solvent and solvent effects in organic chemistry,
C. Reichardt,
2nd edn., (ed.) VCH, Weinheim, pp 359-371, (1988)

15. Recent developments in the field of micellar polymers,
P. Anton, P. Köberle, A. Laschewsky,
Makromol. Chem., 194, 1-27, (1993)

16. Polymerization of surface-active monomers. II. Polymerization of quaternary alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate with a different alkyl chain length,
K. Nagaï, Y. Ohishi,
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 25, 1-14, (1987)

17. The Py scale of solvent polarities,
D. C. Dong, M. A. Winnik,
Can. J. Chem., 62, 2560-2565, (1984)

18. Polymérisation de tensioactifs sous forme micellaire : Etude du mécanisme et caractérisation des systèmes avant et après polymérisation,
D. Cochin, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (1991)

19. Polymerization of micelle-forming monomers : Mechanistic study and characterization of the systems before and after polymerization,
D. Cochin, R. Zana, F. Candau,

Polym. Int., 30, 491-498, (1993)

20. Mechanism of micellar effects on acylation of aryl oximes by *p*-nitrophenyl carboxylates,
A. K. Yatsimirski, K. Martinek, I. V. Berezin,
Tetrahedron, 27, 2855-2868, (1971)

21. New amphiphilic polymers : Poly(N-alkylacrylamide-*co*-vinylpyridinium),
C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon,
Macromol. Symp., 102, 233-240, (1996)

22. Polymerization of allyldimethyldodecylammonium bromide in micellar and isotropic media,
C. M. Paleos, P. Dais, A. Malliaris,
J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 22, 3383-3391, (1984)

23. Amphiphilic poly(N-isopropylacrylamides) prepared by using a lipophilic radical initiator : Synthesis and solution properties in water,
F. M. Winnik, A. R. Davidson, G. K. Hamer, H. Kitano,
Macromolecules, 25, 1876-1880, (1992)

24. Fluorescence investigation of the binding of pyrene to hydrophobic microdomains in aqueous solutions of polysoaps,
O. Anthony, R. Zana,
Macromolecules, 27, 3885-3891, (1994)

25. Fluorescence spectroscopic study of the aggregation behavior of non-cross-linked and cross-linked poly(alkylmethyldiallylammonium bromides) having decyl, octyl, and hexyl side chains in aqueous solution,
G. J. Wang, J. B. F. N. Engberts,
Langmuir, 12, 652-656, (1996)

26. Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques. Caractérisation par fluorescence de microdomaines hydrophobes en milieu aqueux,
P. Toutain,
DEA, ENSIC-INPL, Nancy, (1997)

27. Effect of viscosity and temperature on torsional relaxation of molecular rotors,
R. O. Loufty, B. A. Arnold,
J. Phys. Chem., 86, 4205-4211, (1982)

28. Transfert de charge intramoléculaire avec changement conformationnel (TICT) : modèle de commutateur moléculaire,
F. Heisel, J. A. Miehé,
Analusis, 17, (9), 77-82, (1989)

29. Electrochemistry and spectroscopy of intramolecular charge-transfer complexes. *p*-N,N-dialkylaminobenzylidenemalonitriles,
R. O. Loufty, K. Y. Law,
J. Phys. Chem., 84, 2803-2808,(1980)

30. Cinnamates. 5. Light-sensitive polycinnamates with internal charge transfer. The study of the local dielectric constant and viscosity,
J. Paczkowski,
Macromolecules, 24, 2172-2177, (1991)

31. Fluorescence probes for polymer free-volume,
R. O. Loufty,
in Photophysical and photochemical tools in polymer science,
(ed.) M. A. Winnik, D. Reidel Publishing Company, pp 429-448, (1986)

32. High terminal segment mobility in poly(methyl methacrylate) as studied by fluorescence probe method,
S. Tazuke, R. K. Guo, T. Ikeda, T. Ikeda
Macromolecules, 23, 1208-1211, (1990)

33. Application of fluorescence probe technique for determination of glass-transition temperature of polymers : Studies in poly(acrylonitrile) (PAN),
R. A. Raja, B. B. Raju, T. S. Varadarajan,
J. Appl. Polym. Sci., 54, 827-830, (1994)

34. The role of free volume in the twisted intramolecular charge transfer (TICT) emission of dimethylaminobenzonitrile and related compounds in rigid polymer matrices,
K. A. Al-Hassan, T. Azumi,
Chem. Phys. Lett., 146, (1-2), 121-124, (1988)

35. Utilisation de sondes fluorescentes pour l'étude des effets de gel et de vitrification au cours de la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle,
K. E. Mulyono, C. Schauwen, F. Pla, M. Adibnejad, M. L. Viriot, J. C. André,
Récents progrès en génie des procédés, "Génie des procédés dans la chaîne des polymères et dans la chaîne catalytique", Lyon, 9, 31-36, (1995)

36. Thermally induced variations in polarity and microviscosity of phospholipid and surfactant vesicles monitored with a probe forming an intramolecular charge-transfer complex,
S. Lukac,
J. Am. Chem. Soc., 106, 4386-4392, (1984)

37. Twisted intramolecular charge-transfer emissions of fluorescence probes in didodecyldimethylammonium bromide, dioctadecyldimethylammonium bromide, and didodecyl phosphate vesicles undergoing fusion,

B. C. R. Guillaume, D. Yogev, J. H. Fendler,
J. Phys. Chem., 95, 7489-7494, (1991)

38. Rotors moléculaires fluorescents. Synthèse, étude physico-chimique, applications,
M. Adibnejad,
Thèse, ENSIC-INPL, Nancy, (1996)

39. Etude de copolymères greffés et séquencés en solution,
Y. Gallot, E. Franta, P. Rempp, H. Benoit,
J. Polym. Sci. : Part C, 4, 473-489, (1964)

40. Micellization of styrene/butadiene/styrene block copolymers in mixed solvents,
Z. Turza, P. Kratochvil,
Makromol. Chem., 160, 301-311, (1972)

41. The aggregation of random and block copolymers containing acrylonitrile in mixed solvents,
I. E. Climie, E. F. T. White,
J. Polym. Sci., 47, 149-156, (1960)

42. Progrès récents de la microscopie électronique appliquée à l'étude des objets biologiques : la cryomicroscopie électronique,
J. Lepault, A. Gulik,
Bull. Soc. Fr. Microbiol., 9, (3), 191-196, (1994)

43. Electron microscopy of frozen water and aqueous solutions,
J. Dubochet, J. Lepault, R. Freeman, J. A. Berriman, J.-C. Homo,
J. Microsc., 128, (3), 219-237, (1982)

44. Cryo-electron microscopy of vitrified specimens,
J. Dubochet, M. Adrian, J. J. Chang, J. C. Homo, J. Lepault, A. W. McDowall, P. Schultz,
Quaterly Review of Biophysics, 21, (2), 129-228, (1988)

45. Cryo-electron microscopy of viruses,
M. Adrian, J. Dubochet, J. Lepault, A. W. McDowall,
Nature, 308, 32-36, (1984)

46. Organization of double stranded DNA in bacteriophages : a study by cryo-electron microscopy of vitrified samples,
J. Lepault, J. Dubochet, W. Baschong, E. Kellenberger,
EMBO J., 6, (5), 1507-1512, (1987)

47. Imaging surfactant dispersions by electron microscopy of vitrified specimens
Y. Talmon,

Colloid Surface, 19, 237-248, (1986)

48. Direct imaging of microstructures formed in aqueous solutions of polyamphiphiles,
D. Cochin, F. Candau, R. Zana, Y. Talmon,
Macromolecules, 25, 4220-4223, (1992)

49. Cationic polyamphiphiles in aqueous media : evidence for a fingerprint-like structure by cryo-transmission electron microscopy,
A. Benjelloun, A. Brembilla, P. Lochon, M. Adrian, J. Ghanbaja,
Langmuir, 13, (21), 5770-5773, (1997)

50. Theory of micelle formation in aqueous solutions,
C. Tanford,
J. Phys. Chem., 78, (24), 2469-2476, (1974)

51. Exploratory studies on the surface activity of polysoaps,
H. E. Jorgensen, U. P. Strauss,
J. Phys. Chem., 65, 1873-1877, (1961)

52. Essai d'interprétation de mesures de tension superficielle effectuées sur des solutions de copolymères séquencés polystyrène/polyvinylpyridinium,
P. Marie, J. Selb, Y. Gallot,
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 282, série C, 703-706, (1976)

53. Cationic polymeric surfactants,
R. A. Wessling, D. M. Pickelman,
J. Disper. Sci. and Technol., 2, 2&3, 281-313, (1981)

54. Synthesis and surface activity of novel ABA type triblock cationic amphiphiles,
J. M. Oh, H. J. Lee, H. K. Shim, S. K. Choi,
Polym. Bull., 32, 149-154, (1994)

55. Surface tension of synthetic polyelectrolyte solutions at the air-water interface,
T. Okubo,
J. Colloid Interface Sci., 125, 386-398, (1988)

56. Formation of adsorption layers of aqueous solutions of surface-active polymers,
G. S. Pop, Y. V. Tanchuk,
Ukr. Khim. Zh., 45, 82-85, (1979)

57. Etude des propriétés surfactives des copolymères séquencés,
G. Riess,
Makromol. Chem., Suppl. 13, 157-170, (1985)

CHAPITRE IV

Partie expérimentale

* Les températures de fusion ont été mesurées à l'aide d'un banc Kofler.

* En chromatographie sur couche mince, les supports utilisés sont des films de polymère, recouverts d'oxyde d'aluminium 60 F_{254} neutre (type E) commercialisés par Merck. Les produits ont été solubilisés dans le chloroforme avant d'être déposés sur les plaques chromatographiques puis élués. Après séchage, les plaques ont été placées sous atmosphère d'iode afin de révéler le niveau de migration des produits et de calculer les rendements frontaux (R_f).

* Les spectres RMN ^1H ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Brücker AC-200P travaillant à 200 MHz de fréquence.

* Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Brücker IFS 25. Ils ont été réalisés à partir d'un film du produit, déposé sur une pastille de KBr.

* Les analyses élémentaires ainsi que la détermination du pourcentage d'eau contenu dans les échantillons ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison. Les taux théoriques reportés, concernant les dérivés à base de poly(oxyéthylène)s, ont été calculés à partir des masses molaires moyennes indiquées par les fournisseurs. Toutes ces données sont exprimées en grammes d'élément pour 100 grammes de produit.

I - SYNTHESE

I.1 - SYNTHESE DES INIFERTERS

I.1.1 - Macroiniferter

Le macroiniferter synthétisé a été obtenu à partir d'α-méthyl-poly(éthylène glycol) de masse molaire moyenne en nombre égale à 2000 g/mol. Ce produit, commercialisé par Aldrich, contient environ 10% d'impuretés sous forme de poly(éthylène glycol) de masse molaire moyenne égale à 4000 g/mol. La première étape du protocole de synthèse consiste donc à éliminer cette impureté.

a) - Purification de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol), noté MPEG

$$CH_3\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}OH \qquad \langle n \rangle = 44{,}73$$

Mode opératoire

L'élimination du poly(éthylène glycol) s'effectue par précipitation fractionnée. Dans un bécher de 2 l, on dissout 50g d'α-méthyl-poly(éthylène glycol) dans 200 ml d'un mélange dichlorométhane/éthanol (v50/v50). Puis on ajoute progressivement, sous agitation, de l'éther diéthylique (environ 1,2 l) jusqu'à l'apparition d'un léger trouble blanc. Cette turbidité est due à la précipitation du poly(éthylène glycol), impureté de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) commercial. Il est nécessaire de laisser la solution sous agitation, pendant 10 à 12 minutes afin de précipiter tout le poly(éthylène glycol). Le mélange est ensuite filtré sur fritté de porosité 3. Le filtrat obtenu est additionné à 1 l d'éther diéthylique et agité pendant 1/4 d'heure.

En dernier lieu, l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) est récupéré par filtration sur fritté de porosité 3, puis séché sous vide pendant 24 heures à température ambiante.

Caractérisation

* Température de fusion : 54-55°C

* Chromatographie sur couche mince

Lorsque l'éluant utilisé est l'acétonitrile, l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) purifié ne migre pas. En revanche, si on substitue l'éthanol absolu à l'acétonitrile, le composé migre jusqu'au front de solvant. Avec le composé commercial et l'éthanol comme éluant, il n'est pas possible de distinguer le niveau de migration de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) de celui du poly(éthylène glycol).

* Chromatographie d'exclusion stérique en phase aqueuse (SEC)

La purification est contrôlée par SEC. Le chromatogramme de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) commercial se caractérise par un pic avec à sa base un épaulement du côté des hautes masses. Cet épaulement, attribué au poly(éthylène glycol), disparaît lorsque l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) est correctement purifié.

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm) - J (hertz)
OH	triplet	2,52 $J(CH_2O) = 5,94$
CH_3O	singulet	3,38
$(OCH_2CH_2)_n$	massif	3,53 - 3,8

Tableau IV.1 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) purifié, dans $CDCl_3$, en présence de tamis moléculaire de porosité 4Å.

* Spectroscopie Infrarouge

Groupements caractéristiques	ν cm^{-1}
OH	3500 - 3200
CH_2	2883
C-O-C	1150 - 1060

Tableau IV.2 : Fréquences infrarouges caractéristiques de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) purifié.

* Analyse élémentaire

	% C détecté	% C théorique	% H détecté	% H théorique	% H_2O détecté
MPEG	54,84	54,27	8,87	9,14	0,8

Tableau IV.3 : Analyse élémentaire de l'α-méthyl-poly(éthylène glycol) purifié.

b) - α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène), noté MPOECl

CH_3-(-OCH_2CH_2-)$_n$-Cl $< n > = 44,73$

Mode opératoire[1]

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, on introduit 20g (0,01 mol) d'α-méthyl-poly(éthylène glycol) purifié et 20 ml (0,275 mol) de chlorure de thionyle. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation, à 80°C, pendant 24 heures. On élimine ensuite le chlorure de thionyle en excès, par distillation à pression atmosphérique, puis en maintenant le réacteur sous vide à l'aide d'une pompe à palettes. Afin de supprimer la couleur jaune résiduelle, on porte à ébullition le produit en solution dans 50 ml d'éthanol absolu, en présence de noir de carbone (2g). Après une heure, le mélange est filtré à chaud et le filtrat est concentré par évaporation de la majorité de l'éthanol. Enfin, le produit est récupéré par précipitation de la solution dans 500 ml d'éther diéthylique et filtration du précipité sur fritté de porosité 4. Après séchage sous vide, à température ambiante, pendant 24 heures, le rendement obtenu est de 75%.

Caractérisation

* Le produit synthétisé est une poudre blanche. Sa température de fusion est de 54-55°C

* Chromatographie sur couche mince

Selon l'éluant employé (acétonitrile ou éthanol absolu), les rendements frontaux sont respectivement : R_{f1} et R_{f2}.

R_{f1}(MPOECl) = 0 - 0,69 R_{f2}(MPOECl) = 1

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm)
CH_3O	singulet	3,38
$(OCH_2CH_2)_n$	massif	3,53 - 3,80

Tableau IV.4 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène) dans $CDCl_3$.

* Spectroscopie Infrarouge

Groupements caractéristiques	ν cm^{-1}
CH_2	2883
C-O-C	1150 - 1060

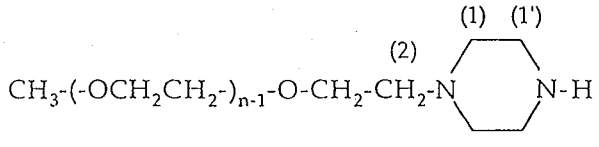
Tableau IV.5 : Fréquences caractéristiques infrarouges de l'α-méthyl, ω-chloro-poly(oxyéthylène).

* Analyse élémentaire

	% C détecté	% C théorique	% H détecté	% H théorique	% Cl détecté	% Cl théorique	% H_2O détecté
MPOECl	53,46	53,77	8,90	9,01	1,63	1,75	0,48

Tableau IV.6 : Analyse élémentaire de l'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène).

c) - α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène), notée MPOENN



< n > = 44,73

Mode opératoire

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, on introduit 2,13g (5 x $4{,}95.10^{-3}$ mol) de pipérazine dans 25 ml d'éthanol absolu. Après solubilisation, on ajoute 25 ml d'éthanol absolu contenant 10g ($4{,}95.10^{-3}$ mol) d'α-méthyl,ω-chloro-poly(oxyéthylène). Le milieu réactionnel est porté à 80°C puis laissé sous agitation à cette température pendant 24 heures. En fin de réaction, le solvant est évaporé et le produit est séché à l'aide du rotavapor, à 70°C. Par ce procédé, outre le solvant, on ôte un peu de pipérazine. Ensuite, le produit est extrait par le toluène, à froid, des sels de pipérazinium formés et du reste de pipérazine. Puis il est à nouveau séché sous vide, à 70°C, afin d'éliminer la majorité de ce solvant et toutes traces de pipérazine subsistantes. L'extraction et le séchage sont répétés une deuxième fois si l'odeur caractéristique de la pipérazine persiste. Enfin, le produit solubilisé dans environ 5 ml de toluène, est précipité dans l'éther diéthylique, filtré sur fritté de porosité 3 puis séché sous vide à température ambiante pendant 24 heures. Le rendement est de 85%.

Caractérisation

* On obtient une poudre blanche dont la température de fusion est de 53°C.

* Chromatographie sur couche mince

En utilisant l'acétonitrile comme éluant, le produit ne migre pas. En revanche, si on substitue l'éthanol absolu à l'acétonitrile, il migre jusqu'au front de solvant en laissant apparaître une traînée.

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm) - J (hertz)
CH_2 (1) et (1')	chevauchement de 2 triplets	2,50 - 2,58
CH_2 (2)	triplet	2,90 $J(CH_2O) = 5{,}94$
CH_3O	singulet	3,39
$(OCH_2CH_2)_n$	massif	3,53 - 3,80

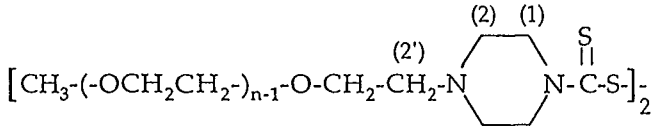
Tableau IV.7 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H de l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène), dans $CDCl_3$, en présence de tamis moléculaire de porosité 4Å.

* Analyse élémentaire

	% théorique			% détecté				
	C	H	N	C	H	N	Cl	H_2O
MPOENN	54,80	9,23	1,35	55,20	9,30	1,14	0,12	1,13

Tableau IV.8 : Analyse élémentaire de l'α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène).

d) - Disulfure de bis{N'-[α-méthyl,ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène)]}-thiurame ou macroiniferter, noté MPOECS



$< n > = 44,73$

Mode opératoire

Dans un réacteur de 100 ml, on solubilise 2,5g ($1,21.10^{-3}$ mol) de MPOENN dans 10 ml d'éthanol absolu. Puis on ajoute 0,25 ml ($1,5 \times 1,21.10^{-3}$ mol) de triéthylamine et 0,3 ml ($4 \times 1,21.10^{-3}$ mol) de disulfure de carbone. La solution est maintenue sous agitation pendant une heure à température ambiante.
Ensuite, à l'aide d'une ampoule à brome, une solution de 0,2g ($9,06.10^{-4}$ mol) d'iode dissous dans 10 ml d'éthanol absolu est additionnée goutte à goutte. L'ajout d'iode est stoppé lorsque le milieu réactionnel passe du jaune citron à l'orange. L'éthanol, la triéthylamine et le disulfure de carbone en excès sont évaporés à température ambiante, à l'aide du rotavapor. Puis le solide est séché, également à température ambiante, pendant 24 heures sous vide.
Le produit est ensuite extrait à froid, des sels de triéthylammonium formés, à l'aide de benzène, et précipité dans l'éther de pétrole. Le produit est récupéré après filtration sur büchner, puis séché sous vide, pendant 24 heures à température ambiante.
Le rendement obtenu est de 75%.
Le produit est ensuite conservé, à 4°C, à l'abri de la lumière.

Caractérisation

* Le produit obtenu est une poudre jaune. Sa température de fusion est de 52-53°C.

* Chromatographie sur couche mince

En utilisant l'acétonitrile comme éluant, le composé a un rendement frontal nul, alors qu'en présence d'éthanol absolu, il migre jusqu'au front de solvant.

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm)
CH_2 (1)	pic étalé	4,30
$(OCH_2CH_2)_n$	massif	3,53 - 3,80
CH_2 (2) et (2')	pic étalé	2,68

Tableau IV.9 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H du macroiniferter dans $CDCl_3$.

* Analyse élémentaire

	% théorique				% détecté					
	C	H	N	S	C	H	N	S	Cl	H_2O
MPOECS	53,44	8,86	1,31	2,99	52,83	8,87	1,06	1,50	0,96	1,03

Tableau IV.10 : Analyse élémentaire du macroiniferter.

I.1.2 - Polyiniferter

Le polyiniferter synthétisé est obtenu à partir de poly(éthylène glycol) ($\overline{M}$ = 1000 g/mol), commercialisé par Aldrich.
Ce produit étant hygroscopique, il est nécessaire dans notre cas, de le sécher avant utilisation.

a) - Poly(éthylène glycol) séché, noté PEG

$H\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_n\text{-}OH$ $\langle n \rangle = 22{,}32$

Mode opératoire

On laisse le poly(éthylène glycol) pendant 48 heures, à 70°C, sur tamis moléculaire 4Å.

Caractérisation

* Température de fusion indiquée par le fournisseur : 37-39°C

* Chromatographie sur couche mince

Lorsque l'éluant utilisé est l'acétone, R_f (PEG) = 0 - 0,2
Lorsque l'éluant utilisé est l'éthanol absolu, R_f (PEG) = 1

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	nature du pic	δ (ppm) - J (hertz)
OH	triplet	2,50 J (CH_2O) = 6
$(OCH_2CH_2)_n$	massif	3,53 - 3,80

Tableau IV.11 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H du poly(éthylène glycol), dans $CDCl_3$, en présence de tamis moléculaire 4Å.

* Spectroscopie Infrarouge

Groupements caractéristiques	ν cm^{-1}
OH	3635-3080
CH_2	2870
C-O-C	1200-1010

Tableau IV.12 : Fréquences infrarouges caractéristiques du poly(éthylène glycol).

* Analyse élémentaire

	C % détecté	C % théorique	H % détecté	H % théorique	H_2O % détecté
PEG	52,61	53,56	9,25	9,13	0,81

Tableau IV.13 : Analyse élémentaire du poly(éthylène glycol).

b) - α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène), noté POECl

$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(\text{-}OCH_2CH_2\text{-})_{n-1}\text{-}Cl$ $\langle n \rangle = 22,32$

Mode opératoire[1]

Dans un réacteur surmonté d'un réfrigérant, on introduit 50g (0,05 mol) de poly(éthylène glycol) et 100 ml (1,37 mol) de chlorure de thionyle. Le mélange est maintenu à 80°C, sous agitation.
Après 24 heures, le chlorure de thionyle en excès est éliminé par distillation, et le produit séché sous vide, à 80°C. Afin d'ôter au produit sa couleur jaune prononcée, on ajoute, au solide récupéré, 100 ml d'éthanol absolu et 2g de noir de carbone. Puis, le mélange est porté à reflux, pendant une heure. Le noir de carbone est ensuite éliminé par filtration, à chaud, à l'aide de filtres plissés Whatman N°2^{v}.
En dernier lieu, l'éthanol du filtrat est évaporé en majorité, puis le reste de la solution est précipité dans 1 l d'éther diéthylique.
Après 24 heures à 4°C, le produit est récupéré par filtration sur büchner et séché sous vide à température ambiante.
On obtient un rendement de 50%.

Caractérisation

* Le produit obtenu est un solide légèrement jaune.

* Chromatographie sur couche mince

Si l'éluant utilisé est l'acétone : R_f (POECl) = 0,82 - 0,98

Si l'éluant utilisé est l'éthanol absolu : R_f (POECl) = 1

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm)
$(OCH_2CH_2)_n$	massif	3,53 - 3,80

Tableau IV.14 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène) dans $CDCl_3$.

* Spectroscopie Infrarouge

Groupements caractéristiques	ν cm^{-1}
CH_2	2870
C-O-C	1200 - 1010

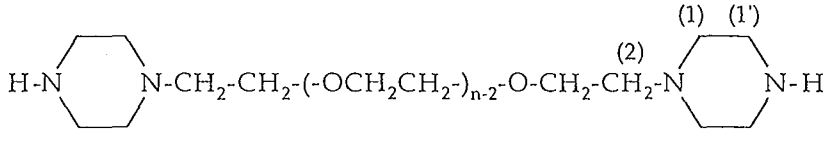
Tableau IV.15 : Fréquences infrarouges caractéristiques de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène).

* Analyse élémentaire

	C % détecté	C % théorique	H % détecté	H % théorique	Cl % détecté	Cl % théorique	H_2O % détecté
POECl	51,76	51,65	8,84	8,61	6,75	6,85	0,35

Tableau IV.16 : Analyse élémentaire de l'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly (oxyéthylène).

c) - α-(2-(N-pipérazinyl)-éthyl),ω-(N'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène), noté POENN



$\langle n \rangle = 22,32$

Mode opératoire

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, on introduit 8,3g (10 x $9,64.10^{-3}$ mol) de pipérazine dans 50 ml d'éthanol absolu.
Après solubilisation, on additionne 50 ml d'éthanol absolu contenant 10g ($9,64.10^{-3}$ mol) d'α-(2-chloroéthyl),ω-chloro-poly(oxyéthylène). Le mélange est laissé sous agitation, pendant 24 heures à 80°C.
En fin de réaction, l'éthanol est évaporé et le solide résiduel est séché sous vide, à 80°C, à l'aide d'un évaporateur rotatif. Ensuite le produit est extrait à froid de la pipérazine en excès et des sels de pipérazinium formés, à l'aide de 100 ml de toluène. Après cette extraction, le toluène est évaporé du filtrat à l'aide de l'évaporateur rotatif, à environ 80°C. Le produit récupéré est placé sous vide dynamique (pompe à palettes), toujours à 80°C, afin d'entraîner la pipérazine subsistante et de sécher le poly(oxyéthylène) aminé. Le protocole d'extraction est effectué une deuxième fois à l'aide de 20 ml de toluène afin d'ôter toute la pipérazine et ses sels, du produit final.
Après purification, le produit est précipité dans 500 ml d'éther diéthylique puis récupéré sur fritté de porosité 3. Le rendement obtenu s'élève à 60%.

Caractérisation

* Le produit est une poudre blanche.

* Chromatographie sur couche mince

Si l'éluant utilisé est l'acétone : R_f (POENN) = 0
Si l'éluant utilisé est l'éthanol absolu : R_f (POENN) = 0 - 0,23

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm) - J (hertz)
CH_2 (1) et (1')	chevauchement de 2 triplets	2,48 - 2,59
CH_2 (2)	triplet	2,90 J(CH_2O) = 4,8
$(OCH_2CH_2)_n$	massif	3,53 - 3,80

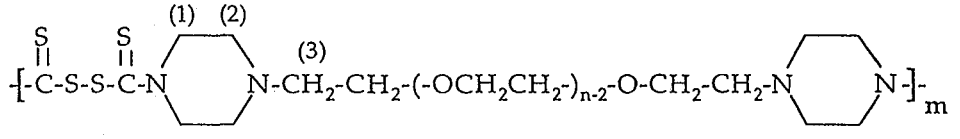
Tableau IV.17 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H de l'α-(2-(N-pipérazinyl)-éthyl),ω-(N'-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène).

* Analyse élémentaire

	% théorique			% détecté				
	C	H	N	C	H	N	Cl	H_2O
POENN	55,60	9,44	4,93	55,03	9,45	4,20	<0,08	1,32

Tableau IV.18 : Analyse élémentaire de l'α-(2-(N-pipérazinyl)-éthyl),ω-(N-pipérazinyl)-poly(oxyéthylène).

d) - Poly{disulfure de 1,1'-[α-(2-(4-pipérazinyl)-éthyl),ω-(4'-pipérazinyl)-poly(oxy--éthylène)]-thiurame} ou polyiniferter, noté POECS



$\langle n \rangle = 22,32$

Mode opératoire

Dans un réacteur de 100 ml, on introduit 2,5g ($2,2.10^{-3}$ mol) de POENN dans 40 ml d'éthanol absolu. Après solubilisation, on ajoute 0,7 ml ($2,3 \times 2,2.10^{-3}$ mol) de triéthylamine et 1,06 ml ($8 \times 2,2.10^{-3}$ mol) de disulfure de carbone, puis on laisse le réacteur fermé sous agitation à température ambiante.
Une heure après, on additionne goutte à goutte une solution de 20 ml d'éthanol absolu contenant 0,61g ($2,4.10^{-3}$ mol) d'iode. Au cours de la réaction, la solution, au départ jaune limpide, s'opacifie. Il se forme un précipité caoutchouteux et la solution devient orange. A ce stade, l'ajout d'iode est arrêté.
Le précipité est récupéré, lavé à l'éthanol absolu puis séché sous vide à température ambiante. Le produit est ensuite extrait, à froid, des sels de triéthylammonium ayant résisté au lavage, à l'aide de 15 ml de benzène. En dernier lieu, il est récupéré par précipitation de la solution de benzène dans l'heptane.
Le rendement est de 85%.

Caractérisation

* Le produit synthétisé est un solide jaune caoutchouteux

* Chromatographie sur couche mince

Si l'éluant utilisé est l'acétone : R_f (polyiniferter) = 0

Si l'éluant utilisé est l'éthanol absolu : R_f (polyiniferter) = 0,84 à 1

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm)
CH_2 (2)	massif	2,64 - 2,69
CH_2 (3)	massif de faible intensité	2,90
$(OCH_2CH_2)_n$	massif	3,53 - 3,80
CH_2 (1)	massif	4,30

Tableau IV.19 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H du polyiniferter.

* Analyse élémentaire

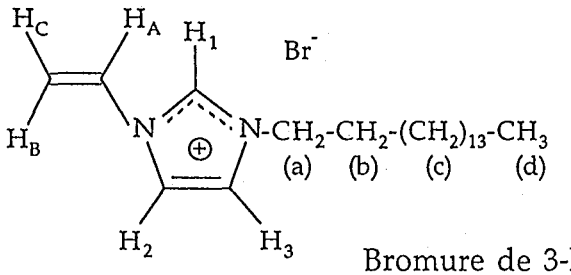
	C %	H %	N %	S %	Cl %	H_2O %
POECS synthétisé	51,72	8,31	3,57	8,38	0,55	0,25
POECS* théorique	50,35	8,08	4,30	9,85		
POECS** théorique	52,50	8,59	4,57	5,23		

Tableau IV.20 : Analyse élémentaire du polyiniferter.

POECS* : Les teneurs en éléments sont calculées pour un polyiniferter comportant deux groupes disulfure de carbone de part et d'autre du segment POENN.

POECS** : Les teneurs en éléments sont calculées pour un polyiniferter comportant un groupe disulfure de carbone par segment POENN.

I.2 - SYNTHESE DU MONOMERE, noté VIC16Br



Bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium

Mode opératoire[2]

Les réactifs sont commercialisés par Aldrich. Avant toute utilisation, le bromure d'hexadécyle est distillé sous pression réduite et le 1-vinylimidazole est condensé sur parois froides, sous ≈ 1 mm de Hg.
Dans un réacteur de 50 ml, contenant 4,8g (0,051 mol) de 1-vinylimidazole et 18,93g (0,062 mol) de bromure d'hexadécyle, on ajoute 3 ml d'acétonitrile et 1 ml de chloroforme. Le milieu réactionnel est laissé sous argon et sous agitation à 40°C, pendant 48 heures. Après refroidissement, la solution est précipitée dans 250 ml d'éther diéthylique. Le précipité est récupéré par filtration du mélange sur büchner. Le produit est ensuite purifié par double recristallisation dans l'acétonitrile. Après séchage sous vide à température ambiante, le rendement est de 50%.

Caractérisation

* Le produit synthétisé est sous forme de cristaux blancs, brillants. La température de fusion est de 66°C.

* Chromatographie sur couche mince

Lorsque l'éluant utilisé est l'éthanol absolu : R_f (VIC16Br) = 0,7

* Analyse élémentaire

	% théorique				% détecté			
	C	H	N	Br	C	H	N	Br
VIC16Br	63,16	9,77	7,02	20,05	62,90	10,06	7,03	19,98

Tableau IV.21 : Analyse élémentaire de VIC16Br.

* Spectroscopie RMN ^1H

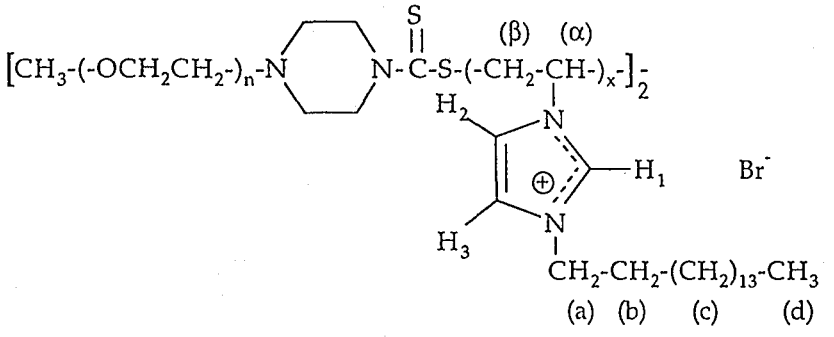
Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm) - J (hertz)
CH_3 (d)	triplet	0,95 $J_{cd} = J_{dc} = 6,40$
CH_2 (c)	multiplet	1,15
CH_2 (b)	multiplet	1,95
CH_2 (a)	triplet	4,40 $J_{ab} = J_{ba} = 7,31$
H_C	doublet de doublet	5,44 $J_{CB} = J_{BC} = 3,05$
		$J_{CA} = J_{AC} = 8,67$
H_B	doublet de doublet	5,91 $J_{BA} = J_{AB} = 15,54$
H_A	doublet de doublet	7,51
H_2, H_3	2 doublets	7,33 et 7,58
		$J_{23} = J_{32} = 1,75$
H_1	singulet	11,31

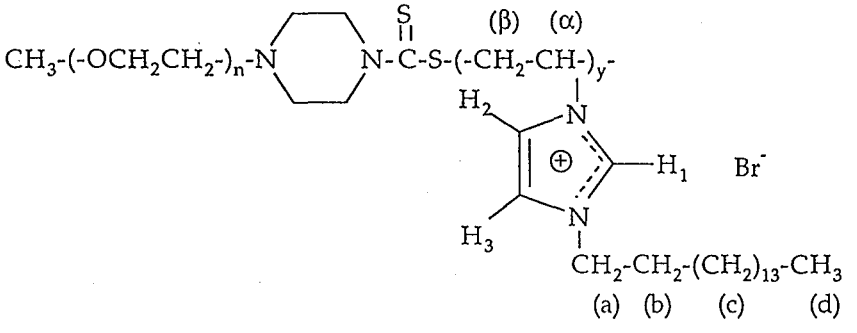
Tableau IV.22 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H de VIC16Br dans $CDCl_3$.

I.3 - SYNTHESE DES COPOLYMERES A BLOCS POE-P(VIC16Br)

I.3.1 - Copolymères à blocs obtenus à l'aide du macroiniferter

Structures possibles des copolymères :





avec $<n> = 44,73$

Mode opératoire

Dans un réacteur de 50 ml, on introduit le macroiniferter, le bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium et une quantité déterminée de benzène (chapitre II), puis on effectue trois cycles de dégazage. Lors d'un cycle, le réacteur est congelé dans l'azote liquide, mis sous pression réduite (1 mm Hg), et ramené lentement à température ambiante. Ces cycles permettent la désorption de l'oxygène dissous. Le réacteur est ensuite purgé à l'argon puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 80°C. Le milieu réactionnel est protégé de la lumière et laissé sous agitation le temps nécessaire.

En fin de réaction, quelques millilitres de chloroforme sont ajoutés pour solubiliser le système pris en masse et la solution est précipitée dans 250 ml d'éther diéthylique. Le produit est récupéré par filtration sur filtre plissé puis séché. Le copolymère est ensuite lavé dans l'acétonitrile afin d'éliminer le monomère et les dérivés poly(oxyéthylène) subsistants. Pour cela, le produit est introduit dans 80 ml d'acétonitrile et laissé sous agitation à 60-50°C. Après 1/2

heure, le mélange est filtré à chaud sur filtre plissé. Le copolymère, insoluble dans l'acétonitrile chaud, est ensuite récupéré puis séché. Ce lavage est répété en utilisant 30 ml d'acétonitrile. La purification est vérifiée par chromatographie sur couche mince.

Caractérisation

* Les produits obtenus sont des poudres blanches.

* Chromatographie sur couche mince (CCM)

En utilisant l'éthanol comme éluant, les rendements frontaux sont :

R_f (copolymère) = 0

R_f (bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) = 0,7

R_f (macroiniferter) = 1

Donc en CCM, le copolymère purifié ne doit laisser apparaître qu'une tache au bas de la plaque chromatographique.

* Spectroscopie RMN ^1H

Protons caractéristiques	Nature du pic	δ (ppm)	J (hertz)
CH, CH_2 (α) et (a)	pic étalé	4,20	
CH_2 (b) et (β)	pic fin avec base étalée	1,84	
CH_2 (c)	massif	1,26	
CH_3 (d)	triplet	0,88	J_{dc} = 6,20
(noyau imidazole) H_1	pic très étalé	10,05	
(noyau imidazole) H_3, H_2	2 pics très étalés	8,50 et 7,11	
$(OCH_2CH_2)_n$	pic fin	3,64	

Tableau IV.23 : Caractéristiques spectroscopiques RMN ^1H, dans $CDCl_3$, des copolymères à blocs obtenus à l'aide du macroiniferter.

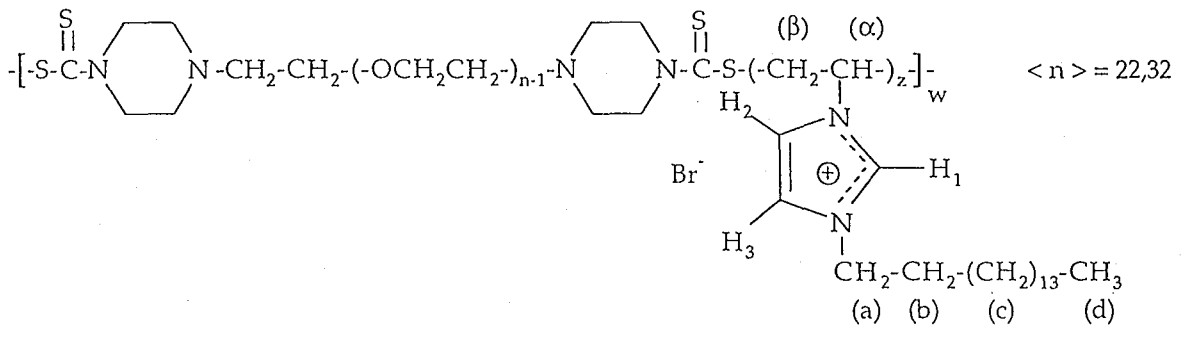
* Analyse élémentaire

Nom des copolymères	% C détecté	% H détecté	% S détecté	% Br détecté	% N détecté	% H_2O détecté
M31	62,14	10,31	<0,30	19,49	6,93	3,27
M29	61,32	10,02	<0,30	19,12	6,63	4,52
M27	62,30	10,30	<0,30	19,35	7,03	3,19
M33	61,54	10,31	<0,30	19,58	6,87	3,24
M23	62,40	10,12	<0,30	19,17	6,81	2,18
M24	62,89	9,98	<0,30	19,25	6,80	3,38
M25	63,07	10,21	<0,30	19,08	6,83	2,67
M26	62,07	10,29	<0,30	18,74	6,70	3,85

Tableau IV.24 : Analyse élémentaire des copolymères à blocs synthétisés à l'aide du macroiniferter.

I.3.2 - Copolymères à blocs obtenus à l'aide du polyiniferter

Structure possible des copolymères :



Mode opératoire

Le protocole de synthèse est similaire à celui suivi dans le cas des copolymères du paragraphe I.3.1. Cependant, il est préférable lors de l'introduction des réactifs, de dissoudre le polyiniferter dans le benzène avant d'ajouter le bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium. Le polyiniferter, certainement à cause de sa masse molaire plus élevée, est plus difficile à solubiliser que le macroiniferter.

Caractérisation

* La couleur des poudres obtenues varie du blanc au jaune lorsque le pourcentage de soufre, contenu dans les produits, augmente.

* Chromatographie sur couche mince

Les rendements frontaux obtenus avec l'éthanol absolu comme éluant sont similaires à ceux du paragraphe I.3.1.

* Spectroscopie RMN ^1H

Les déplacements chimiques, ainsi que l'allure des pics des copolymères synthétisés sont identiques à ceux obtenus pour les copolymères précédents (paragraphe I.3.1).

* Analyse élémentaire

Nom des copolymères	% C détecté	% H détecté	% S détecté	% Br détecté	% N détecté	% H_2O détecté
P8	62,01	10,28	<0,30	18,77	7,19	3,94
P9	61,98	9,88	<0,30	18,07	6,72	3,30
P10	61,71	10,22	0,37	19,35	6,69	3,66
P11	62,46	9,88	0,36	17,84	6,58	2,73
P12	62,27	9,91	0,46	17,13	6,54	3,56

Tableau IV.25 : Analyse élémentaire des copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter.

II - METHODES DE CARACTERISATION

II.1 - CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)

II.1.1 - SEC en phase aqueuse

Le système chromatographique utilisé consiste en une colonne Merck Si100 munie d'une boucle d'injection de 20 µl et d'un réfractomètre différentiel. Un mélange eau/acétonitrile dans les proportions (v90/v10) parcourt le montage (débit : 0,7 ml/min), à température ambiante.
La concentration des solutions à éluer doit approcher 8 g/l.

Avant toute manipulation, le solvant est filtré sur membrane durapore en fluorure de polyvinyldène (Millipore) et les solutions sur membranes en esters de cellulose Millex 25. Toutes deux ont des pores de 0,45 µm de diamètre.

II.1.2 - SEC en phase organique

Dans ce cas, une colonne TosoHaass Merck TSK-gel G3000 H_{HR} sert de support chromatographique. C'est une colonne dont la phase stationnaire est composée d'un gel de polystyrène/divinylbenzène. Elle est précédée dans le système chromatographique, d'une précolonne et d'une boucle d'injection de 20 µl. En aval de la colonne, un réfractomètre différentiel est utilisé comme détecteur. Ce montage est parcouru par du tétrahydrofuranne (débit : 1 l/min), à température ambiante.

Les solutions à éluer de concentration égale à 4 g/l doivent être filtrées avant toute injection, comme le solvant parcourant le système. On utilise pour cela des membranes en PTFE (Alltech) dont le diamètre des pores est de 0,2 µm.

Dans un premier temps, nous avons étalonné le système chromatographique a l'aide de solutions de poly(éthylène glycol)s isomoléculaires. A cet égard, la figure IV.1, représente l'évolution des masses molaires M_p de ces échantillons en fonction du volume d'élution des solutions. Les valeurs de M_p correspondent, selon le fournisseur, à la fraction des polymères pour laquelle l'intensité du pic d'élution est maximale.

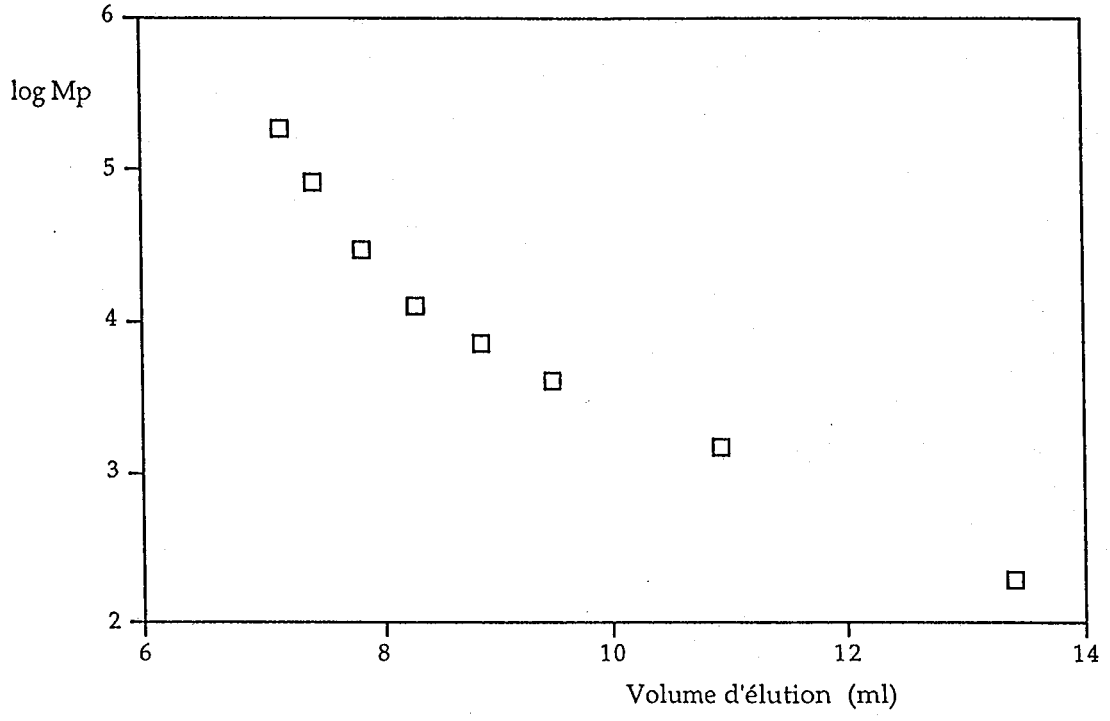


Figure IV.1 : Etalonnage de la colonne chromatographique TSK-gel G3000 H_{HR}, à l'aide de poly(éthylène glycol)s en solution dans le tétrahydrofuranne.

Dans un second temps, les chromatogrammes de divers dérivés poly(oxyéthylène) synthétisés ont été réalisés. Ces composés ne sont pas isomoléculaires, ils comportent des segments macromoléculaires de masse molaire légèrement, voire très variable. Ainsi aux différents volumes d'élution d'un composé correspondent différentes masses molaires. A l'aide de la courbe d'étalonnage (figure IV.1), à chaque volume d'élution (V_i) du produit étudié est associée une masse molaire (M_i), ainsi que l'intensité du pic (h_i). Ces valeurs h_i et M_i permettent, selon les équations ci-dessous, la détermination des masses molaires moyennes $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i (N_i M_i)}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i (h_i / M_i)}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i (N_i M_i^2)}{\sum_i (N_i M_i)} = \frac{\sum_i (h_i M_i)}{\sum_i h_i}$$

Avec :

$\overline{M}_n$: masse molaire en nombre en (g/mol),

$\overline{M}_w$: masse molaire en poids en (g/mol),

N_i : nombre de moles de masse molaire M_i,

M_i : masse molaire des macromolécules s'éluant à un volume V_i d'après la figure IV.1,

h_i : intensité ou hauteur du pic du chromatogramme à un volume d'élution V_i.

Ceci permet ensuite le calcul de l'indice de polymolécularité (I) du composé à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$I = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

II.2 - ANALYSE THERMIQUE

II.2.1 - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes de DSC ont été obtenus à partir d'un calorimètre différentiel SETARAM CS92-G11. Ces thermogrammes permettent de déterminer les températures à partir desquelles les macro- ou poly- iniferters se dégradent, ainsi que les variations d'enthalpie associées à ces transformations.
Pour cela on introduit, dans un four du calorimètre, un creuset d'aluminium fermé par un couvercle percé et contenant environ 10 mg de polymère. L'absence d'étanchéité de la capsule d'aluminium permet au gaz produit lors de la dégradation du matériau de s'échapper sans provoquer l'explosion du creuset.
Dans un deuxième four contigu au précédent, noté four de référence, on introduit un creuset identique à celui contenant le polymère, mais exempt de matière. Les deux fours du calorimètre, balayés par un courant d'hélium sont ensuite chauffés à une vitesse de 10°C/min. A chaque instant, à l'intérieur des deux fours, il règne la même température.

Lorsqu'une transformation physique a lieu au sein du matériau, l'appareil, pour maintenir les deux fours à la même température, doit fournir plus ou moins d'énergie au four contenant l'échantillon par rapport à celle fournie au four de référence. Cette énergie est matérialisée sur les thermogrammes par l'apparition de pics endothermiques ou exothermiques selon la nature de la transformation.

II.2.2 - Thermogravimétrie (TGA)

La thermogravimétrie permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température appliquée. Cette étude a été effectuée à partir d'un échantillon de polyiniferter afin de compléter les résultats obtenus par DSC. Aux températures pour lesquelles le polymère se dégrade, on observe en thermogravimétrie, une perte de masse de l'échantillon.

Le thermogramme a été réalisé au laboratoire de Thermodynamique des Séparations de l'ENSIC, à l'aide d'un calorimètre TG-DSC111g commercialisé par SETARAM. Cet appareil permet à la fois de mesurer la perte de masse et la variation d'enthalpie due à la dégradation du matériau. Il est donc composé d'une micro-balance entourée d'un calorimètre.

Le protocole expérimental consiste à introduire un creuset d'aluminium, non fermé, contenant environ 10 mg de polyiniferter, sur un plateau de la balance et un creuset vide sur l'autre plateau. Le système est ensuite placé sous un courant d'argon puis chauffé entre 20°C et 220°C à une vitesse de 5°C/min.
On a retenu essentiellement de cette étude l'intervalle de température à l'intérieur duquel le polyiniferter accuse une perte de masse.

II.3 - VISCOSIMETRIE

Les mesures de viscosimétrie, ou plutôt de temps d'écoulement de solutions à l'intérieur d'un capillaire, ont été obtenues à l'aide de viscosimètres de type Ubbelhode, dans un bain thermostaté à 25°C.

Les solvants et les solutions étudiés ont été préalablement filtrés sur membranes de nylon Magna (fournisseur Bioblock) afin d'ôter toutes poussières susceptibles d'affecter les mesures. Les porosités des membranes utilisées sont de 0,22 µm dans le cas des solvants et de 0,5 µm pour les solutions de polymère.

II.3.1 - En milieu chloroforme

Dans ce solvant, les mesures viscosimétriques ont été effectuées afin de déterminer les viscosités intrinsèques des copolymères. Elles ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre pouvant contenir jusqu'à 70 ml de solution, et dont le capillaire possède un diamètre de 0,6 mm. Le réservoir de 70 ml a permis

d'effectuer les expériences, à partir d'une solution mère que l'on a ensuite diluée à l'intérieur du viscosimètre, afin d'obtenir d'autres solutions de concentrations plus faibles. Entre chaque dilution et pour le solvant seul, les temps d'écoulement t et t_0 des solutions à travers le capillaire ont été déterminés. Ces temps, associés aux concentrations des solutions de copolymère et introduits dans les équations citées dans le chapitre III, ont ainsi permis d'accéder aux viscosités intrinsèques des macromolécules.
Pour cette étude, les solutions mères ayant des concentrations comprises entre 4 g/l et 10 g/l, ont été préparées 24 heures avant la réalisation des mesures. Ce temps de préparation est nécessaire afin de solvater correctement les macromolécules et d'obtenir des résultats reproductibles. Après chaque dilution, le viscosimètre a été agité afin d'homogénéiser les solutions, et le capillaire rincé plusieurs fois par la nouvelle solution.

II.3.2 - En milieu hydro-alcoolique

Cette étude a été réalisée pour mettre en évidence les variations de la viscosité des solutions des différents copolymères (1 g/l) en fonction de la composition du solvant (eau/*n*-propanol). Pour chaque composition étudiée, les temps d'écoulement des solutions contenant ou ne contenant pas de copolymère ont été déterminés à l'aide d'un viscosimètre capillaire de 0,77 mm de diamètre. Ces temps, introduits dans les équations viscosimétriques, ont ensuite permis d'exprimer la viscosité réduite en fonction du pourcentage d'eau contenu dans les solutions.

Avant toute mesure, les solutions ont été laissées à température ambiante sous agitation, pendant 24 heures ; ce temps de préparation étant nécessaire à l'obtention de résultats reproductibles.

II.4 - FLUORIMETRIE

L'étude fluorimétrique a été réalisée à l'aide d'une cuve en quartz, d'un spectrofluorimètre SPEX fluorolog-2 dont la cellule de mesure est thermostatée à 25°C, et de sondes fluorescentes telles que le pyrène et le rotor moléculaire noté 1,1-dicyano-4-(*p*-diméthylaminophényl)-1,3-butadiène. Ces sondes ont été séparément introduites dans des solutions de molécule amphiphile, et excitées à

différentes longueurs d'onde. L'exploitation des spectres de fluorescence ainsi que les protocoles permettant leur obtention sont décrits pour les deux sondes, dans les paragraphes II.4.1 et II.4.2.

II.4.1 - Pyrène

Le pyrène pur utilisé, est commercialisé par le BCR (Community Bureau of Reference, Commission des Communautés Européennes) sous la référence 177.

Dans un premier temps, nous avons préparé une solution mère de pyrène dans le *n*-propanol de concentration égale à $1{,}03.10^{-3}$ mol/l et, pour chaque système amphiphile, diverses solutions mères dans ce même solvant. Les concentrations sont de 0,1 g/l, 1 g/l et 10 g/l dans le cas des copolymères, et de 10 g/l et 20 g/l dans le cas du modèle amphiphile non-polymère : le bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium noté HMIBr. Cette molécule a été synthétisée par Damas[2], lors de précédents travaux réalisés au laboratoire.

Dans un second temps, nous avons réalisé des solutions aqueuses de différentes concentrations en système amphiphile contenant $1{,}03.10^{-6}$ mol/l de pyrène, et 3% en volume de *n*-propanol. Pour cela, nous avons introduit dans des fioles jaugées de 5 ml : 5 µl de solution mère de pyrène, et entre 10 et 145 µl de solution mère d'un système amphiphile. Nous avons ajouté ensuite du *n*-propanol afin que, additionné à la quantité de solution mère de pyrène et à celle du système amphiphile, on obtienne 150 µl. En dernier lieu, nous avons complété les fioles avec de l'eau osmosée.

Les solutions ont été ensuite introduites dans une cuve de quartz à l'intérieur du spectrofluorimètre. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 339 nm, longueur d'onde proche du maximum d'absorbance UV des solutions préparées.

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés entre les longueurs d'onde 350 et 450 nm pour des largeurs de fentes du spectrofluorimètre fixées à 0,5 mm, ce qui correspond à une largeur spectrale de 2 nm.

Les spectres de fluorescence présentent 4 pics dus à l'émission du pyrène. Nous avons travaillé à une concentration en pyrène suffisamment faible pour éviter la présence d'un cinquième pic dû à la formation d'excimères. Les résultats retenus sont les intensités des pics 1 (λ = 372 nm) et 3 (λ = 383 nm) notées I_1 et I_3, à partir desquelles nous avons reporté les rapports I_1/I_3 en fonction de la concentration en chaque système amphiphile.

II.4.2 - Rotor moléculaire

Le rotor moléculaire utilisé est le 1,1-dicyano-4-(*p*-diméthylaminophényl)-1,3-butadiène ou (DMAC). Ce composé nous a été fourni gracieusement par le Département de Chimie-Physique des Réactions (DCPR), de l'ENSIC. Il a été synthétisé selon la méthode de Knœvenagel[3,4].

Dans un premier temps, nous avons préparé des solutions mères de DMAC (de concentration $1,17.10^{-3}$ mol/l) et de chaque système amphiphile dans le *n*-propanol (0,1 g/l, 1 g/l, 10 g/l et 20 g/l dans le cas des copolymères ; et 10 g/l, 20 g/l et 70 g/l dans le cas du modèle HMIBr).

Dans un second temps, nous avons préparé des solutions aqueuses de diverses concentrations en système amphiphile et contenant 2,7% en volume de *n*-propanol. Pour cela, nous avons introduit dans des fioles jaugées de 5 ml : entre 10 et 135 µl de solution d'un amphiphile dans le *n*-propanol, puis ajouté la quantité de *n*-propanol nécessaire pour atteindre 135 µl. Les fioles ont ensuite été complétées avec de l'eau osmosée.

Juste avant les mesures de fluorescence, 10 µl de la solution mère de rotor moléculaire et 3 ml de solution aqueuse d'un amphiphile ont été injectés dans la cuve en quartz.
Dans ce cas, la concentration en rotor s'élève à $3,88.10^{-6}$ mol/l, et la quantité de *n*-propanol à 3% en volume.

La longueur d'onde d'excitation du rotor moléculaire a été fixée à 493 nm ; longueur d'onde proche du maximum d'absorbance en spectroscopie UV-visible.

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés entre les longueurs d'onde 517 et 750 nm, pour des largeurs de fentes du spectrofluorimètre fixées à 1,5 mm, c'est-à-dire pour une largeur spectrale de 5,64 nm.

Le spectre de fluorescence du DMAC présente un seul pic d'intensité maximale I_f pour une longueur d'onde notée λ_f.

Nous avons effectué également le spectre d'émission de fluorescence du rotor moléculaire sans système amphiphile, mais dans le même mélange de solvant ; l'intensité maximale retenue est alors notée I_{f0}.

II.5 - SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Les spectres d'absorption UV-visible ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 2101 PC dont la cellule de mesure est thermostatée à 25°C.

Pour effectuer certains calculs concernant la fluorescence du rotor moléculaire (DMAC), il est nécessaire de connaître les absorbances des solutions, à 493 nm. Dans ce but, après chaque mesure de fluorescence, les spectres d'absorption des solutions ont été effectués entre 700 et 200 nm.

II.6 - CRYOMICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Les clichés de cryomicroscopie ont été réalisés au Laboratoire d'Analyse Ultrastructurale de l'Université de Lausanne, à l'aide d'un microscope électronique à transmission Philips CM 20 modèle cryo.

Les expériences ont été effectuées à partir de solutions aqueuses (eau/*n*-propanol) de concentration en copolymère égale à 2 g/l. Ces dernières ont été obtenues à partir de solutions de *n*-propanol contenant 10 g/l de copolymère, auxquelles nous avons ajouté de l'eau osmosée afin d'obtenir un mélange eau/*n*-propanol dans les proportions (v70/v30).

Le protocole expérimental consiste à:

1) déposer 5 µl de cette solution aqueuse sur une grille de cuivre (200 mesh) recouverte d'une membrane perforée.
2) affiner le dépôt de solution à l'aide de papier absorbant (Whatman, N°1).
3) plonger la grille rapidement dans l'éthane liquide à l'aide d'une guillotine afin d'obtenir un échantillon vitrifié.

Jusqu'à l'acquisition inclue du cliché de cryomicroscopie, la grille doit être maintenue à -180°C, afin d'éviter toute formation de cristaux de glace.

Après vitrification, la grille est placée sur un porte échantillon GATAN 626, puis introduite dans le microscope.
Le système est alors soumis à un faisceau d'électrons ayant une tension de 80 kV en mode Low-dose (l'échantillon est irradié juste au moment de l'acquisition des données). Lors de l'irradiation, chaque électron qui traverse l'échantillon est diffusé avec un angle θ_i. Ces angles, entre autres proportionnels au numéro

atomique de l'atome ayant provoqué la diffusion, permettent d'obtenir une répartition des électrons récupérés, représentative de la variété et de l'arrangement des atomes dans les échantillons.

II.7 - TENSIOMETRIE

L'appareil utilisé est un tensiomètre KRÜSS K8. Les tensions superficielles ont été mesurées par la méthode de la plaque de Wilhelmy, à partir de solutions aqueuses (eau/*n*-propanol) (v97/v3) maintenues à 25°C.

Préparation des solutions d'un copolymère
Dans une fiole jaugée de 50 ml, nous avons introduit : 1,5 ml d'une solution de *n*-propanol concentrée à 10 g/l en copolymère, et de l'eau osmosée. Nous avons ainsi obtenu une solution aqueuse (S1) contenant 3% en volume de *n*-propanol et 0,3 g/l de copolymère. Les autres solutions ont été réalisées par dilution de S1 avec un solvant eau/*n*-propanol de composition (v97/v3).

Préparation des solution du modèle amphiphile HMIBr
Dans ce cas, les différentes solutions aqueuses ont été obtenues par dilution d'une solution mère concentrée à 0,9 g/l en HMIBr, comportant en volume 97% d'eau et 3% de *n*-propanol. Cette dernière a préalablement été réalisée par addition d'eau, sur 1,5 ml de *n*-propanol contenant 45 mg de HMIBr.

Avant d'effectuer les mesures, les solutions ont été laissées au repos pendant 5 jours, à 25°C. Ce temps permet aux molécules de s'organiser en solution et d'obtenir des résultats reproductibles.

BIBLIOGRAPHIE

1. Functionalization of soluble polymers 4. Synthesis of dichloro- and di(4-formylphenyloxyethyl)poly(oxyethylene),
E. Bayer, H. Zheng and K. Geckeler,
Polym. Bull., 8, 585-592, (1982)

2. Synthesis and behaviour study of amphiphilic polyvinylimidazolium salts in aqueous media : effects of the microdomains on a bimolecular reaction involving hydrophobic reactants,
C. Damas, A. Brembilla, F. Baros, M. L. Viriot, P. Lochon,
Eur. Polym. J., 30, (11), 1215-1222, (1994)

3. M. Matsuoka, M. Takao, T. Kitao, T. Fujiwara, K. Nakatsu,
Mol. Cryst., Liq. Cryst., 182A, 71, (1990)

4. Rotors moléculaires fluorescents. Synthèse, étude physico-chimique, applications,
M. Adibnejad,
Thèse, INPL-ENSIC, Nancy, (1996)

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail s'inscrit dans le cadre de recherches sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux polymères amphiphiles cationiques, ainsi que sur l'étude de leurs propriétés physico-chimiques en milieu aqueux, en relation avec leur structure. Nous avons donc débuté notre travail par la préparation de nouveaux matériaux macromoléculaires amphiphiles cationiques, avec pour objectif premier d'accroître les propriétés de solubilité de poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium)s déjà étudiés au laboratoire. Pour cela, nous avons choisi de relier à des séquences poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinyl-imidazol-3-ium) (P(VIC16Br)), d'autres séquences à base de poly(oxyéthylène)s (POE) ; à savoir, synthétiser des copolymères à blocs P(VIC16Br) et POE. Les copolymères à blocs présentent l'avantage par rapport aux copolymères statistiques, de posséder une répartition des motifs mieux définie ; donc de pouvoir plus facilement corréler le comportement des macromolécules en solution avec leur structure.

En ce qui concerne l'obtention des copolymères POE-P(VIC16Br), nous avons suivi un protocole, inspiré d'une méthode originale mise en œuvre par Clouet et coll. pour la réalisation de macromolécules à blocs poly(oxyéthylène)-poly(styrène), nécessitant la synthèse préalable de macroiniferter ou polyiniferter à base de POE. Ces iniferters ont donc été :

- dans un premier temps, réalisés en s'inspirant des protocoles décrits dans la littérature et de notre propre expérience ;
- dans un second temps, utilisés comme agent de polymérisation du 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium.

Ce protocole a exigé, malgré le support bibliographique important, une reprise à la base des différentes étapes de synthèse des macro- et poly- iniferters en apportant quelques améliorations. Par exemple, lors des réactions de dithiocarbamylation-oxydation, nous avons préféré réaliser la transformation des dérivés poly(oxyéthylène) aminés en iniferters dans le benzène ou l'éthanol plutôt que dans le toluène, afin d'éviter certaines réactions secondaires. Chaque intermédiaire de réaction a demandé une mise au point parfois assez longue et délicate, ainsi qu'une caractérisation complète par CCM, SEC, IR, RMN ^{1}H, et par analyse élémentaire. Malgré le faible rendement (30%) lors de la dernière étape, cette technique a tout de même permis l'obtention de copolymères à blocs POE-P(VIC16Br) de compositions différentes.

Alors qu'en présence de styrène, Clouet et coll. ont détecté la formation de copolymères triblocs et alternés lors de l'utilisation respective de macroiniferters et de polyiniferters ; nous n'avons pu dans notre cas, déterminer la structure exacte des copolymères synthétisés. Cependant, nous avons bien remarqué et quantifié par résonance magnétique nucléaire du proton, la présence des motifs oxyéthylène et VIC16Br des séquences poly(oxyéthylène) et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium). Nous avons également constaté la possibilité de contrôler la taille des macromolécules, ainsi que la composition en motifs oxyéthylène et VIC16Br, avec le temps de réaction ou avec la concentration des réactifs (macroiniferter ou polyiniferter et VIC16Br) du milieu réactionnel. Ce contrôle est toutefois limité, comme dans le cas des macromolécules à blocs poly(oxyéthylène)-poly(styrène), il n'a en effet pas été possible d'obtenir des copolymères POE-P(VIC16Br) avec des teneurs en motifs oxyéthylène très élevées (supérieures à 39,8%). Schématiquement, dans ce type de polymérisation, la teneur en motifs oxyéthylène a une forte tendance à augmenter lorsque la taille (viscosité intrinsèque) des copolymères diminue.
Ne pouvant utiliser les systèmes chromatographiques d'exclusion stérique à notre disposition, pour des raisons d'adsorption des macromolécules sur le garnissage des colonnes ; les indications concernant la taille des copolymères ont été définies par RMN ^{1}H et par viscosimétrie en milieu chloroforme. Par cette technique et d'après l'étude des coefficients d'Huggins, il s'avère que : jusqu'à une certaine teneur en motifs oxyéthylène, les copolymères adoptent a priori une conformation plutôt étendue, qui pour des teneurs supérieures à 30% (copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter) tend à devenir plus compacte.

En ce qui concerne le comportement des copolymères en solution aqueuse eau/*n*-propanol (v97/v3) et à l'interface, nous avons constaté que les copolymères POE-P(VIC16Br), contrairement au modèle amphiphile HMIBr, sont très peu tensioactifs. Dès l'introduction de faibles concentrations, les segments hexadécyle des macromolécules, plutôt que de s'adsorber à l'interface, préfèrent se regrouper au sein des solutions en créant des microdomaines hydrophobes, afin de se protéger de l'eau. De plus, quel que soit le copolymère étudié, les microdomaines hydrophobes créés présentent au vu des résultats de fluorimétrie, un caractère plus compact que les micelles de HMIBr. Cette différence de compacité a déjà été remarquée lors de précédents travaux sur le poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium). En fait le comportement des copolymères est à peu près similaire à celui détecté pour l'homopolymère. Nous avons cependant noté quelques variations en fonction de la composition des divers motifs, ou de la

structure supposée des copolymères (dépendante de l'iniferter utilisé lors de la polymérisation).
Globalement, le passage de l'homopolymère aux copolymères, obtenus à l'aide du macroiniferter (M29 et M26), engendre peu de modifications, quant à la conformation adoptée par les macromolécules. En cryomicroscopie électronique en transmission, les clichés montrent dans les deux cas, des structures sous forme de disques dans lesquels les chaînes hydrophobes s'organisent en stries régulièrement espacées les unes par rapport aux autres. La fluorimétrie du pyrène détecte des micropolarités équivalentes, que ce soit en présence de l'homopolymère, ou en présence des copolymères M29 et M26. En revanche, la fluorimétrie du DMAC, certainement de par la localisation de cette sonde envers les microdomaines hydrophobes, suggère une différence de polarité entre ceux obtenus à l'aide de l'homopolymère, et ceux obtenus à l'aide des copolymères M29 et M26. La polarité de la couche externe des microdomaines hydrophobes, site ou vraisemblablement le DMAC est localisé, augmente légèrement en présence des macromolécules à séquences POE. Lorsque l'on étudie par cette même technique, les copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter (de structure supposée alternée) ; la micropolarité détectée par le DMAC augmente de nouveau. Sur les clichés de cryomicroscopie électronique en transmission, cela se traduit par une perte de l'organisation précédemment citée, vers une organisation moins structurée (disparition des stries, dimensions des disques moins homogènes, apparition de zones sombres de type vermicelle). Apparemment, cette destructuration des microdomaines hydrophobes et cette augmentation de la micropolarité détectée par le DMAC suggère une compacité moindre de la conformation, en solution aqueuse, des macromolécules synthétisées à l'aide du polyiniferter.
D'après les résultats viscosimétriques en milieux eau/*n*-propanol, les macromolécules passent d'une conformation étendue vers une conformation plus repliée sous forme de pelotes, à partir de teneurs en eau supérieure à 10% en volume. En éliminant toute intervention de la masse molaire des chaînes macromoléculaires, les viscosités réduites, plus élevées dans le cas des copolymères synthétisés à l'aide du polyiniferter, peuvent également révéler une compacité moindre de ces copolymères par rapport à ceux obtenus à l'aide du macroiniferter. En s'appuyant sur la même hypothèse, ces résultats viscosimétriques ont aussi permis de détecter une légère diminution de la compacité au sein des copolymères obtenus à l'aide du polyiniferter, lorsque leur teneur en motifs oxyéthylène augmente ; tendance qui d'ailleurs peut être

confirmée par l'analyse des rendements quantiques (Φ_f/Φ_{f0}) de fluorescence du DMAC en la présence respective des copolymères P8 et P12.

En résumé, la polymérisation de VIC16Br à l'aide du polyiniferter et/ou l'augmentation de la teneur en motifs oxyéthylène provoque(nt) l'obtention de copolymères s'organisant en milieu aqueux, de manière moins compacte que l'homopolymère ou que les copolymères M29 et M26 (synthétisés à l'aide du macroiniferter), mais créant tout de même des microdomaines hydrophobes.

On notera également que l'introduction de séquences POE, dans nos conditions, ne permet toujours pas de solubiliser directement dans l'eau les macromolécules à base de P(VIC16Br). En revanche, elle permet d'améliorer leur solubilité en milieu eau/*n*-propanol dans les proportions (v97/v3). En utilisant le copolymère P11 possédant 36,57% de motifs oxyéthylène et une structure à blocs supposée alternée, la solubilité a été multipliée par 2,5 par rapport à celle d'un homopolymère P(VIC16Br).

Dans l'avenir, afin d'obtenir des copolymères à blocs amphiphiles cationiques et hydrophiles de compositions diverses, et de structures mieux définies ; l'équipe envisage au vu des résultats de ce travail, d'utiliser une méthode de polymérisation pseudo-vivante très récemment décrite dans la littérature. Elle consisterait à synthétiser toujours par voie radicalaire, une première séquence, à la terminer de manière réversible à l'aide de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO), puis à procéder à la polymérisation d'une seconde séquence. En terminant chaque radical de propagation à l'aide de TEMPO, il semblerait ainsi possible d'obtenir des copolymères triblocs voire alternés.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur LANG J., Professeur, I.C.S. Strasbourg,

Monsieur CATALA J.M., Directeur de Recherches CNRS, I.C.S. Strasbourg.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle DZIADOSZ Laure

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Synthèse de nouveaux copolymères amphiphiles cationiques à blocs, par voie radicalaire à l'aide d'iniferters. Etude de leurs propriétés physico-chimiques en milieu aqueux".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

Fait à Vandoeuvre le, **3 Décembre 1997**

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55

RESUME

Ce travail de recherche a été consacré à la synthèse de copolymères amphiphiles cationiques à blocs, et à l'étude de leur comportement physico-chimique en milieu aqueux. Ces copolymères ont été obtenus par polymérisation radicalaire du bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium (VIC16Br), à l'aide de macro- et poly- iniferters à base de poly(oxyéthylène) (POE). Le macroiniferter est composé de deux segments POE de part et d'autre d'une fonction disulfure de thiurame ; quant au polyiniferter, sa structure consiste en une alternance de segments POE et de fonctions disulfure de thiurame. Dans notre cas, la répartition des blocs POE et poly(bromure de 3-hexadécyl-1-vinylimidazol-3-ium) (P(VIC16Br)) des copolymères synthétisés n'a pu être définie. Cependant, selon la littérature, nous pouvons suggérer l'obtention de copolymères triblocs POE-P(VIC16Br)-POE, et de copolymères alternés $(\text{-POE-P(VIC16Br)-})_n$ lors de l'utilisation respective du macroiniferter et du polyiniferter. Ainsi, divers copolymères de viscosité intrinsèque très variable et contenant jusqu'à 40% de motifs oxyéthylène ont été préparés en jouant sur les réactifs utilisés, sur leur concentration et sur le temps de polymérisation. En milieu aqueux, nous avons surtout mis en évidence l'aptitude des copolymères à s'organiser en pelotes, en créant des microdomaines hydrophobes. Ce comportement a été détecté : à l'aide de sondes fluorescentes très sensibles à leur microenvironnement, par viscosimétrie dans un mélange binaire eau/*n*-propanol de concentrations croissantes en eau, et par cryomicroscopie électronique en transmission. Par tensiométrie superficielle, nous avons aussi vérifié le caractère peu tensioactif de ces macromolécules. Pour toutes ces techniques, le comportement de chaque copolymère a été relié aux caractéristiques de chacun d'eux, puis comparé à ceux de l'homopolymère de VIC16Br et d'une molécule modèle amphiphile cationique tensioactive : le bromure de 3-hexadécyl-1-méthylimidazol-3-ium.

MOTS CLES : copolymère à blocs, iniferter, polymère amphiphile cationique, microdomaines hydrophobes, milieux organisés, fluorescence, rotor moléculaire, pyrène, viscosimétrie, cryomicroscopie électronique en transmission, tensiométrie.

ABSTRACT

This work deals with the synthesis of block amphiphilic cationic copolymers, and the study of their physico-chemical properties in aqueous medium. These copolymers were obtained by free radical polymerization of 3-hexadecyl-1-vinylimidazol-3-ium bromide (VIC16Br), with macro- and poly-iniferters based on poly(oxyethylene) (POE). The macroiniferter consists of two POE segments on both sides of thiuram disulphide, and the polyiniferter, of POE segments alterned with thiuram disulphide functions. We have been unable to establish the POE and poly(3-hexadecyl-1-vinylimidazol-3-ium bromide) (P(VIC16Br)) repartition inside the copolymers. However, according to the literature, the obtention of triblock copolymers POE-P(VIC16Br)-POE, and sequenced copolymers $(\text{-POE-P(VIC16Br)-})_n$ by the use of macroiniferter and polyiniferter respectively should be thought. Thus, by acting on the reactives and their concentration, and by modifying polymerization time, copolymers with varying intrinsic viscosity and oxyethylene unit percent were prepared. In aqueous medium, the hydrophobic microdomains resulting from the coil organization were evidenced. This behaviour was detected (i) by microenvironment sensitive fluorescent probes ; (ii) by viscosimetry in water/*n*-propanol mixture with increasing water concentrations ; and (iii) by cryo-transmission electron microscopy. The poor surface-active properties of these macromolecules were also verified by superficial tensiometry. For all these methods, the particular behaviour of each copolymer was correlated with its own characteristics, and was compared to the VIC16Br homopolymer and to the 3-hexadecyl-1-methylimidazol-3-ium bromide surfactant cationic amphiphilic model ones.

KEYWORDS : block copolymer, iniferter, cationic amphiphilic polymer, hydrophobic microdomains, organized media, fluorescence, molecular rotors, pyrene, viscosimetry, cryo-transmission electron microscopy, tensiometry.