

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE
DE MONTPELLIER**

&

UNIVERSITE DE LIEGE

THESE EN COTUTELLE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE
CHIMIE DE MONTPELLIER ET DE L'UNIVERSITE DE LIEGE

Spécialités : Chimie et Physicochimie des Matériaux

**Synthèse et caractérisation de nanomatériaux fonctionnels
siliciques structurés à l'aide de micelles complexes de
copolymères séquencés doublement hydrophiles**

Présentée par

Jérôme Warnant

Date de soutenance: 13 Décembre 2010

JURY

M. GOHY Jean-François
M. ILIOPOULOS Ilias
M. MARTENS Johan
M. VIOUX André
Mme GERARDIN Corine
Mme JEROME Christine

Professeur, Université de Louvain-la-Neuve
Directeur de Recherche, CNRS, Paris
Professeur, Université de Leuven
Professeur, Université Montpellier II
Chargée de Recherche, CNRS, Montpellier
Professeur, Université de Liège

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une convention de Cotutelle entre l'Université de Liège (ULg) et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM). L'apport financier qui a permis la réalisation de ce projet provient du ministère français de la recherche (MRT). Pour cette collaboration, un supplément a été apporté par le réseau européen « Functional Advanced Materials and Engineering of Hybrids and Ceramics » (FAME).

Cette expérience de cotutelle fut tellement riche en expériences que je tiens par commencer à remercier les deux laboratoires qui m'ont permis d'effectuer cette thèse. Ce travail a été réalisé au laboratoire des Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS) de Montpellier, dirigé successivement par M. Bernard COQ et M. Francesco Di RENZO ainsi qu'au Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules (CERM) de Liège dirigé par Mme Chistrine JEROME.

Je tiens à remercier particulièrement Corine GERARDIN pour tout le temps qu'elle m'a consacré, pour ses précieux conseils, ses remarques pertinentes, sa grande générosité dans le partage de ses connaissances qui m'ont permis de mener ce travail à son terme dans de bonnes conditions.

Je remercie également Christine JEROME pour l'autonomie qu'elle m'a laissée dans mes recherches et la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de ce travail. Merci à elle, malgré ses nombreuses responsabilités, de s'être déplacée jusqu'à Montpellier quand j'en ai eu besoin.

Je tiens à remercier M. Jean-François GOHY et M. Ilias ILIOPOULOS d'avoir accepté la charge de rapporteur. Merci également à M. Johan MARTENS et M. André VIOUX d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Je remercie Dan LERNER et Nathalie MARCOTTE pour leurs compétences en fluorescence, leurs aides et leurs conseils qui me furent précieux.

J'exprime mes remerciements à Mme Virginie PONSINET, pour le temps qu'elle m'a accordé et son accueil chaleureux au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux où ont pu être effectuées les analyses de SAXS.

Je tiens à remercier Julien REBOUL pour m'avoir initié à certaines techniques qui m'ont permis de participer correctement à la continuité de son projet. De la même façon, je remercie Abdel AQIL pour sa participation active dans la synthèse de mes polymères. A tous les deux, ainsi qu'à Martine DEJENEF, merci pour leur joie de vivre et la bonne humeur qu'ils ont fait régner dans mes bureaux et qui m'ont ainsi permis d'avancer plus facilement.

Je souhaite remercier également Géraldine LAYRAC pour son aide régulière et le temps qu'elle a consacré pour la synthèse de mes différents matériaux.

Merci à Thomas CACCIAGUERRA de m'avoir permis d'illustrer ma thèse de clichés parfaits de microscopie.

Merci à Annie FINIELS, pour sa gentillesse tout d'abord, mais aussi pour m'avoir proposé son aide et son temps tout au long de la rédaction de ce manuscrit.

J'adresse aussi un grand merci à tous les thésards et post-doctorants ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai côtoyées au quotidien des laboratoires, et avec qui on a échangé des moments d'amitié et de partage.

Merci à tous les professeurs de chimie que j'ai pu croiser tout au long de mon cursus, qui n'ont jamais cessé de me transmettre leur passion et leurs savoirs.

Du fond du cœur, merci à Charlotte de m'avoir soutenu, compris et aidé durant ce travail. À deux cette expérience montpelliéraine fut vraiment parfaite, magique.

Je dédie cette thèse à mes parents qui ont toujours tout fait pour que je puisse avoir « toutes les cartes en main » et qui n'ont jamais cessé de me soutenir tout au long de mes études, même lorsqu'un millier de km leur a compliqué la tâche.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	3
INTRODUCTION GENERALE	11
Chapitre I : État de l'art	17
I.1 Définitions	17
I.2 Agrégation des molécules amphiphiles	18
I.2.1 Les tensioactifs en solution aqueuse	18
I.2.2 Les copolymères amphiphiles en solutions aqueuses	20
I.3 La méthode sol-gel appliquée à la synthèse de matériaux mésoporeux siliciques	22
I.3.1 Les réactions mises en jeu	23
I.3.2 Rôle du pH	24
I.4 Les différents types d'interactions possibles entre l'agent structurant et la silice	25
I.5 Mécanismes nécessaires pour combiner l'organique et l'inorganique	27
I.6 Les matériaux mésoporeux	28
I.6.1 Matériaux mésoporeux avec les tensioactifs	29
I.6.1.1 Les tensioactifs ioniques	29
I.6.1.2 Les tensioactifs non-ioniques	32
I.6.2 Matériaux mésoporeux préparés avec des copolymères séquencés amphiphiles	33
I.6.2.1 Les copolymères de moyennes et grandes masses moléculaires	33
I.6.2.2 Les copolymères de faibles masses moléculaires	37
I.7 Micelles stimulables de copolymères hydrosolubles de type DHBC	39
I.7.1 Micellisation ou insolubilisation d'une séquence des DHBC	40
I.7.1.1 Insolubilisation d'une séquence par stimulus	40
I.7.1.2 Insolubilisation d'une séquence par ajout d'agents de complexation : formation de micelles complexes	45
I.7.2 Applications des DHBC	48
I.8 Nouvelle application des DHBC : agent structurant de silice mésoporeuse	49
I.9 Conclusion	54
Chapitre II : Synthèse des copolymères biséquencés doublement hydrophiles	57
II.1 Introduction	57
II.2 Synthèse des copolymères séquencés PEO-b-P2VP	59
II.2.1 La polymérisation anionique vivante	59

II.2.2 Synthèse des copolymères : méthode et résultats	62
II.2.3 Quaternisation des copolymères PEO-b-P2VP	65
II.2.4 Partie expérimentale	66
II.2.4.1 Réactifs utilisés	66
II.2.4.2 Modes opératoires	66
II.3 Synthèse de PEO-b-PDMAEMA	67
II.3.1 La polymérisation radicalaire contrôlée	67
II.3.2 ATRP : principe et application au DMAEMA	69
II.3.3 Préparation des copolymères : méthode et résultats	70
II.3.4 Partie expérimentale	73
II.3.4.1 Réactifs utilisés	73
II.3.4.2 Modes opératoires	74
II.4 Synthèse de PAA-b-PAPEO	74
II.4.1 Polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT	74
II.4.2 Préparation des copolymères : méthode et résultats	76
II.4.3 Partie expérimentale	83
II.4.3.1 Réactifs utilisés	83
II.4.3.2 Modes opératoires	83
II.5 Synthèse des copolymères séquencés PVOH-b-PAA	84
II.5.1 Polymérisation radicalaire contrôlée de type CMRP	84
II.5.2 Préparation des copolymères : méthode et résultats	87
II.5.3 Partie expérimentale	89
II.5.3.1 Réactifs utilisés	89
II.5.3.2 Modes opératoires	90
II.6 Conclusion	91

Chapitre III : Nouvel agent structurant de la silice sensible au pH

III.1 Les micelles PIC composées de PAPEO-b-PAA/OC	93
III.1.1 Partie expérimentale	94
III.1.1.1 Description des polymères PAPEO-b-PAA et OC	94
III.1.1.2 Préparation des suspensions micellaires	95
III.1.2 Résultats et discussions	95
III.1.2.1 Prédiction de la gamme de pH de formation des micelles	96
III.1.2.2 Gamme de pH de formation des micelles PIC par DDL	96
III.1.2.3 Effet de la taille des séquences du DHBC sur la taille des PIC micelles	99
III.1.2.4 Analyse SAXS en solution	100
III.1.2.5 Analyses MET de micelles PIC	102
III.1.2.6 Dissociation des micelles PIC avec la force ionique	103
III.1.3 Conclusion	105

III.2 Structuration de la silice avec des micelles PIC à base de PAPEO-b-PAA/OC	106
III.2.1 Matériaux hybrides	106
III.2.1.1 Partie expérimentale	106
III.2.1.2 Résultats et discussions	107
III.2.2 Matériaux calcinés	116
III.2.2.1 Partie expérimentale	117
III.2.2.2 Résultats et discussions	117
III.2.3 Matériaux lavés	124
III.2.3.1 Partie expérimentale	125
III.2.3.2 Résultats et discussion	126
III.2.4 Conclusion	135
III.3 Influence de différents paramètres sur la synthèse des matériaux hybrides	136
III.3.1 Influence de la taille des polymères PAPEO-b-PAA	136
III.3.1.1 Rendement des réactifs utilisés	136
III.3.1.2 Analyse MET	137
III.3.1.3 Analyse à volumétrie à l'azote à 77K	140
III.3.1.4 Analyse SAXS	144
III.3.2 Effet du procédé d'ajout du précurseur de silice	146
III.3.2.1 Réaction en 1 ou 2 récipients	146
III.3.2.2 Analyse élémentaire	148
III.3.3 Effet du temps	148
III.3.4 Effet de la température de synthèse	150
III.3.4.1 Analyses par volumétrie à l'azote à 77K	150
III.3.4.2 Analyse MET	152
III.3.4.3 ATG et Analyses élémentaire	155
III.3.5 Influence du groupement terminal du DHBC	156
III.3.5.1 Analyse MET	156
III.3.5.2 Analyse à volumétrie à l'azote à 77K.	157
III.3.5.3 Analyse SAXS	158
III.3.6 Conclusion	158
III.4 Conclusion	159

Chapitre IV : Influence de la nature de l'agent complexant polyaminé sur la nanostructuration des matériaux

IV.1 Etude physico-chimique des mélanges PAPEO-b-PAA /Polyamines	161
IV.1.1 Les différentes polyamines utilisées	161
IV.1.2 Étude de DDL des mélanges PAPEO-b-PAA/Polyamine	165
IV.1.2.1 Effet du pH	165
IV.1.2.2 Effet d'une variation de force ionique	170
IV.1.3 Étude SAXS des micelles PIC (PAPEO-b-PAA/Polyamine)	172

IV.1.4 Analyse RMN ^1H des micelles PIC (polyamine/PAPEO-b-PAA)	175
IV.1.5 Analyse des cœurs micellaires par spectroscopie de fluorescence	176
IV.1.5.1 Choix de la sonde d'Auramine O ; son état de l'art	177
IV.1.5.2 Mode de préparation des solutions micellaires pour encapsuler la sonde	178
IV.1.5.3 Analyse par spectroscopie UV-visible des constituants	179
IV.1.5.4 Spectres d'émission de fluorescence stationnaire de l'AO dans les micelles polyamine/DHBC	180
IV.1.5.5 Mesures d'anisotropie stationnaire	183
IV.1.5.6 Mesures des durées de vie	185
IV.1.5.7 Conclusion	186
IV.1.6 Étude des complexes de PAA/Polyamine	186
IV.1.7 Conclusion	189
IV.2 Synthèse de matériaux avec les différents agents structurants PAPEO-b-PAA/Polyamine	190
IV.2.1 Protocole pour la synthèse des matériaux	190
IV.2.2 Nanostructure et porosité des matériaux	191
IV.2.3 Composition chimique des matériaux	194
IV.2.4 Tests d'interactions des polyamines avec la silice	196
IV.2.5 Conclusion	198
IV.3 Conclusion	199

Chapitre V : Influence de la nature du DHBC sur la nanostructuration des matériaux

V.1 Structuration à l'aide de micelles de PEO-b-DMAEMA/PVS	202
V.1.1 Etude des micelles PEO-b-PDMAEMA/PVS	202
V.1.1.1 Effet du pH	203
V.1.1.2 Détermination des diamètres hydrodynamiques	204
V.1.1.3 Effet du degré de neutralisation	205
V.1.1.4 Effet de la force ionique	206
V.1.2 Synthèse de matériaux	207
V.1.2.1 Synthèse en milieu acide	207
V.1.2.2 Synthèse à pH = 5,5	210
V.1.3 Conclusion	219
V.2 Structuration à l'aide de micelles PEO-b-P2VP	220
V.2.1 Etude de micelles PEO-b-P2VP	220
V.2.2 Synthèse de matériaux	221
V.2.3 Conclusion	223
V.3 Micelles à couronne mixte PVOH/PEO	223
V.3.1 Etude de micelles PEO-b-P2MVP/PAA-b-PVOH	224
V.3.2 Synthèse de matériaux	226
V.3.3 Conclusion	229

V.4 Conclusion	229
Chapitre VI : Intérêt biomédical de matériaux mésoporeux fonctionnels	231
VI.1 Bref état de l'art sur la délivrance de médicaments	231
VI.1.1 Les micelles PIC pour la libération de principes actifs	231
VI.1.2 Les matériaux mésoporeux pour la libération de principes actifs	233
VI.2 Nanostructuration de silice avec des micelles PIC contenant un principe actif	233
VI.2.1 Utilisation des anesthésiques locaux	233
VI.2.1.1 Complexation d'un DHBC par un anesthésique	234
VI.2.1.2 Utilisation de micelles PIC formées avec un anesthésique pour structurer la silice	239
VI.2.2 Utilisation des antibiotiques	247
VI.2.2.1 Protocole expérimental	249
VI.2.2.2 Analyse texturale des matériaux	249
VI.2.2.3 Compositions chimiques des matériaux	251
VI.3 Encapsulation d'un anesthésique dans un matériau fonctionnel	252
VI.4 Conclusion	255
DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE	257
ANNEXES	269
Caractérisation des polymères	269
Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)	269
Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	269
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	269
Caractérisation des micelles	270
Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)	270
Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	270
Spectroscopie UV-visible et fluorescence	271
pH-métrie	272
Caractérisation des matériaux	272
Caractérisation de la porosité par volumétrie à l'azote à 77K	272
Microscopie Electronique en Transmission (MET)	273
Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	273
Analyse Elémentaire (AE)	274
Analyse Thermogravimétrique	274
Résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si)	274

RÉFÉRENCES	277
-------------------	------------

Introduction générale

Ces vingt dernières années, la chimie des matériaux nanostructurés inorganiques a connu un grand développement avec l'arrivée de la chimie douce « sol-gel ». Lorsque le procédé sol-gel est combiné à la physico-chimie d'assemblage de la matière molle, il peut mettre en forme divers types de solide en prenant l'empreinte de la solution organique. Cette méthode s'est donc imposée comme la plus importante voie de fabrication de nouveaux matériaux poreux organisés (MPO). En effet, la possibilité de maîtriser les cinétiques du système réactionnel en jouant sur les paramètres expérimentaux tels que le pH, les concentrations, la température et la nature du solvant permet d'apporter un contrôle important des caractéristiques des structures résultantes. On peut alors obtenir des matériaux nanostructurés à porosité ordonnée, car le procédé sol/gel permet de se placer dans des conditions de synthèse favorables à l'existence des mésophases organisées organiques/inorganiques. Les premiers agents structurants utilisés étaient des micelles de tensioactifs ioniques. Une nouvelle génération d'agents structurants constitués d'assemblage de copolymères non-ioniques est apparue au milieu des années 1990. Ces copolymères sont composés d'une séquence insoluble dans l'eau et d'une ou deux séquences poly(oxyde d'éthylène) PEO hydrosolubles capables d'interagir avec les espèces inorganiques en solution aqueuse dans des conditions de pH bien choisies.

Une fois le matériau hybride mésostructuré formé, l'agent organique est ensuite extrait pour donner un matériau dit mésoporeux. Ces matériaux existent sous forme de poudre, de monolithe, ou de film mince. Les MPO présentent une porosité hautement organisée à l'échelle mésoscopique et sont potentiellement applicables en séparation, catalyse ou encore en stockage et délivrance de principes actifs dans l'organisme.

Cependant, la diversité des structures obtenues semble limitée et les applications industrielles restent compliquées à cause de problèmes liés à l'élimination de l'agent structurant. Celle-ci est généralement réalisée par calcination ou par lavage dans des solvants organiques. C'est une étape délicate qui entraîne souvent des modifications de la structure finale du matériau poreux et de la composition chimique à la surface des pores. De plus, les méthodes d'élimination couramment employées présentent d'autres inconvénients : un coût élevé, la perte des agents structurants, la forte consommation d'énergie, la production de dioxyde de carbone, l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques polluants et coûteux et donc des problèmes d'hygiène et sécurité.

Depuis 2006, C. Gérardin au laboratoire des Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS) de Montpellier s'est intéressée à la conception et à l'élaboration de nouveaux agents structurants de silice constitués d'assemblages induits et réversibles de copolymères originaux : les copolymères séquencés doublement hydrophiles (DHBC). Le DHBC qui a été choisi lors de cette étude était un poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(acide acrylique), PEO-b-PAA. C'est un copolymère de type neutre-ionique. Le bloc PAA est un polyacide faible dont

le degré d'ionisation dépend du pH. En solution aqueuse et pour un pH bien choisi, l'association de ce copolymère à une entité de charge opposée à celle du bloc PAA conduit à la formation de micelles sphériques de type coeur-couronne. Une polybase faible, un oligochitosane (OC) a été employée. Le cœur insoluble résultant de la complexation électrostatique des polyélectrolytes PAA/OC est stabilisé par une couronne neutre hydrophile de PEO. On appelle ce type d'assemblage, micelles complexes de polyions (PIC). Un changement de pH peut induire la dissociation des micelles par neutralisation de l'une des deux entités ioniques en supprimant les interactions électrostatiques responsables de la formation des micelles PIC.

En utilisant ces assemblages réversibles dans l'eau, l'équipe a donc proposé une alternative intéressante qui permet de structurer un matériau à l'aide de micelles sensibles au pH, à température ambiante avec un recyclage possible de l'agent structurant dans l'eau [1,2] (Figure 1).

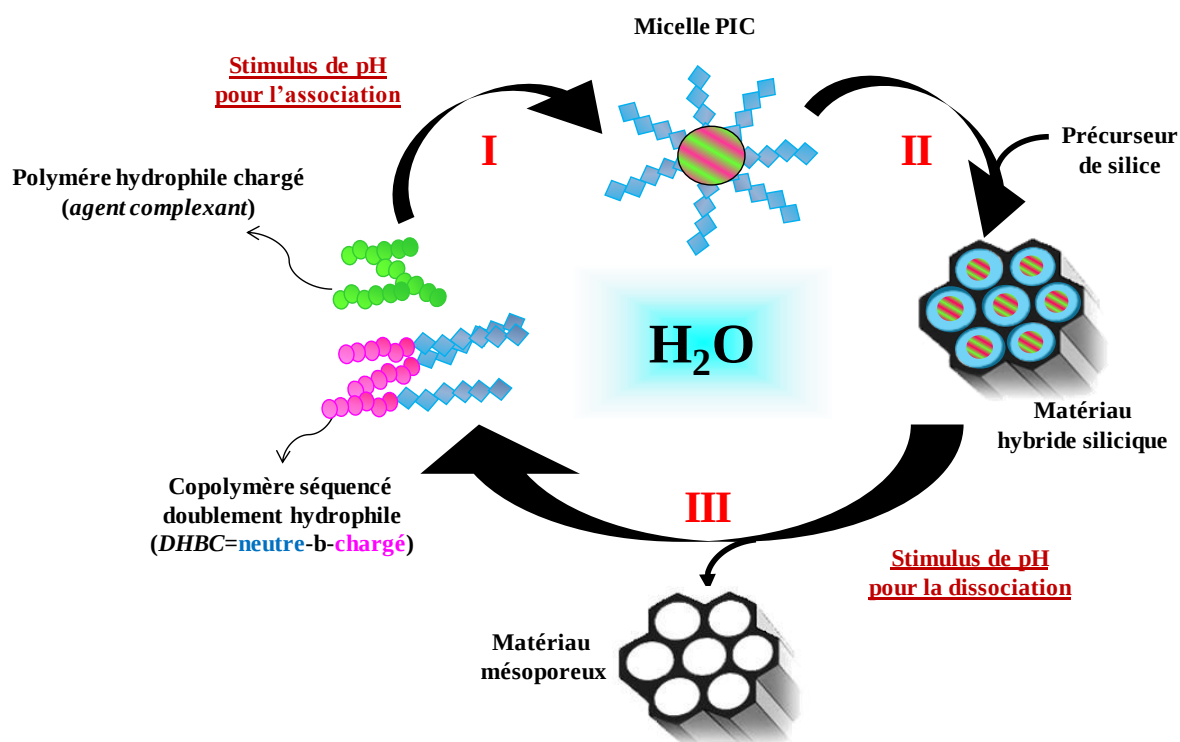


Figure I-1 : Stratégie proposée par C.Gérardin et coll.

L'objectif principal de ce travail consiste à élargir la gamme des DHBC sensibles au pH de type neutre-charge pouvant nanostructurer les matériaux siliciques. La maîtrise de ces nouveaux agents structurants de silice est nécessaire pour apporter les propriétés désirées aux matériaux synthétisés. Notre but est donc d'optimiser les travaux déjà réalisés au laboratoire avec le PEO-b-PAA, et de les étendre à d'autres copolymères DHBC et d'autres homopolymères de charges opposées, mais aussi de mieux comprendre les interactions mises en jeu lors de la synthèse de ces nanomatériaux hybrides. En effet, c'est le contrôle des

interactions entre molécules structurantes et entre les espèces inorganiques et les entités organiques, qui coexistent et qui sont en compétition, qui permettra de maîtriser les caractéristiques des matériaux poreux. Pour cela, plusieurs types de DHBC seront synthétisés en faisant varier la nature et l'architecture de la séquence neutre. Comme cette séquence neutre est celle qui interagit avec les espèces inorganiques, on pourra, là, étudier le rôle de ces interactions dans la formation des matériaux. On passera d'une part, d'une séquence linéaire de PEO à une séquence peigne de poly(acrylate méthoxy poly(oxyde d'éthylène)) (PAPEO) et d'autre part d'un PEO à un poly(alcool de vinyle) PVOH. Les séquences chargées liées à la séquence neutre qui interviennent dans les processus d'auto-assemblages des micelles PIC seront également variées. La séquence chargée du DHBC pourra être soit anionique dans le cas du poly(acide acrylique) (PAA) soit cationique dans le cas de polyamines : poly(méthacrylate de 2-(diméthylamine) éthyle) et la poly(2-vinylpyridine).

Comme agent complexant du PAPEO-b-PAA pour amener à la formation des micelles PIC par complexation, différentes polyamines vont aussi être utilisées dans le but de moduler les propriétés des agents structurants de matériaux.

Du fait de leur grande diversité de compositions et des propriétés qui en découlent, nous utiliserons enfin les DHBC pour complexer des principes actifs cationiques hydrosolubles dans les matériaux. L'approche consistera à utiliser comme agent structurant des micelles PIC issues de la complexation entre des principes actifs (anesthésiques locaux ou antibiotiques) et des DHBC. La préparation de matériaux mésostructurés « bio-fonctionnels » pour des applications biomédicales sera alors visée.

Ce travail de thèse s'étendra donc de la synthèse des copolymères séquencés doublement hydrophiles à leur utilisation en tant qu'agents structurants de matériaux siliciques en passant par l'étude de leurs propriétés d'auto-assemblages en milieu aqueux.

Chaque point soulevé précédemment ainsi que l'étude bibliographique seront approfondis dans la suite du manuscrit qui se charpente en 6 chapitres. Leur contenu respectif est abordé ci-dessous.

Le **chapitre I** est consacré à un état de l'art et est divisé en trois parties.

Une première partie est consacrée à la préparation de matériaux nanostructurés siliciques par des agents structurants organiques classiques. Un bref rappel sur la chimie du silicium en milieu aqueux ainsi que sur les auto-assemblages de molécules amphiphiles sera tout d'abord donné. Ensuite, les différents types d'interactions entre les agents structurants et les espèces siliciques ainsi que les différents mécanismes réactionnels possibles seront décrits. Deux catégories de matériaux seront présentées : ceux obtenus avec les tensioactifs et ceux obtenus avec les copolymères séquencés amphiphiles.

Une deuxième partie aura pour but de présenter les copolymères séquencés doublement hydrophiles (DHBC). Nous donnerons tout d'abord une présentation générale des copolymères puis nous nous focaliserons sur les différentes méthodes qui permettent de rendre l'une des séquences du copolymère DHBC insoluble conduisant à la micellisation de ces polymères. Nous terminerons cette partie en recensant les principales applications des DHBC.

La troisième partie traitera plus en détail des derniers résultats obtenus au laboratoire avec l'utilisation des DHBC comme agents structurants de la silice, car ces études antérieures constituent le point de départ de cette thèse.

Le **chapitre II** présente la synthèse des DHBC. Il décrit les stratégies et les résultats de synthèses des macromolécules préparées dans ce travail ainsi que les techniques utilisées comme la polymérisation anionique et les polymérisations radicalaires contrôlées (ATRP, RAFT, CMRP). Des polymères de type neutre-polyacide faible d'une part, et neutre-polybase faible d'autre part, ont été préparés avec des masses contrôlées de chaque séquence du polymère.

Le **chapitre III** rend compte de l'utilisation du DHBC PAPEO-b-PAA pour nanostructurer la silice. Il est composé de trois parties.

Dans un premier temps, la formation de micelles complexes de polyions à partir des copolymères de type peigne-linéaire PAPEO-b-PAA et de l'oligochitosane (OC) sera abordée. La gamme de pH de formation de ces micelles sera mise en évidence par diffusion dynamique de la lumière (DDL), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la microscopie électronique à transmission (MET) nous permettront d'avoir des informations sur la morphologie et la nanostructure de ces nanoagréats.

Une deuxième partie est consacrée à l'utilisation des micelles PIC PAPEO-b-PAA/OC pour nano-structurer la silice. La méthode de préparation ainsi que les caractérisations des matériaux hybrides seront décrites. Différentes méthodes d'élimination de la matière organique seront présentées : premièrement la calcination à haute température, et deuxièmement la méthode douce, le lavage du matériau dans l'eau en jouant sur le pH et la force ionique pour dissocier et libérer les polymères. L'efficacité du lavage sera évaluée par analyses thermogravimétriques et par analyses élémentaires. La structure de la porosité obtenue en fonction de différents paramètres sera caractérisée par MET, SAXS et volumétrie à l'azote.

La troisième et dernière partie de ce chapitre s'intéresse à l'influence de différents paramètres comme le changement de taille des séquences des DHBC, le temps et la température de synthèse, le procédé de préparation... sur les caractéristiques des matériaux mésostructurés.

Le **chapitre IV** mène une analyse approfondie de l'influence de la nature de l'agent complexant polyamine associé à un même DHBC (PAPEO-b-PAA) sur les propriétés des nanomatériaux structurés. Ce chapitre tentera d'élucider les mécanismes de formation des matériaux et de comprendre le rôle des différentes interactions entre les entités (DHBC, homopolyélectrolyte, espèces siliciques) dans la formation des mésostructures hybrides.

Une première partie est consacrée à l'étude physico-chimique des complexes entre le DHBC PAPEO-b-PAA et différents agents complexants polyaminés. Des techniques diverses comme la DDL, le SAXS, la RMN ^1H , la fluorescence sont utilisées pour caractériser la gamme de micellisation, la taille, la nanostructure des micelles ainsi que les propriétés du cœur complexe de polyélectrolytes des micelles.

La deuxième partie est consacrée à l'utilisation de ces divers agents structurants composés du même DHBC mais d'agents complexants différents pour nanostructurer la silice.

Le **chapitre V** décrit l'utilisation d'autres types de DHBC constitués de séquence ionisable et neutre de natures différentes. Nous exploiterons d'abord les DHBC neutre-cationique poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(méthacrylate de 2-(diméthylamine) éthyle) PEO-b-PDMAEMA et le poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(2-vinylpyridine) (PEO-b-P2VP) qui seront complexés par des homopolymères polyacides, pour former des micelles complexes. Ensuite, une séquence neutre de type PVOH remplacera la séquence PEO habituelle. Ces micelles seront évaluées en structuration des matériaux.

Le **chapitre VI** prolonge cette thèse par une étude plus appliquée au domaine biomédical. Une première approche consiste à utiliser comme agent structurant des micelles PIC résultant de la complexation entre un principe actif et un DHBC. Une seconde approche consistera à étudier l'encapsulation d'un principe actif dans un matériau mésoporeux préparé au préalable, et obtenu par élimination douce de l'agent structurant.

Chapitre I : État de l'art

Ce chapitre est consacré à la chimie des matériaux mésoporeux siliciques. Pour obtenir ces matériaux poreux, deux catégories d'agents structurants ou « templates » existent dans la littérature : les tensioactifs et les copolymères séquencés amphiphiles. Ces agents structurants et leur utilisation pour la synthèse des matériaux poreux seront décrits.

L'accent sera également mis sur un nouvel agent structurant stimuable qu'est le copolymère séquencé doublement hydrophile, ses propriétés particulières d'auto-assemblage et sa première utilisation comme agent structurant écologique de la silice seront décrites de façon plus détaillées.

I.1 Définitions

Les matériaux mésoporeux se caractérisent par la présence de pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm. Ils sont appelés mésopores par opposition aux micropores dont la grandeur n'excède pas 2 nm et aux macropores qui dépassent les 50 nm. Alors que la plupart des matériaux poreux ont des pores de tailles et de morphologies différentes, à l'échelle mésoscopique, les matériaux mésoporeux ordonnés (ou OMM pour « Ordered Mesoporous Materials »), sont le résultat de synthèses contrôlées qui permettent d'obtenir des pores réguliers ordonnés délimités par des parois inorganiques dont l'épaisseur est homogène. Ils ont des surfaces spécifiques élevées pouvant être supérieures à 1000 m²/g. Les pores sont agencés selon différentes organisations périodiques dont les plus courantes sont hexagonales, lamellaires, cubiques ou encore vermiculaires. Du fait de leurs propriétés spécifiques, ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse[3], l'optique [4], l'électronique [4], le domaine médical [5] (transfection génétique, IRM, délivrance de médicaments), les procédés de séparation [6] et d'adsorption [7].

L'obtention de ces mésostructures organisées nécessite des méthodes de synthèses spécifiques. Les agents structurants organiques sont intéressants pour diriger la condensation de précurseurs inorganiques solubles. L'avantage des agents organiques est qu'ils permettent de modifier facilement la taille des pores en fonction de leur propre taille. Il s'agit donc de combiner deux types de chimie ; la physico-chimie de la matière molle, des agents structurants, et la chimie inorganique dite « douce » qui fait intervenir des réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs minéraux dans divers milieux de réaction. Cette association donne naissance à des matériaux hybrides organiques/inorganiques. Cette catégorie de matériaux offre une grande diversité de compositions et de structures, liée à la grande variété d'agents structurants disponibles (ammonium quaternaire, copolymères

séquencés amphiphiles, biopolymères, etc.) ainsi qu'aux conditions variées de condensation inorganique (nature des précurseurs, solvant, pH, agent complexant, conditions d'humidité contrôlée, etc.).

I.2 Agrégation des molécules amphiphiles

Une molécule amphiphile a des tailles de l'ordre de grandeur de l'angström, mais lorsqu'elles sont auto-assemblées, agrégées, l'ensemble formé peut atteindre des tailles bien plus grandes du nanomètre au micromètre. L'auto-organisation de molécules est la conséquence d'une combinaison d'effets stériques, et de forces répulsives et attractives. Les molécules amphiphiles sont composées d'une partie polaire et d'une partie non polaire, elles ont tendance à s'agréger dans un solvant où seulement un des domaines y est insoluble. Cette situation de « frustration » force ces molécules amphiphiles à adopter une situation compromise, d'un point de vue énergétique, et des agrégats sont formés en solution. Au-dessus d'une concentration micellaire critique (CMC), les molécules amphiphiles forment donc des micelles dans un solvant marqué d'un caractère polaire ou apolaire.

Une combinaison des géométries moléculaires et intramoléculaires (solvophile/phobique, coulombique, liaison-H...) et des interactions entropiques conduit ces molécules à s'auto-assembler en système colloïdal, présentant différentes microstructures : sphérique, cylindrique, vésiculaire. Les micelles peuvent ensuite s'assembler en mésophases de type : hexagonale, cubique.

I.2.1 Les tensioactifs en solution aqueuse

Un tensioactif ionique est constitué d'une tête polaire chargée hydrophile et d'une queue alkyle hydrophobe. Un modèle simple est proposé par Israelachvili (Figure I-1) [8]. Basé sur des considérations géométriques, il permet de prédire les résultats d'auto-assemblage des tensioactifs. Ce modèle relie la surface de la tête polaire au volume hydrophobe. La molécule est alors modélisée par un cône où a_0 représente la surface de la tête polaire, v le volume de la chaîne hydrophobe et l_c la longueur de cette chaîne.

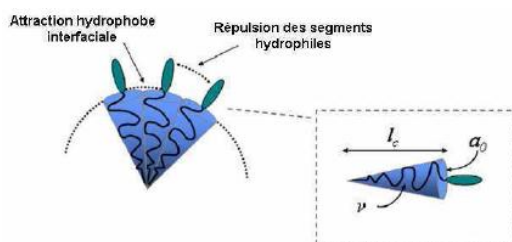


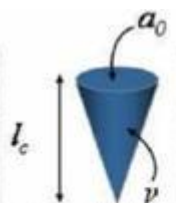
Figure I-1 : Forces attractives et répulsives contribuant à la formation des agrégats micellaires.

Le volume et la longueur maximale de la chaîne hydrophobe ne sont pas affectés par l'environnement des micelles. La surface a_0 correspondant aux têtes polaires est en revanche directement liée aux interactions des têtes polaires avec le solvant. Cette surface est donc dépendante de paramètres externes. La forme des micelles est prédite par le facteur géométrique g défini comme suit :

$$g = \frac{v}{a_0 \times l_c}$$

Le paramètre g (le « packing parameter ») donne des informations sur la géométrie des micelles formées et le Tableau I-1 associé à la Figure I-1 permet de se rendre compte des différentes morphologies adoptées.

Tableau I-1 : Modification du paramètre g .

					
$g = \frac{v}{a_0 l_c}$	$< \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - 1$	~ 1	> 1
	Micelle sphérique	Micelle cylindrique	Vésicules ou bicouches	Bicouches planes	Micelle Sphérique inverse

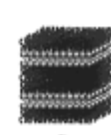
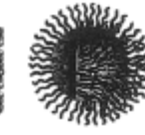
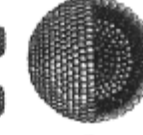
					
A	B	C	D	E	F

Figure I-2 : Structures micellaires typiques : A) sphère; B) cylindre; C) bicouche plane; D) micelle inverse; E) phase bicontinue; F) liposome.

Ce paramètre g est directement lié à la concentration et cela s'explique de la façon suivante : si la concentration en tensioactif augmente, les micelles se rapprochent pour former des arrangements qui assurent leurs séparations optimales : les mésophases [9,10].

Lorsque la distance entre les micelles diminue, les forces de répulsion qui s'exercent entre elles augmentent. Pour une certaine concentration, ces forces de répulsion deviennent plus fortes que l'entropie qui favorise la formation d'agrégats les plus petits possibles : les micelles s'auto-organisent. L'augmentation de la concentration en tensioactif conduit à des mésophases différentes. En effet, les forces de répulsion sont proportionnelles à l'aire de l'interface : lorsque la concentration augmente, la surface des têtes polaires " a_0 " diminue. Lorsque la limite de stabilité des micelles sphériques est atteinte, des micelles cylindriques, avec un

rapport surface/volume plus faible, sont formées. Ces cylindres s'arrangent alors en réseau hexagonal. Si la concentration augmente encore, des bicouches sont formées et s'arrangent en phases lamellaires (Tableau I-1). Des phases intermédiaires présentant des courbures intermédiaires peuvent également être formées. Ainsi, pour certains tensioactifs, il est possible d'observer l'absence de certaines phases ou, au contraire, la présence de phases supplémentaires.

Le volume de la chaîne hydrophobe v et la surface de la tête polaire a_0 sont les caractéristiques géométriques des tensioactifs ioniques affectant le plus la stabilité des différentes mésophases. En plus de la concentration en tensioactif, des paramètres physico-chimiques tels que la température du milieu ou encore la force ionique ont un effet sur ces caractéristiques et ainsi sur la morphologie des micelles.

I.2.2 Les copolymères amphiphiles en solutions aqueuses

Les copolymères séquencés amphiphiles peuvent aussi s'auto-assembler dans certains solvants pour former des structures régulières, et avoir aussi un comportement structural sur des échelles nanométriques (phase lyotrope de type cristal liquide). Typiquement, les entités constitutives (micelles sphériques ou cylindriques) ont des tailles comprises entre 10 et 70 nm. Ces assemblages sont gouvernés par les séparations de microphases dictées par l'incompatibilité des différentes séquences, une étant soluble et l'autre étant insoluble dans le solvant utilisé (polymères « amphiphiles »). Dans la plupart des cas, les copolymères amphiphiles présentent une séquence hydrophobe comme le polystyrène (PS), polybutadiène (PB), poly(oxide de propylène) PPO, et une séquence hydrophile connue par exemple, de poly(oxyde d'éthylène) PEO ou poly(2-vinyl pyridine) (P2VP). Ces copolymères s'auto-assemblent ou se séparent en microphases dans une variété de solvants, en particulier dans l'eau, mais aussi dans certains alcools, THF et d'autres solvants, miscibles à l'eau, peuvent être mélangés.

Avec les copolymères comme avec les tensioactifs, le passage d'une morphologie à une autre morphologie est donc réalisé en modifiant la concentration du copolymère (comportement lyotropes). La Figure I-3 montre un schéma des morphologies possibles [11] et la Figure I-4 montre les images MET de coupes de phases lyotropes obtenues avec le copolymère PEO-b-PB [12]. Bon nombre de chercheurs ont établi des relations entre les morphologies des agrégats formés et les paramètres comme la polarité de chaque séquence [13], la rigidité des séquences [14], la longueur relative des séquences [15-19], la masse moléculaire des polymères [20]. De façon plus générale, c'est le rapport surface/volume des micelles qui permet d'expliquer la structure des mésophases. Cependant, le rapport des volumes "partie hydrophile/partie hydrophobe" (V_H/V_L) de chaque copolymère est utilisé plutôt que le paramètre g pour rendre compte de la formation des différentes mésophases de

polymères. Plus ce rapport est élevé, plus les micelles présentent un rapport surface/volume élevé et donc plus les mésophases ont des courbures importantes.

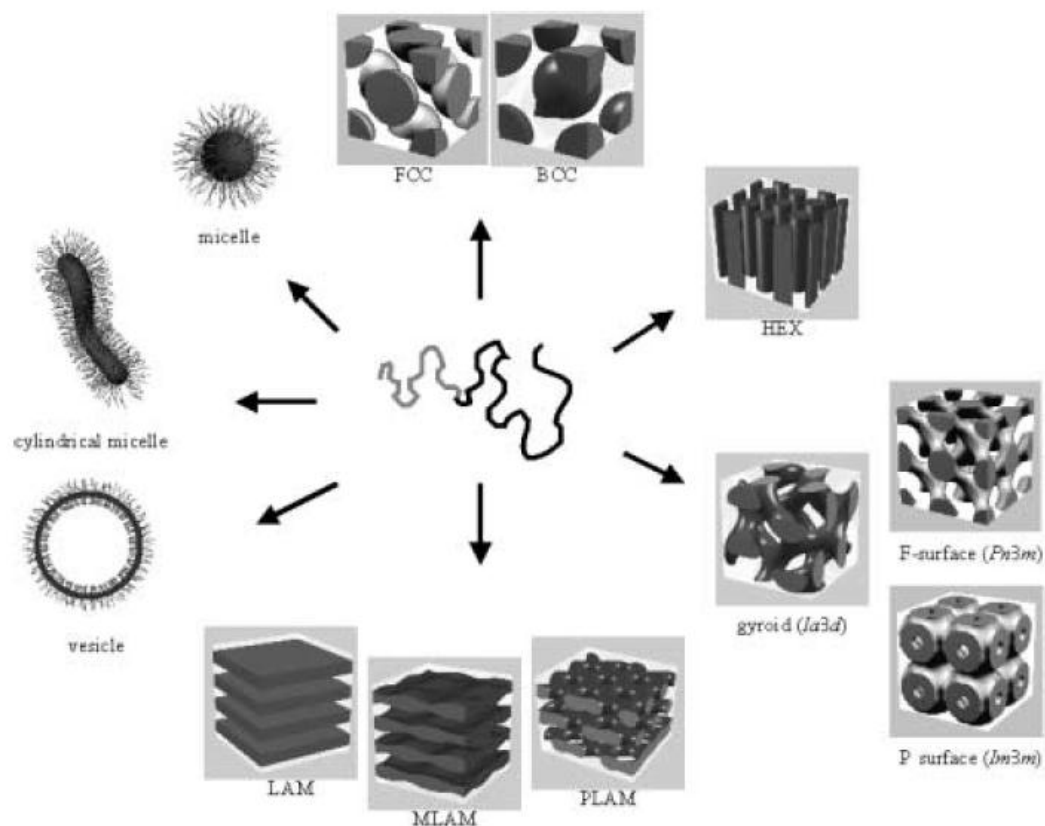


Figure I-3 : Schéma d'auto-assemblage des copolymères séquencés amphiphiles et des tensioactifs : micelles sphériques, micelles cylindriques, vésicules, sphères empilées (FCC, BCC), hexagonales cylindriques (HEX), surfaces minimales (gyroïde, surface F, surface P), lamellaires (LAM), lamelles perforées modulées (MLAM, PLAM). (Figure extraite de la publication de Förster et coll [11].)

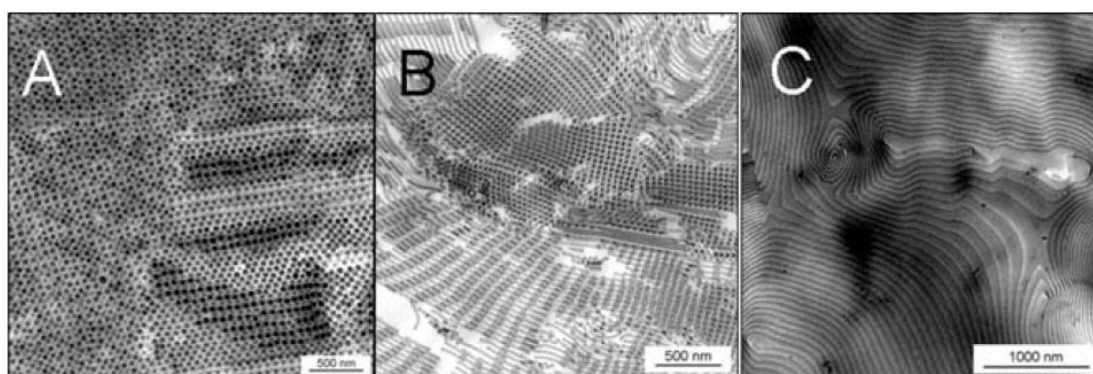


Figure I-4 : Images MET de coupes fine de phases lyotropiques de copolymères séquencés A) phase BCC, B) phase hexagonale, C) phase lamellaire (Images extraites du livre de Lecommandoux et coll. [21])

Contrairement aux tensioactifs ioniques, les copolymères amphiphiles ont de très faibles concentrations micellaires critiques (CMC). Typiquement, les CMC sont de l'ordre de 10^{-9} à

10^{-4} mol/l, alors que les tensioactifs de faibles masses moléculaires comme les usuels dodécyl sulfate de sodium (acronyme SDS) ou bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) ont une CMC de l'ordre de 10^{-3} mol/l. Les micelles de copolymères amphiphiles sont donc très stables à la dilution. La température ainsi que la force ionique du milieu ont par contre, un effet important sur le comportement des copolymères amphiphiles et sur la composition des mésophases formées. Ceci provient souvent de la présence d'une ou plusieurs chaînes PEO dans leur composition. Une augmentation de température diminue la solubilité des chaînes PEO et promeut les interactions entre les unités EO. Ceci a pour conséquence que les micelles s'attirent entre elles et cela conduit à une séparation de phases. La solution micellaire est alors divisée en deux phases : une phase concentrée et une phase diluée en micelles.

I.3 La méthode sol-gel appliquée à la synthèse de matériaux mésoporeux siliciques

La chimie des molécules amphiphiles est très riche. Il semblerait même qu'une trentaine de morphologies différentes soient possibles [22]. Cependant ces systèmes auto-organisés en solution n'ont pas de propriétés mécaniques robustes.

La combinaison de la physico-chimie d'assemblage de la matière molle avec le procédé sol-gel [23] va conférer de bonnes propriétés mécanique aux matériaux, car, à des températures proches de l'ambiante, ce procédé permet de mettre en forme divers types de solides en prenant l'empreinte des mésophases organiques. Ces vingt dernières années, cette méthode s'est donc imposée comme l'une des plus importantes et prometteuses voies de fabrication de nouveaux matériaux poreux organisés. En effet, la possibilité de contrôler les cinétiques du système réactionnel en jouant sur les paramètres expérimentaux tels que le pH, les concentrations, la température et la nature du solvant permet d'apporter des modifications importantes des structures résultantes. Des matériaux nanostructurés à porosité ordonnée peuvent être obtenus, car le procédé sol/gel permet de se placer dans des conditions de synthèse favorables à l'existence des mésophases organisées organiques/inorganiques. De plus, la polyvalence des conditions de pH pour la formation du réseau inorganique mésoporeux lors du procédé sol-gel, permet d'ajuster les propriétés structurantes des agents porogènes en contrôlant les vitesses de réaction. La possibilité d'ajuster le pH du milieu réactionnel permet aussi de jouer sur la nature des interactions à l'interface organominérale, paramètre essentiel pour obtenir une mésophase correctement structurée. La partie I.6, montrera la possibilité d'utiliser une grande variété d'agents structurants composés de tensioactifs (ioniques ou non-ioniques) et de copolymères séquencés en tant qu'agents texturants. Les grandes familles de matériaux mésostructurés tels que les M41S [24], les MSU-X[25] ou encore les SBA-X[26] seront décrites. Différents oxydes tels que l'oxyde de titane, de zirconium, d'aluminium...peuvent être obtenus par cette méthode, mais c'est

l'oxyde de silicium, le cas le plus répandu, qui sera abordé. En plus de pouvoir s'effectuer en milieu aqueux, l'intérêt du procédé sol/gel est le large choix possible de précurseurs. Ce travail de thèse utilisera essentiellement les espèces monomériques alcoxyasilanes (le tétraéthoxysilane, TEOS) mais il existe également des espèces condensées telles que des sels de silice (Na_2SiO_3) ou du Ludox (suspension silice colloïdale) très bon marché.

I.3.1 Les réactions mises en jeu

Le processus de silicification à partir de précurseurs alcoxyasilanes est un processus complexe à multi-étapes. Il s'agit d'hydrolyse, de condensation, d'aggrégation, d'agglomération, de gélification ou de floculation, chacune de ces réactions passe par des produits intermédiaires.

L'hydrolyse des alcoxydes de silicium conduit à la formation d'acides monosiliciques, qui peuvent se condenser en intermédiaire d'acides disiliciques, oligosiliciques et polysiliciques, amenant à des particules primaires de silice (Figure I-5 et Figure I-6).

Le résultat des réactions d'hydrolyse et de condensation dans une solution colloïdale (sol de silice) dépend de nombreux facteurs comme la température, la force ionique et le pH. Un sol de silice (colloïde) est normalement stable dans les conditions ambiantes pendant un temps infini à moins que la formation de de gel ou la floculation soit induite par une variation de la force ionique, de la température ou du pH, comme mentionné ci-dessus.

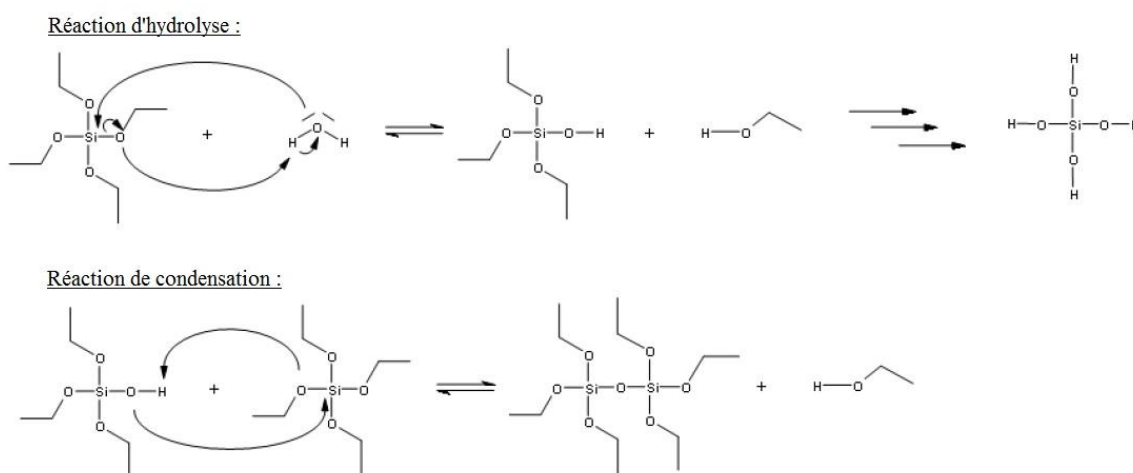


Figure I-5 : Mécanisme succinct d'hydrolyse suivi de condensation amenant à la formation de l'oxyde de silicium à partir d'un organosilane.

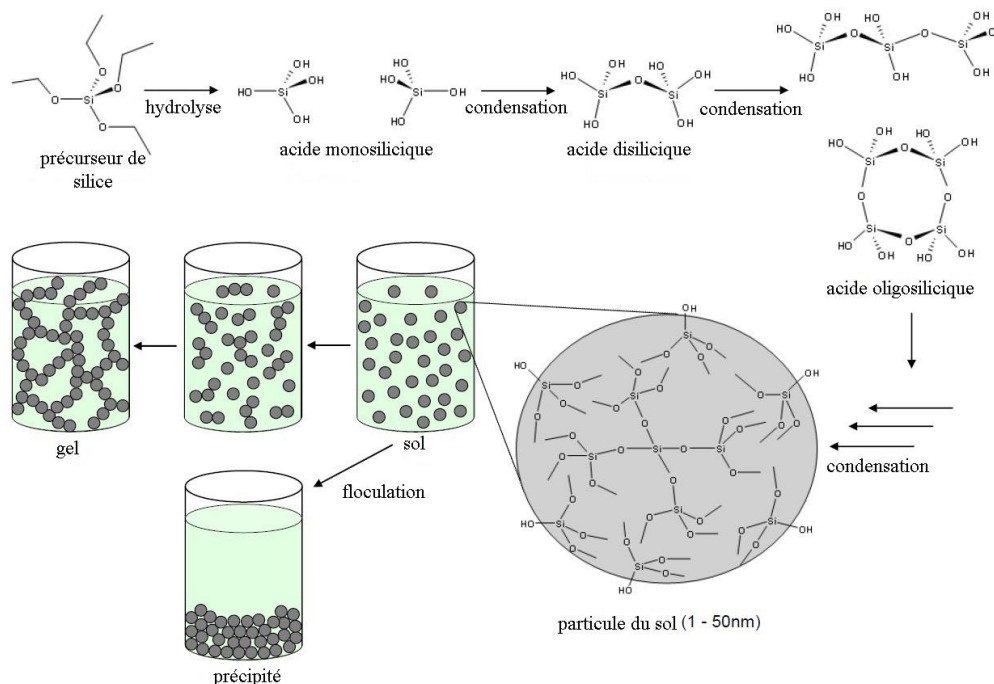


Figure I-6 : Représentation schématique d'un processus sol-gel à partir d'un alcoxysilane (TEOS).

1.3.2 Rôle du pH

Certes, la vitesse réactionnelle de chaque étape d'hydrolyse et de condensation dépend des conditions du milieu comme la température et la force ionique mais le paramètre le plus important est le pH (Figure I-7):

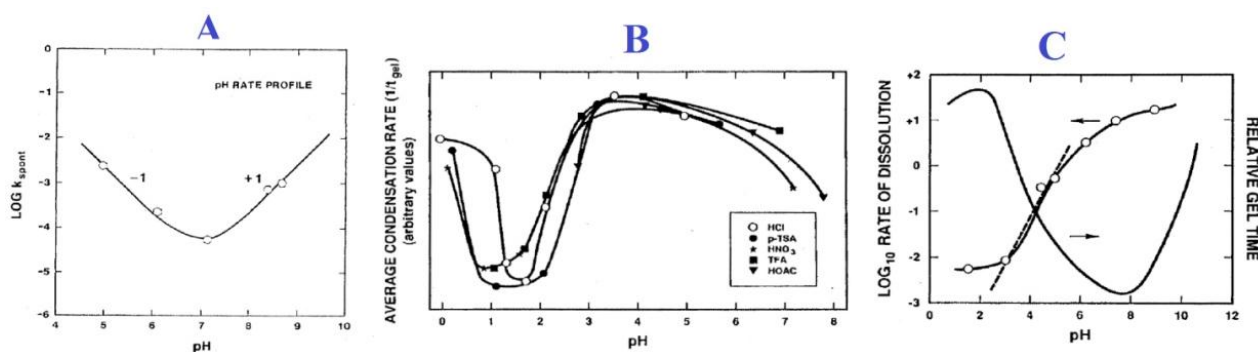


Figure I-7 : Effet du pH dans une réaction sol-gel sur les vitesses : A) d'hydrolyse, B) de condensation, C) de dépolymérisation et de formation du gel. Figures extraites du livre écrit par Brinker et coll.[23].

• La réaction d'hydrolyse (Figure I-7A) peut être catalysée par un acide ou par une base minérale. En milieu acide, la protonation d'un groupement alkoxyde entraîne son départ sous forme R-OH. En milieu basique, c'est l'attaque nucléophile des ions OH⁻ sur l'atome de silicium qui provoque le départ de l'alkoxyde. Le profil de la vitesse d'hydrolyse en fonction

du pH montre que la vitesse d'hydrolyse des liaisons siloxanes est élevée pour des valeurs de pH faibles (<4) et élevées (>9). Elle passe par un minimum à $\text{pH}=7$.

• *La réaction de condensation* (Figure I-7B) génère le réseau tridimensionnel silicique. Elle dépend de l'acidité des silicates en solution. Au-dessus du point isoélectrique ($\text{pH} \approx 2$) les silicates déprotonés sont peu réactifs et la condensation peut prendre plusieurs heures si aucun catalyseur, tel qu' HF ou NaF [27], n'est ajouté. À $\text{pH}=2$, la vitesse de condensation est au minimum. Lorsque le pH augmente, les anions silicates se forment et se comportent comme des agents nucléophiles forts. Ils attaquent les sites électronégatifs portant les alcoxysilanes déprotonés et cela favorise la ramification des structures siliciques. Pour des $\text{pH} < 2,5$, la polymérisation se fait par attaque électrophile des cations silicates.

Il est aussi important de savoir que la solubilité de la silice joue également un rôle dans la cinétique de condensation (Figure I-7C). De plus, elle dépend également du pH du milieu. Lorsque le $\text{pH} > 7$, la vitesse de dissolution est élevée. La dissolution assure un apport en monomères. Cela génère de grosses particules stabilisées par des répulsions électrostatiques. Cette réaction de dissolution combinée à une vitesse d'hydrolyse faible des monomères est observée pour des systèmes à catalyse basique.

La morphologie des structures obtenues va donc dépendre du pH puisque les cinétiques de formation en dépendent [23]. Afin d'expliquer les processus de croissance, différents modèles généraux de croissance comme le Modèle « Flory-Stockmayer » et le modèle « Monomère-Cluster » ont été développés [28].

I.4 Les différents types d'interactions possibles entre l'agent structurant et la silice

La combinaison de la chimie organique et inorganique ne s'effectue pas au hasard. Il est nécessaire que des interactions attractives entre les deux parties soient présentes. Le type d'interaction mise en jeu dépend donc de la nature de l'agent structurant et de l'espèce silicique en solution.

L'agent structurant peut être chargé (tensioactifs ioniques) sur toute la gamme de pH, cationique (S^+) (fonction ammonium quaternaire) ou anionique (S^-) (fonction sulfonate). Il peut également être non-ionique (S^0), dépendant alors du pH comme les bases ou les acides faibles. Il peut enfin être neutre à tout pH comme les copolymères amphiphiles (S^0). Des interactions vont être rendues possibles, car les espèces siliciques peuvent aussi se charger différemment en fonction du pH. Dans le cas de la silice, la phase inorganique est chargée positivement (I^+) lorsque le pH du milieu est inférieur à 2 (point isoélectrique de la silice) et négativement (I^-) lorsque le pH est supérieur à 2. La phase de silice peut aussi se présenter sous une forme neutre (I^0) en son point isoélectrique (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Illustration des différentes voies d'interaction dans les matériaux mésoporeux.

Agents structurants	Interactions		Conditions	Exemples
Ioniques Tensioactifs ioniques	Directes (électrostatiques)	S^+T^-	Basique	M41S[3] MCM-41 (hex), MCM-48 (cub), MCM-50(lam)
		S^-T^+	Neutre Basique	Oxyde de Mg, Al, Fe, Pb (lam)[29] Oxyde d'étain (hex)[30] Oxyde de titane (hex)[31]
	Indirectes (électrostatiques)	$S^+X^-T^+$	Acide	SBA-1 (cub)[32], SBA-2 (hex)[33], SBA-3(hex)[34]
		$S^-M^+T^-$	Basique	Alumine mésoporeuse [32]
Non-ioniques Amines primaires, Pluronic et ses dérivés, copolymères amphiphiles	Liaisons hydrogène	S^0T^0	Neutre	HMS (hex)[35,36] MSU (hex)[25,37]
		$(S^0H^+)(X^-T^+)$	Superacide	SBA-11 (12, 15 et 16)[26,38] Analogues des SBA-11 [26,38-40]

La nature des interactions peut prendre les formes suivantes :

Liaisons électrostatiques : Soit les tensioactifs et les espèces inorganiques sont sous forme ionique et de charges opposées : S^+T^- ou S^-T^+ . Soit, les tensioactifs et les espèces inorganiques sont sous leurs formes ioniques et de même charge et l'interaction se fait par l'intercalation d'un contre-ion (X) : $S^+X^-T^+$.

Liaisons hydrogène : Les agents structurants sont non-ioniques et les précurseurs inorganiques sont sous leurs formes hydroxylés ou faiblement chargés (après leur hydrolyse) : S^0T^0 . Les tensioactifs peuvent être des amines à longues chaînes neutres et les précurseurs inorganiques sont sous leurs formes hydroxylées : N^0T^0 . Les amines peuvent être partiellement protonées selon les conditions de synthèse.

Liaisons covalentes : Le précurseur inorganique contient une chaîne alkyle hydrophobe s'apparentant à celle d'un tensioactif. Le précurseur joue ainsi le rôle du tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique.

I.5 Mécanismes nécessaires pour combiner l'organique et l'inorganique

Il n'est pas simple de décrire les mécanismes de formation, surtout que la formation du matériau est généralement une combinaison de mécanismes qui gouverne la construction des structures hybrides[10]. La prédominance d'un mécanisme par rapport à un autre dépend de certains paramètres critiques tels que : la quantité relative d'agents structurants ou de précurseurs inorganiques, la cinétique d'hydrolyse et de condensation, et la diffusion d'espèces volatiles (solvant et résidus d'hydrolyse). Cependant, trois mécanismes importants sont décrits dans la littérature. Le mécanisme **LCT** (« *Liquid-Crystal Templating* »), **CSA** (« *Co-operative Self Assembly* ») et **NBB** (« *nanobuilding block* ») sont utilisés pour expliquer la méso-organisation des structures ou hybrides obtenus par la précipitation contrôlée de précurseurs inorganiques en présence d'agents structurants appelés tensioactifs capables de se mésoségréguer (Figure I-8).

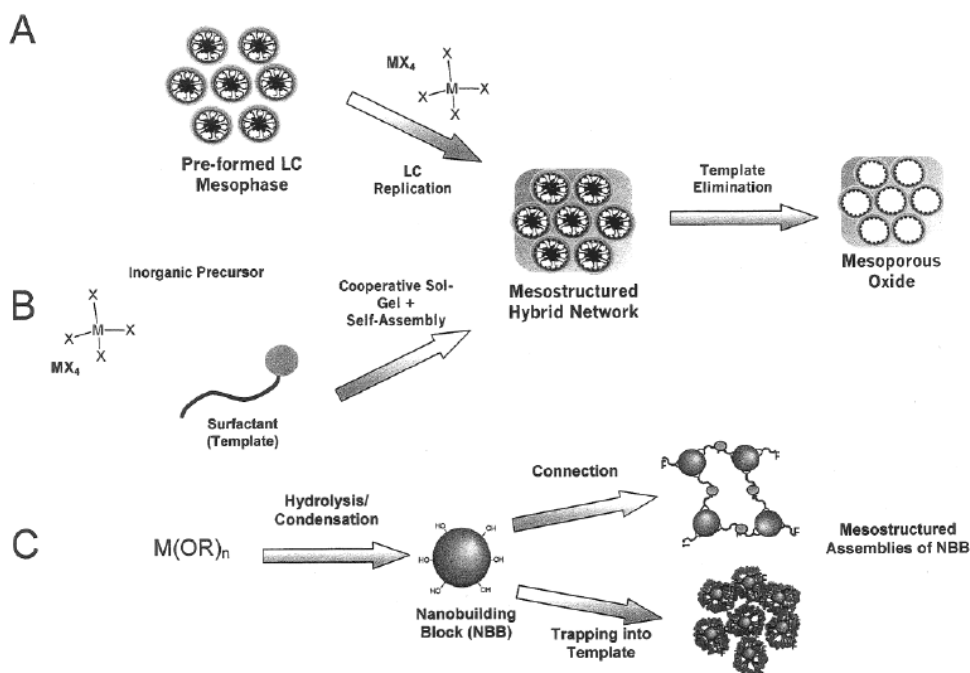


Figure I-8 : Les trois voies de synthèse principales d'un matériau hybride. A) LCT, B) CSA, C) NBB. Figure extraite de la revue de de Soler-Illia et coll[10].

Dans le premier mécanisme **LCT (voie A)**, la phase inorganique se condense autour d'une mésophase de tensioactifs organisée et stable. Les espèces siliciques précurseurs vont remplir les espaces riches en eau des domaines hydrophiles situés à la surface externe des micelles déjà formées. Les agents structurants sont des tensioactifs, des copolymères à blocs amphiphiles ou des biomolécules susceptibles de former des assemblages supramoléculaires ou des mésophases "cristal-liquide". Attard et coll. ont ainsi pu synthétiser des silices mésoporeuses en utilisant des concentrations élevées de tensioactifs non-ioniques comme

agents structurants [41]. Basée sur le même principe, la stratégie "EISA" (Evaporation-induced self assembly) a permis aussi la préparation de films et de monolithes de silice mésoporeux d'une grande homogénéité. Cette technique consiste à préparer une solution diluée en précurseurs inorganiques et en tensioactifs dans un solvant volatil peu polaire. Pendant l'évaporation du solvant, les espèces inorganiques sont hydrolysées et condensent. La concentration en tensioactifs devenant de plus en plus élevée, ceux-ci finissent par s'organiser lentement en mésophases en présence des oligomères inorganiques.

Dans le deuxième mécanisme **CSA (Voie B)**, l'agent structurant et les espèces inorganiques interagissent dans une première étape pour former des entités intermédiaires hybrides qui s'organisent avant et pendant la condensation du réseau inorganique. L'assemblage des espèces organiques et inorganiques est coopératif.

Pour le dernier mécanisme **NBB (Voie C)**, des unités nanométriques de silice (ou d'autres oxyde) telles que des nanoparticules sont préparées dans un premier temps, ensuite leur surface est fonctionnalisée. Ces unités peuvent ensuite être connectées par des liens organiques conduisant à la préparation de réseaux hybrides ordonnés ou désordonnés.

I.6 Les matériaux mésoporeux

Ces vingt dernières années, un grand nombre de matériaux mésoporeux a été synthétisé avec des agents structurants bien différents, mais qu'il est possible de classer en deux catégories distinctes :

La première est composée des agents structurants de faibles masses moléculaires. Ce sont des tensioactifs ioniques ou non-ioniques (Figure I-9), à partir desquelles, trois grandes familles de matériaux ont été préparées : les M41S (Exon Mobil), les HSM et MSU-X (Pinnavaia et coll.). Ces familles vont être brièvement décrites dans ce qui suit et pour plus d'informations, le lecteur pourra se tourner vers des revues intéressantes écrites par Meynen et coll.[42] et Soler-Illia et coll.[10].

La deuxième catégorie d'agents structurants est formée par ceux qui ont des masses moléculaires élevées. Ce sont des copolymères séquencés amphiphiles. Antonietti, Smarsly et coll.[21] sont les premiers acteurs du domaine, mais avec la maîtrise des techniques de polymérisations contrôlées, ce domaine est en plein développement. En parallèle, les Pluronic (PEO-b-PPO-PEO) utilisés comme agents structurants par Stucky et coll.[26,38] sont classés dans la catégorie des copolymères séquencés amphiphiles, mais leurs faibles masses moléculaires font qu'ils peuvent être classés dans la catégorie des tensioactifs neutres. La frontière entre les agents structurants n'est donc pas parfaitement délimitée.

I.6.1 Matériaux mésoporeux avec les tensioactifs

La plupart des agents structurants utilisés sont repris dans la Figure I-9. Deux catégories de tensioactifs existent : les ioniques et les non-ioniques.

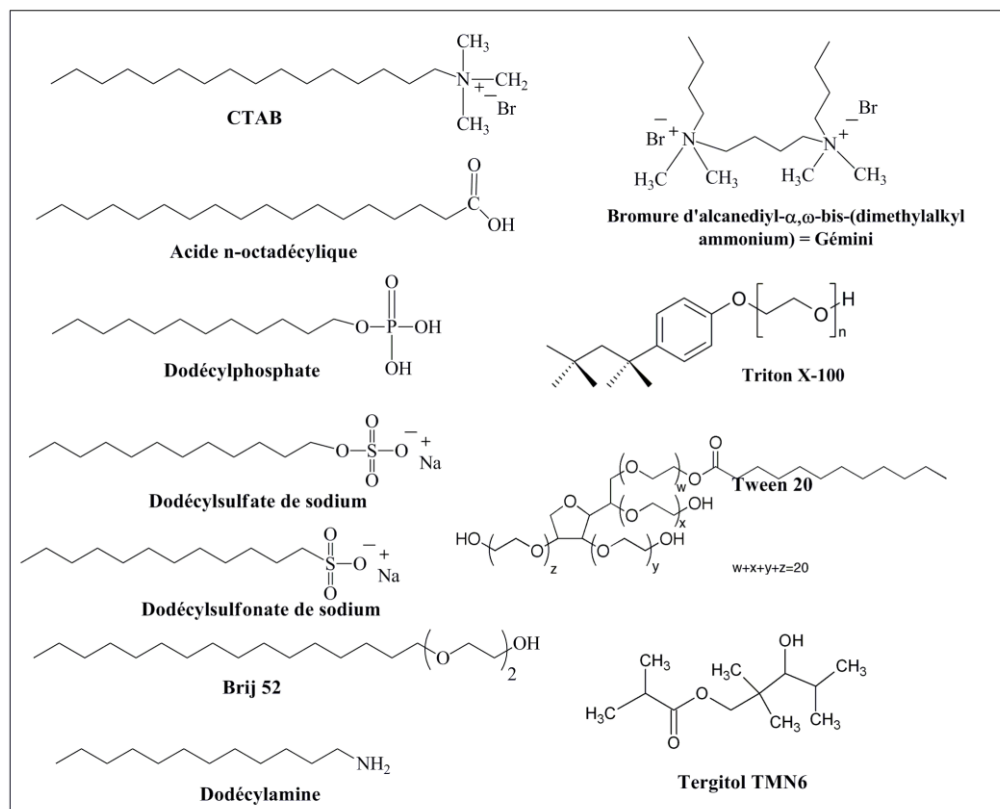


Figure I-9 : Principaux tensioactifs utilisés comme agents structurants de la silice.

I.6.1.1 Les tensioactifs ioniques

Les tensioactifs ioniques sont les premiers agents structurants de matériaux organisés qui ont été découverts. Ces matériaux obtenus ont d'abord été mis à jour par Chiola et coll. en 1971[43,44], mais à cause d'une description limitée de la synthèse et des caractéristiques du matériau, la découverte est restée inexploitée. Ce n'est qu'en 1992[45], 21 ans plus tard, que les chercheurs du groupe pétrolier Mobil ont eux-mêmes découvert les premiers matériaux mésoporeux préparés avec les tensioactifs cationiques. Une famille est née : les M41S. Les synthèses sont réalisées dans des milieux basiques en présence de tensioactifs cationiques que sont les sels d'ammonium quaternaire $C_nH_{2n+1}-N^+(CH_3)_3$ (avec $8 < n < 18$), le tensioactif le plus couramment utilisé étant le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Ce sont les interactions électrostatiques de type S^+T^- entre les micelles de tensioactifs et les espèces siliciques en solution qui contrôlent la formation des mésophases.

Dans cette famille (M41S), il existe trois classes de MCM (Mobil Crystalline Material) : des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41, des matériaux de symétrie cubique

appelés MCM-48 et des matériaux de symétrie lamellaire nommés MCM-50. Dans ces derniers, la stabilité des feuillets de silice après élimination de l'agent structurant est assurée par des piliers. Par similitude avec l'augmentation de la concentration pour les tensioactifs en solution aqueuse (modification du paramètre g), on peut donc également changer le type d'arrangement des mésophases avec la succession de phases hexagonales, cubiques et lamellaires juste en variant le rapport CTAB/TEOS[46,47].

- CTAB/TEOS = 0,6 : une phase hexagonale (MCM-41) (Figure I-11)
- CTAB/TEOS = 1 : une phase cubique (MCM-48)
- CTAB/TEOS = 1,3 : une phase lamellaire (MCM-50)

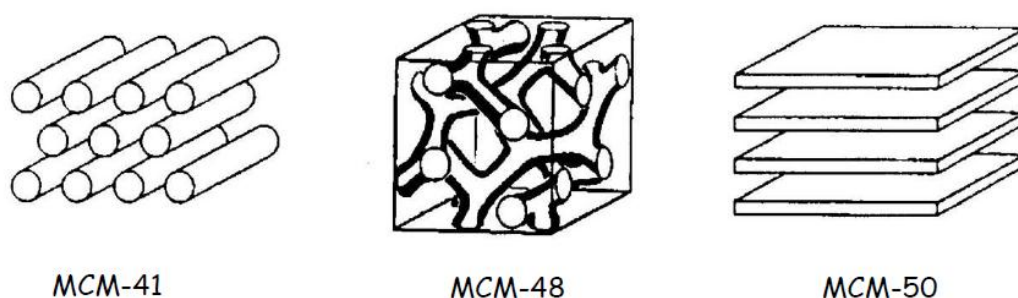


Figure I-10 : Représentation des structures de matériaux mésoporeux MCM-41, MCM-48 et MCM-50, d'après[45-47].

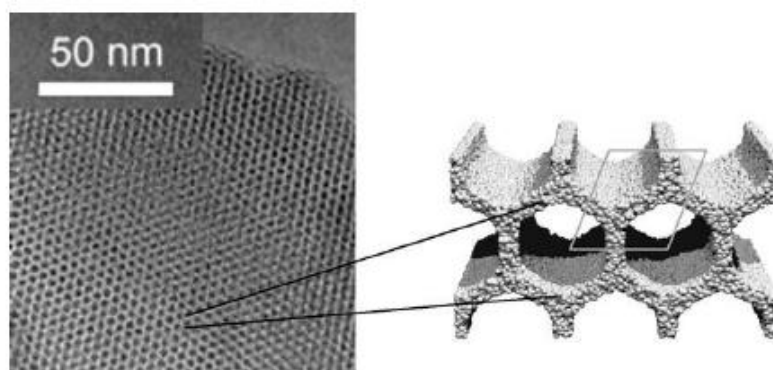


Figure I-11 : Image MET de la structure en nid d'abeille du MCM-41 et schéma des pores cylindriques en 2D.

En faisant varier la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant entre 8 et 18 atomes de carbone, Beck et coll. [46] sont parvenus à préparer des MCM-41 présentant des diamètres de pores variant de 1,5 à 4,5 nm environ. L'addition de molécules organiques hydrophobes, telles que le mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène)[46], a permis d'augmenter la taille des pores des MCM-41 jusqu'à 20 nm. Cette augmentation est due à la solubilisation du mésitylène dans le cœur hydrophobe des micelles entraînant le gonflement de celles-ci. Par contre, l'épaisseur des murs entre les pores est très fine allant de 1 à 1,5 nm. C'est pourquoi, sans traitement spécifique, ni modification ultérieure (addition de sel, traitement acide et/ou

hydrothermal...), les matériaux MCM-41 ne sont pas très stables chimiquement et thermiquement.

Du fait de leurs propriétés spécifiques (distribution étroite de la taille des pores, diamètres modulables, surfaces spécifiques élevées supérieures à 1000 m²/g), ces matériaux sont souvent utilisés comme modèles.

Mécanisme de formation (Figure I-12) :

Avec les tensioactifs, des phases organisées hybrides ont été obtenues avec des concentrations en tensioactifs bien inférieures à celles requises pour la formation de micelles et avec des concentrations en précurseurs de la silice pour lesquelles aucune précipitation n'est normalement observée. De plus, l'empreinte dans le matériau final devrait être apportée uniquement par la matière molle, mais ce n'est pas la réplique de l'agent structurant qui est obtenue dans le matériau final. C'est d'ailleurs suite à ces observations que les chercheurs ont proposé le mécanisme par auto-assemblage coopératif (Mécanisme CSA : voie B de la Figure I-8).

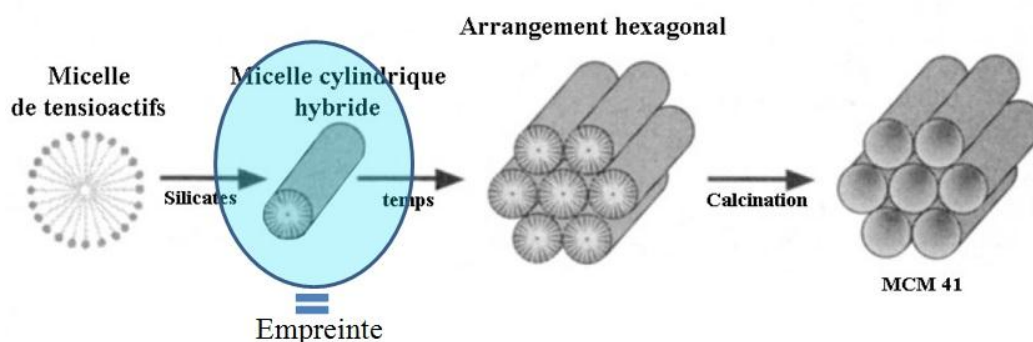


Figure I-12 : Schéma général de la formation d'un matériau avec des tensioactifs.

Le groupe de Brad Chmelka (Firouzi et coll.) a grandement contribué à la compréhension de ce mécanisme lors de l'étude par RMN et diffusion des rayons X de la formation de matériaux MCM-41[24]. La Figure I-13 résume le processus CSA[48] : Une solution aqueuse initiale de tensioactifs cationiques C₁₆TMA⁺X⁻ contient des micelles sphériques en équilibre avec des tensioactifs et des contre-ions libres. Lors de l'addition d'une solution très alcaline d'espèces silicates dans cette solution, une très faible fraction de contre-ions halogénures situés à la surface des micelles est échangée par des ions hydroxydes ou silicates. L'abaissement du pH du mélange réactionnel a pour effet d'initier la polymérisation des espèces silicates, formant des oligomères de silice. Ces prépolymères peuvent commencer à interagir avec les têtes polaires de tensioactifs libres. Un tel comportement est en accord avec les modèles de formation des complexes polyélectrolytes-tensioactifs de charges opposées. Après abaissement du pH, les oligomères de silice continuent à croître et chaque oligomère est capable d'interagir avec un plus grand nombre de molécules de tensioactif, ce qui entraîne un effet coopératif d'interactions plus efficace. Le système est alors composé d'agrégats

micellaires hybrides tensioactifs-silicates. Les micelles de tensioactifs ne servent en fait que de réservoir et sont progressivement consommées. La polymérisation des complexes micelles-silicates se poursuit pendant les étapes de précipitation-vieillessement et permet d'obtenir une silice mésostructurée organisée. La Figure I-13 est un schéma résumant le processus[48].

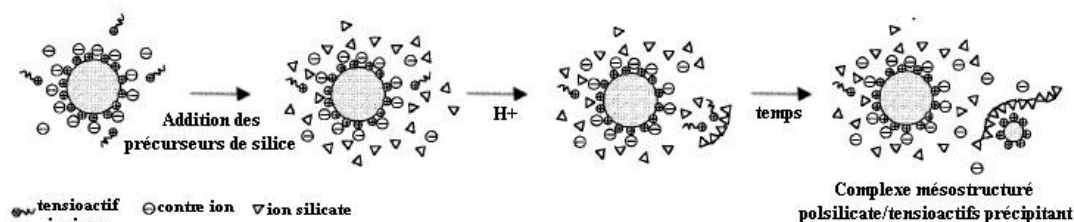


Figure I-13 : Schéma d'un processus CSA.

Avec les tensioactifs, il n'est dès lors pas possible de prédire la mésostructure finale sans effectuer l'expérience puisque l'empreinte est apportée par les mésophases hybrides organiques/inorganiques. Les réseaux bien connus actuellement comme les MCM-41 (hexagonal 2D), MCM-48(cubique),... sont des résultats empiriques.

I.6.1.2 Les tensioactifs non-ioniques

Avec les tensioactifs non-ioniques qui sont aussi de faibles masses moléculaires, les mécanismes de formation sont aussi de types coopératifs, similaires à ceux décrits pour les tensioactifs ioniques, mais dans des conditions de pH différentes. Les HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) comme les MSU-X (pour Michigan State University) sont obtenus dans des milieux plus proches du pH neutre dans le but de minimiser les interactions organiques/inorganiques pour pouvoir extraire plus facilement la matière organique du matériau. Il est à noter que la frontière entre les tensioactifs de faibles masses moléculaires et copolymères séquencés n'est pas bien définie. Ainsi, en milieu neutre, les MSU-4 sont obtenus avec les Pluronic qui sont de petits copolymères séquencés (PEO-b-PPO-b-PEO). Une section particulière leur est consacrée dans la partie « agents structurants à base de copolymères séquencés ».

Les matériaux HMS

Les premières synthèses de mésophases "tensioactifs neutres-silice" par un mécanisme coopératif ont été réalisées par Pinnavaia et ses collaborateurs en 1995 dans des conditions de pH neutre [35,36]. L'interaction à l'interface organique/inorganique se fait selon la voie N⁰I⁰ car le groupe hydrophile du tensioactif est une amine primaire. Les tensioactifs neutres utilisés ont d'abord été des amines primaires qui ont conduit à la synthèse des HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) caractérisés par une porosité désordonnée et tortueuse dite "vermiculaire", des murs entre les pores épais (2-3 nm) et par la présence d'une mésoporosité texturale importante. Dans ces conditions, la formation du réseau mésoporeux est

probablement catalysée par les fonctions amines du tensioactif qui sont de très bons catalyseurs nucléophiles pour l'hydrolyse et la condensation des alkoxydes de silice.

Les matériaux MSU-X

Le groupe de Pinnavaia a ensuite utilisé, toujours dans des conditions de pH neutre et en solution diluée, une série de tensioactifs neutres de faibles masses moléculaires à base de POE (S^0I^0). Une grande variété de matériaux a ainsi pu être synthétisée et ils sont appelés MSU-X (pour Michigan State University) où X est un nombre ou une lettre. Le nombre et la lettre sont utilisés pour différencier les matériaux. Par exemple, le MSU-1 [25] est fabriqué avec le Tergitol, le MSU-2 [25] avec le Triton X, le MSU-3 [25] avec Pluronic, MSU-4 avec les Tween [49]. Du fait que la synthèse se produit en milieu neutre, les interactions (mécanisme S^0I^0) entre le tensioactif et la source inorganique sont plus faibles que les interactions électrostatiques (S^+I^-) dans le cas des M41S. Une extraction du tensioactif avec un solvant organique par opposition à la calcination après la synthèse se produit alors plus facilement. Les matériaux obtenus ne sont pas très bien organisés et présentent souvent un réseau mésoporeux avec des organisations locales vermiculaires avec des diamètres de pores uniformes de 2 à 5,8 nm. Des matériaux mésoporeux plus ordonnés dénommés MSU-H [49,50] (Hexagonal), MSU-G [51] ou MSU-F [52] (Foam) sont obtenus lorsque des agents gonflants comme le mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène) (TMB) sont utilisés. Comme c'est le cas pour la préparation de tous les matériaux mésoporeux obtenus avec des agents structurants, il est également possible de faire varier les propriétés structurales et morphologiques des MSU en contrôlant soigneusement les paramètres de synthèse (température, temps, type d'agent structurant, pH additifs...). Ces synthèses impliquent souvent l'addition d'ions fluorures, car ils produisent une minéralisation plus importante par des interactions ($(S^0M^+)(XT^0)$) et améliore la qualité du matériau final sans changer le pH.

I.6.2 Matériaux mésoporeux préparés avec des copolymères séquencés amphiphiles

I.6.2.1 Les copolymères de moyennes et grandes masses moléculaires

Comme l'explique très bien la revue de Förtser et Antonietti [11], le comportement lyotrope original des copolymères amphiphiles, abordé au paragraphe I.2.2, a été fortement étudié. Depuis une petite dizaine d'années, avec l'arrivée des polymérisations contrôlées, l'utilisation appropriée des copolymères séquencés amphiphiles (matière molle) pour créer des répliques inorganiques (matière dure) a apporté de nouvelles perspectives aux copolymères amphiphiles. Cette interaction entre les deux communautés (polyméristes et inorganiciens) permet d'accéder à des matériaux inorganiques dont les morphologies étaient jusque-là inaccessibles avec les tensioactifs. L'idée de convertir un auto-assemblage de

copolymères en son homologue inorganique a motivé d'innombrables études et a conduit à la synthèse de nouveaux matériaux inorganiques d'organisations très diverses à l'échelle nanométrique (matériaux mésostructurés).

Les matériaux organisés obtenus avec les tensioactifs sont les résultats d'auto-assemblages coopératifs (Mécanisme CSA « Co-operative Self Assembly »). Avec les copolymères amphiphiles, en phase concentrée, les mécanismes sont généralement de type LCT « Liquid-Crystal Templating » [41,53,54] et les processus sont appelés « nanocasting » ou « nano-moulage » [55]. Au contraire des mécanismes CSA, les mésostructures obtenues avec les copolymères séquencés amphiphiles peuvent être des copies directes des auto-assemblages de copolymères séquencés amphiphiles. Le terme de « template » utilisé par abus de langage pour tous les agents structurants a, ici, son sens premier avec les copolymères séquencés amphiphiles en phase concentrée.

Dans les procédés typiques d'utilisation des copolymères comme « template », dans l'eau, les mésostructures de copolymères amphiphiles sont converties en leur réplique en consolidant les domaines hydrophiles situés à la surface externe des micelles. Ceci est réalisé en remplaçant une grande partie du solvant par des précurseurs d'oxyde métallique, qui vont alors se condenser autour des agrégats organiques. Pour obtenir un matériau poreux, les espaces occupés par les polymères ayant empêché la polymérisation inorganique sont libérés par extraction ou décomposition thermique des copolymères.

Un des principaux avantages des copolymères séquencés sur les tensioactifs de faibles masses moléculaires est leurs masses moléculaires plus importantes et variables, ce qui permet une grande diversité des structures (hexagonales, cubiques, lamellaires...) et des tailles de pores beaucoup plus grandes, actuellement jusqu'à 80 nm [12,56,57]. L'exploitation des copolymères séquencés a débuté en 1995 par Göltner et coll. avec le PS-b-PEO [54], PB-b-P2VP [58] ou PE-b-PSS [58]. Plus tard, les recherches ont été poursuivies par Stucky et coll. avec des copolymères séquencés Pluronic produits par Bayer [26,38].

Le fait que la mésostructure de la silice finale représente une copie de la phase lyotrope a été démontrée en comparant les répliques avec des espèces obtenues par réticulation de phases lyotropes des copolymères avec une irradiation γ (Figure I-14) [57].

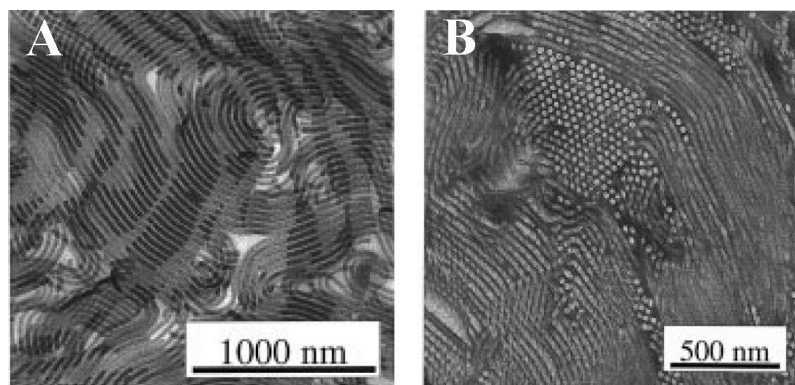


Figure I-14 : Images MET : A) phase lyotrope hexagonale de polymères réticulés, B) réplique : silice mésoporeuse structurée à l'aide la phase lyotrope hexagonale montrée en A. Images MET extraites de la publication d'Antonietti et coll[57].

Pour obtenir de bonnes répliques, l'auteur a été amené à réticuler les polymères, pour que la phase lyotrope soit figée, car les contraintes mécaniques de la condensation inorganique désorganisent les mésophases organiques. Mais en 2003[59], une nouvelle famille a été utilisée : les copolymères séquencés semi-commerciaux KLE Kraton-liquide-b-poly(oxyde d'éthylène) où « Kraton-liquid » est une séquence hydrophobe de poly(éthylène-co-butylène) hydrogénée avec une faible transition vitreuse. Ce copolymère qui combine une bonne accessibilité chimique et une grande solidité de ses mésophases, a conduit à de bons résultats sans réticulation préalable. La Figure I-15 montre un exemple de l'organisation surprenante obtenue en utilisant un agent structurant comme les polymères KLE. L'image MET montre une silice mésoporeuse qui contient des mésopores sphériques d'un diamètre moyen de 14 nm de diamètre, qui sont situés sur les sites d'un réseau cubique face centrée. Cet exemple illustre l'organisation étonnante des mésostructures, qui peuvent être réalisées avec les copolymères séquencés malgré les contraintes mécaniques apportées par la polymérisation inorganique lors de la formation de la matrice.

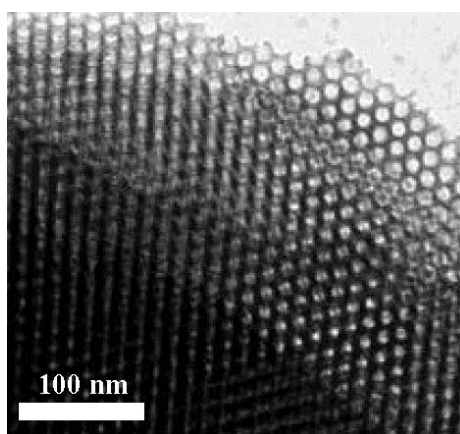


Figure I-15 : Image MET de la silice mésoporeuse obtenue avec le copolymère KLE.

Les copolymères amphiphiles ne sont pas seulement utilisés pour la génération de matériaux par précipitation (monolithes ou poudres), mais aussi pour la préparation de films minces en utilisant la technique EISA « evaporation induced self-assembly » [60]. Ils sont d'ailleurs souvent utilisés avec cette méthode, car pour celle-ci, la solution initiale de copolymères est diluée dans un solvant volatil. Cela est donc favorable à la solubilisation des copolymères amphiphiles. Après évaporation du solvant, la situation de « nanocasting », avec la présence d'une phase de « template » concentrée est générée avec une meilleure organisation géométrique. Par cette méthode, la mésosstructure hybride finale est une réplique de la phase lyotrope des copolymères, formée après l'évaporation du solvant. De plus pour la formation des films minces, la forte interaction avec le substrat conduit généralement à un degré élevé d'orientation préférentielle et à une organisation meilleure que celle pour les matériaux obtenus par précipitation.

Si la majorité des copolymères amphiphiles sont utilisés en solution concentrée dans un procédé de type « nanocasting », lorsqu'ils sont en solution diluée ils se comportent comme les tensioactifs et les matériaux sont obtenus avec des mécanismes CSA[61-64].

La plupart des copolymères amphiphiles utilisés pour obtenir des matériaux mésoporeux sont énuméré ici (Figure I-16) : le poly(isoprène)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PI-b-PEO)[65], le poly(butadiène)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PB-b-PEO)[56,57] , le poly(acrylonitrile)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PAN-b-PEO) [64], le poly(styrène)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PS-b-PEO)[54,61,66-70], le poly(acrylate de méthyle)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PMA-b-PEO)[63], le poly(styrène)-b-poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(styrène) (PS-b-PEO-b-PS)[62], le poly(acrylate de méthyle)-b-poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(acrylate de méthyle) (PMA-b-PEO-b-PMA)[71], poly(styrène)-b-poly(2-vinyl pyridine) (PS-b-P2VP)[72].

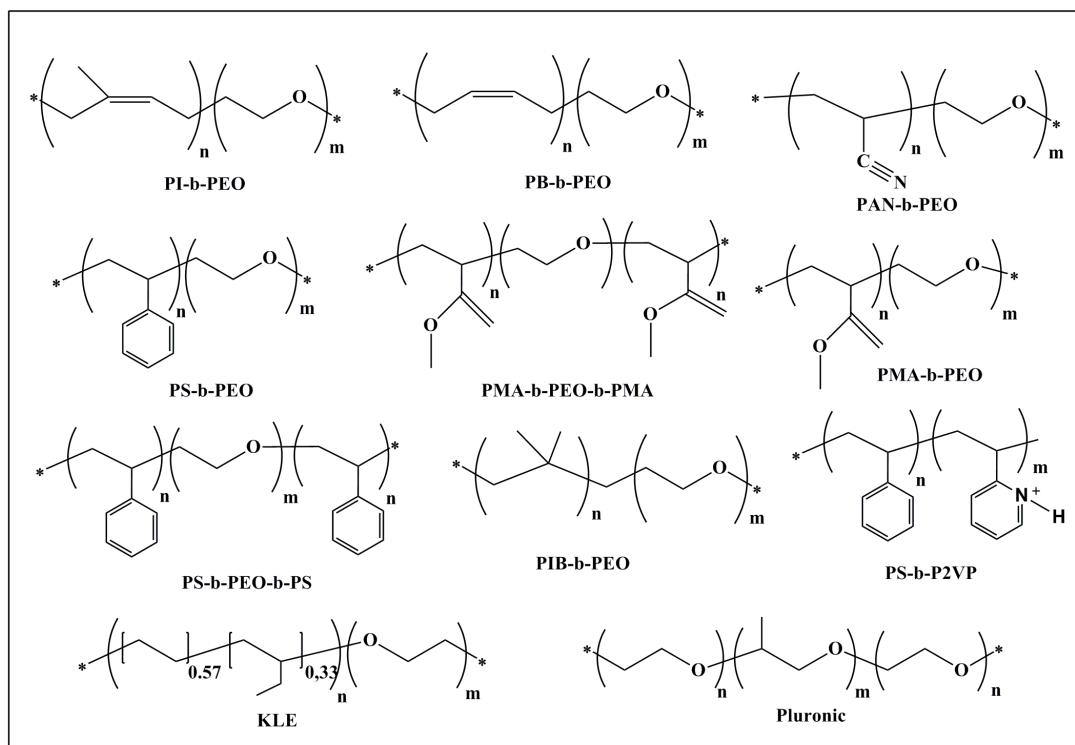


Figure I-16 : Copolymères séquencés utilisés comme agents structurants de la silice.

I.6.2.2 Les copolymères de faibles masses moléculaires

Les Pluronic (PEO-b-PPO-b-PEO), de petits copolymères amphiphiles bon marché vendus par Bayer, ont été largement étudiés dans le domaine des matériaux mésoporeux. Cette section leur est donc consacrée.

En 1998, les Pluronic sont tellement utilisés qu'ils ont donné naissance à une nouvelle famille développée par Stucky et coll.[73] dans le domaine des matériaux mésoporeux SBA (pour « Santa Barbara Acid »). Généralement utilisés en milieu dilué dans l'eau, les Pluronic conduisent à différentes structures et dans certains cas, à des tailles de pores élevées (jusqu'à 30 nm). Ces chercheurs ont notamment mis en évidence, comme le groupe de Mobil, que la succession des mésophases qui composent le matériau final est directement liée au rapport V_H/V_L (H pour hydrophile et L pour lipophile) des Pluronic utilisés. Dans cette section sont présentés uniquement les deux principaux matériaux obtenus avec les Pluronic :

Les SBA-15

Les Pluronic dont les rapports EO/PO sont les plus faibles, tels que le P123 (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) ou le P65 (PEO₂₀-PPO₃₀-PEO₂₀), sont les plus utilisés. Ils favorisent la formation de mésostructures avec des courbures de type hexagonale 2D qui sont nommés SBA-15 [24] (Figure I-17).

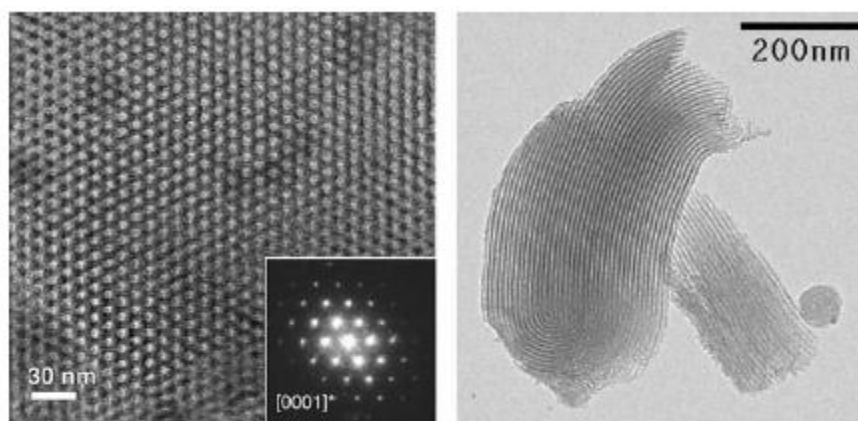


Figure I-17 : Images MET d'un SBA 15 à différents grossissements dont l'une est associée à sa transformée de Fourier.

Les SBA-16.

Les Pluronic avec les plus longues chaînes PEO, et qui présentent des rapports EO/PO élevés tels que le F88 ($\text{PEO}_{100}\text{-PPO}_{39}\text{-PEO}_{100}$), le F68 ($\text{PEO}_{80}\text{-PPO}_{30}\text{-PEO}_{80}$) ou le F127 ($\text{PEO}_{106}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{106}$) conduisent à des matériaux mésoporeux cubiques de type "cage" dont la mésostructure a une courbure élevée [38,74]. Ce matériau est nommé SBA-16 et c'est l'équivalent du MCM-48. La phase cubique est constituée de deux réseaux non-interconnectés, avec des canaux qui sont en 3D et qui présentent une cavité sphérique à leur intersection. Ces dernières années, le développement pour ce type de morphologie avec des réseaux en 3D est en plein essor, car il semblerait qu'une courbure plus élevée des pores permette une agitation plus importante des molécules dans des applications catalytiques et d'adsorption. De plus, un réseau en 3D permet de réduire les problèmes de diffusion [75].

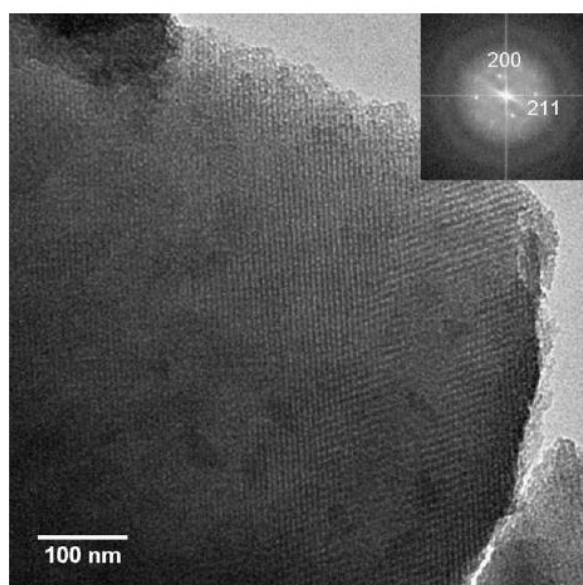


Figure I-18 : Image MET d'un SBA-16.

I.7 Micelles stimulables de copolymères hydrosolubles de type DHBC

Les copolymères séquencés doublement hydrophiles

Ce sont des copolymères dont les séquences liées sont solubles dans l'eau et de natures différentes. Ces séquences peuvent être neutres ou ioniques. En solution aqueuse, les DHBC se comportent comme des unimères classiques en bon solvant, ou des polyélectrolytes. Ils ne présentent pas de propriétés intrinsèques d'amphiphilie. Il n'y a donc pas auto-association spontanée en solution aqueuse pour former des micelles. Les DHBC ne contribuent donc pas à diminuer la tension de surface de la solution, et par définition, ce ne sont donc pas des tensioactifs. Cependant, le grand intérêt des DHBC est qu'il est possible de rendre l'une des séquences insolubles en changeant un paramètre du système aqueux. De cette manière, nous pouvons nous retrouver en présence d'un copolymère possédant une séquence insoluble et une séquence soluble en milieu aqueux. Ce changement de comportement de l'une des séquences vis-à-vis du milieu aqueux peut être induit de deux façons :

- Soit par le changement d'un paramètre physicochimique comme une variation de pH, de température ou de force ionique.
- Soit par complexation : l'interaction avec cet agent complexant rend une des séquences insoluble tandis que l'autre séquence conserve ses propriétés hydrophiles. Cet agent complexant peut être un support solide, une surface chargée ou une molécule de type tensioactif, ion métallique ou polyélectrolyte.

L'avantage de ce type d'insolubilisation dans l'eau est qu'elle est souvent réversible et par application d'un *stimulus*, il est possible de resolubiliser le DHBC, alors que, pour dissocier dans l'eau, un agrégat de copolymères amphiphiles classiques en unimères, la seule solution est la dilution.

Une fois qu'un bloc est rendu insoluble, ces copolymères s'auto-assemblent de façon à minimiser le contact de la séquence insoluble avec le milieu aqueux, l'autre séquence conservant ses propriétés hydrophiles. Il y a alors formation d'objets colloïdaux en milieu aqueux, formés d'un cœur contenant les séquences insolubles, la partie hydrophile assurant la stabilité colloïdale. Les structures des colloïdes sont du même type que celles observées dans le cas de micelles sphériques de tensioactifs classiques. Par analogie, ces assemblages sont aussi appelés "micelles". Il est important de préciser que si la formation de micelles de DHBC en solution aqueuse diluée a été largement décrite jusqu'à présent dans la littérature, avec les revues importantes de Colfen [76] et Cohen Stuart [77], la formation de mésophases de type cristal liquide en solution aqueuse concentrée n'a, quant à elle, encore jamais été rapportée.

Les similitudes entre le comportement en milieu aqueux des DHBC et celui des espèces amphiphiles se limitent donc à la formation de « micelles » en solution.

I.7.1 Micellisation ou insolubilisation d'une séquence des DHBC

Pour entraîner l'insolubilisation d'une des deux séquences, il existe deux voies principales : premièrement les *stimuli* que sont les variations de la température, du pH et dans une moindre mesure de la force ionique, deuxièmement, l'ajout d'un complexant dans le milieu.

I.7.1.1 Insolubilisation d'une séquence par stimulus

I.7.1.1.1. Variation de la température

Lorsqu'une solution d'homopolymère présente une séparation de phase lors d'un changement de température, cela signifie que le polymère possède soit une LCST (Low Critical Solution Temperature), c'est ce qui se passe dans la majeure partie des cas, soit une UCST (Upper Critical Solution Temperature) dans des cas plus rares. Cette transition de phase est marquée par une augmentation de la turbidité de la solution suivie de l'apparition d'un précipité macroscopique. La température de séparation de phase est désignée par un point trouble (Acronyme CP pour Cloud Point). Un homopolymère répondant à un *stimulus* de température est dit thermosensible ou thermoprécipitant.

La plupart des homopolymères possèdent une LCST dans une gamme de température comprise entre 0-100°C. Peu possèdent une UCST et ils sont peu étudiés. Les plus étudiés sont ceux qui présentent une LCST faible, facile à exploiter en solution aqueuse. Ils sont repris sur la Figure I-19. Parmi ceux-là, le plus étudié jusqu'à présent, est le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM). Il représente à lui seul 90% des publications sur les polymères thermosensibles. En effet, il possède une LCST de 32°C, proche de celle du corps humain. Et c'est surtout parce que la LCST n'est que peu affectée par une variation de pH, de concentration et de force ionique, que c'est un bon candidat dans le domaine biomédical. Mais il pourrait bien être détrôné par la famille des poly(méthacrylate d'oligoéthylène glycol) (POEGMA). Lutz et coll.[78-82] ont montré récemment que le P(MEO₂MA-co-OEGMA) avec 5% de OEGMA avait une LCST de 32°C, comme le PNIPAM. En tout point, ce nouveau polymère (effet de la concentration, ajout de NaCl, taille du copolymère) est comparable et même supérieur au PNIPAM. Ce copolymère est un polymère biologique idéal, car il combine les propriétés du PEO (non-toxicité, furtivité) et du PNIPAM (une thermosensibilité indépendante des conditions externes).

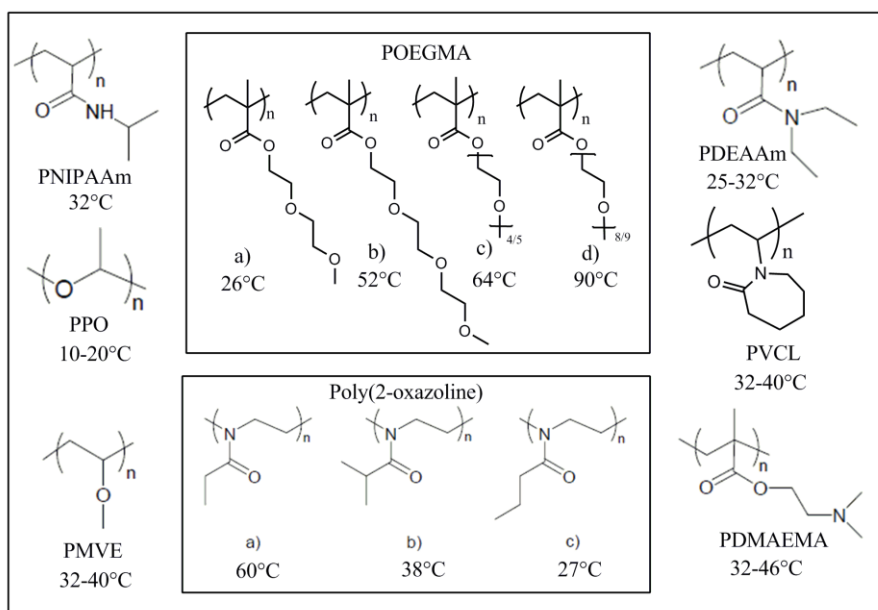


Figure I-19 : Liste non exhaustive d'homopolymères thermosensibles [83-92].

Le phénomène de séparation de phase d'un homopolymère sous l'effet de la température ainsi que le phénomène de dissolution de ce même polymère repose sur les interactions polymère-solvant. C'est bien entendu les liaisons hydrogène, force motrice de la dissolution qui sont à l'origine de la solubilité des polymères. Le mécanisme mis en jeu dans le cas du PNIPAM a été proposé par Sun et coll. [93] en effectuant des analyses IR dans le D₂O pour ne pas avoir de recouvrement des bandes OH de l'eau et du carbonyle du PNIPAM. Ils ont alors pu mettre en évidence le mécanisme qui est donné sur la Figure I-20. Lorsque la température de la solution augmente, il y a un affaiblissement des liaisons hydrogène surtout autour des régions hydrophobes du polymère. Cela entraîne une déshydratation des chaînes du polymère et facilite les interactions attractives hydrophobes polymères, il y a alors précipitation macroscopique. Il faut noter que l'agrégation de chaînes de PNIPAM est réversible. Il est possible de les ressolubiliser en refroidissant la solution : les chaînes de PNIPAM se réhydratent lorsque la température passe en dessous de la LCST.

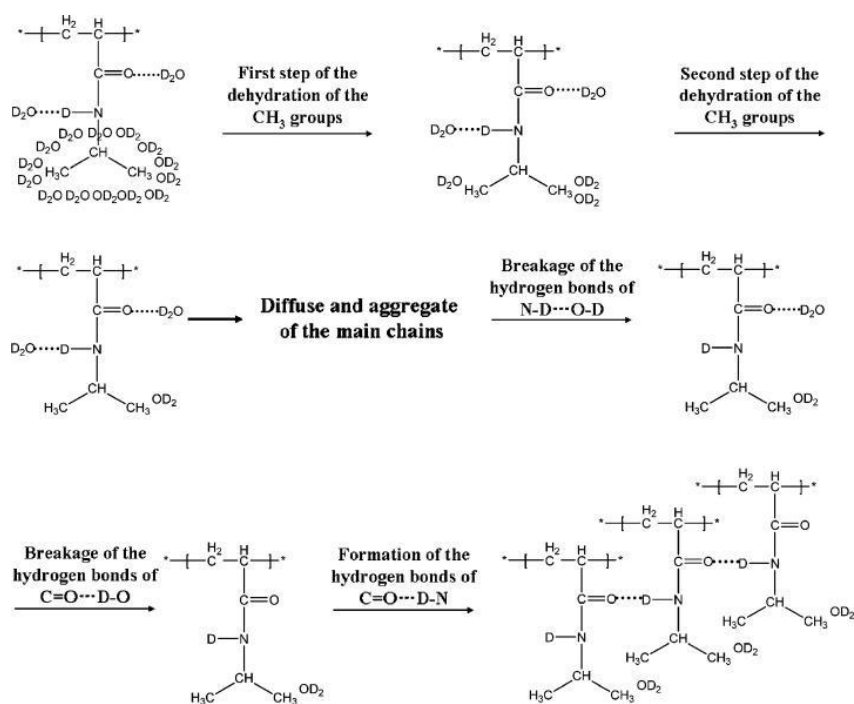


Figure I-20 : Dynamiques des groupes fonctionnels du PNIPAM à 20% wt dans une solution de D_2O durant l'élévation de la température. Le nombre de molécules de D_2O entourant les groupements reste schématique. (Extrait de la publication de Sun et coll.[93]).

D'autres études montrent que le contrôle des masses molaires est un facteur important pour la transition hydrophile/hydrophobe. En effet, il a été montré que des polymères bien définis obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée avec de faibles indices de polydispersités, possèdent des transitions de phases plus étroites que les polymères obtenus par polymérisation radicalaire « conventionnelle ».

Afin d'exploiter ce phénomène de thermosensibilité, le PNIPAM, le PVCL ou encore d'autres, peuvent être liés à un polymère hydrophile stabilisant et ainsi permettre l'obtention de « micelles ». À basse température ($T < LCST$), les chaînes copolymères sont présentes en solution aqueuse sous forme de pelote statistique. En chauffant au-delà de la LCST, le bloc hydrophobe précipite et des « mésoglobules » dits micelles se forment, stabilisées par les unités hydrophiles : leur taille peut varier de 50 à 300 nm en fonction du degré d'hydratation de leur cœur (Figure I-21). Si la température augmente encore, il est possible d'observer un collapse des agrégats formés et donc une diminution de taille des agrégats due à la déshydratation du cœur.

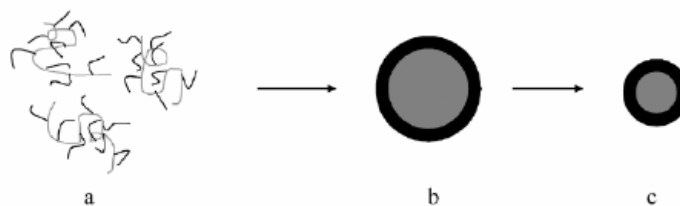


Figure I-21 : Modèle décrivant la formation de mésoglobules dans le cas de copolymères greffés PVCL-g-PEO en chauffant : a) 20°C, b) 45°C, c) 60°C.

Lutz et coll. [81] ont ajusté les propriétés macromolécules, et avec le P(MEO₂MA-co-OEGMA) une LCST égale à celle du PNIPAM est déterminée. Il est donc possible de contrôler la LCST des polymères en jouant sur la balance hydrophile-hydrophobe du polymère par un ajout soit de groupement hydrophile, soit de groupement hydrophobe qui a respectivement l'effet d'augmenter ou d'abaisser la LCST. La nature, ainsi que la localisation du groupement ajouté, ont également une influence sur la variation de la LCST.

I.7.1.1.2. Variation du pH

Le pH est l'autre *stimulus* de choix pour manipuler la conformation des chaînes polymères. Les polymères utilisés présentent alors des groupes fonctionnels latéraux ionisables qui présentent un caractère acido-basique au sens de Brønsted, et répondent à un changement de pH. Lorsqu'ils sont chargés, ils sont appelés polyélectrolytes. De façon analogue, dans le cas des polymères thermosensibles, la transition de phase réversible se produit à une valeur critique du pH. Ainsi, une chaîne polyélectrolyte en milieu aqueux passe d'une conformation étirée, due aux répulsions électrostatiques, à une conformation de pelote statistique plus ou moins compacte lorsque la chaîne est neutre. Lorsque la chaîne polymère n'est pas chargée, le polymère est hydrophobe, c'est une situation analogue à celle d'un polymère neutre.

Les polyacides faibles

Les polyacides subissant une transition ionisation/déionisation pour des pH compris entre 4 et 8 sont utilisés comme polymères sensibles au pH. Ceux portant un groupement carboxylique avec un pK_a de 5-6, sont les acides faibles les plus représentatifs. Ils sont transformés en polyélectrolytes à pH basique avec des répulsions électrostatiques entre les chaînes macromoléculaires et sont neutres à pH acide. Parmi ces polyacides faibles, le poly(acide acrylique) (PAA) et le poly(acide méthacrylique) (PMAA) sont les plus fréquemment employés d'après la littérature. Le PMAA montre une transition de phase plus nette que son homologue PAA. En effet, le groupement méthyle est à l'origine de l'effet hydrophobe. Par conséquent, les chaînes adoptent une conformation plus compacte, à pH acide, que dans le cas du PAA. Plus le polymère est hydrophobe, plus sa conformation en solution est compacte lorsqu'il est neutre. Il est important de savoir que la transition

hydrophile/hydrophobe a lieu exactement au pKa. Cette transition est gouvernée par la balance entre les répulsions électrostatiques et l'effet hydrophobe.

Les polybases faibles

Les polybases faibles sensibles au pH sont typiquement des polyamines. En fonction de leur nature, elles ont des pKa qui sont assez différents, un pKa de 5 pour la poly(2-vinylpyridine) (P2VP) et un pKa de 10 pour une polylysine (PLL). En milieu acide, les groupements acides sont protonés et les polymères sont transformés en polyélectrolytes, qui se repoussent.

Les copolymères séquencés doublement hydrophiles, dont leur propre micellisation est induite par un changement de pH, peuvent se classer en trois catégories (Figure I-22) :

- Ceux composés de polyacides faibles avec un cœur insoluble formé d'une séquence sensible au pH (polyacide) et une couronne neutre ou ionique (Voie A).
- Ceux composés de polybases faibles avec un cœur insoluble formé d'une séquence sensible au pH (polybase) et une couronne neutre ou ionique (Voie B).
- Les zwitterioniques composés d'une séquence polybase et d'une séquence polyacide (Voie C).

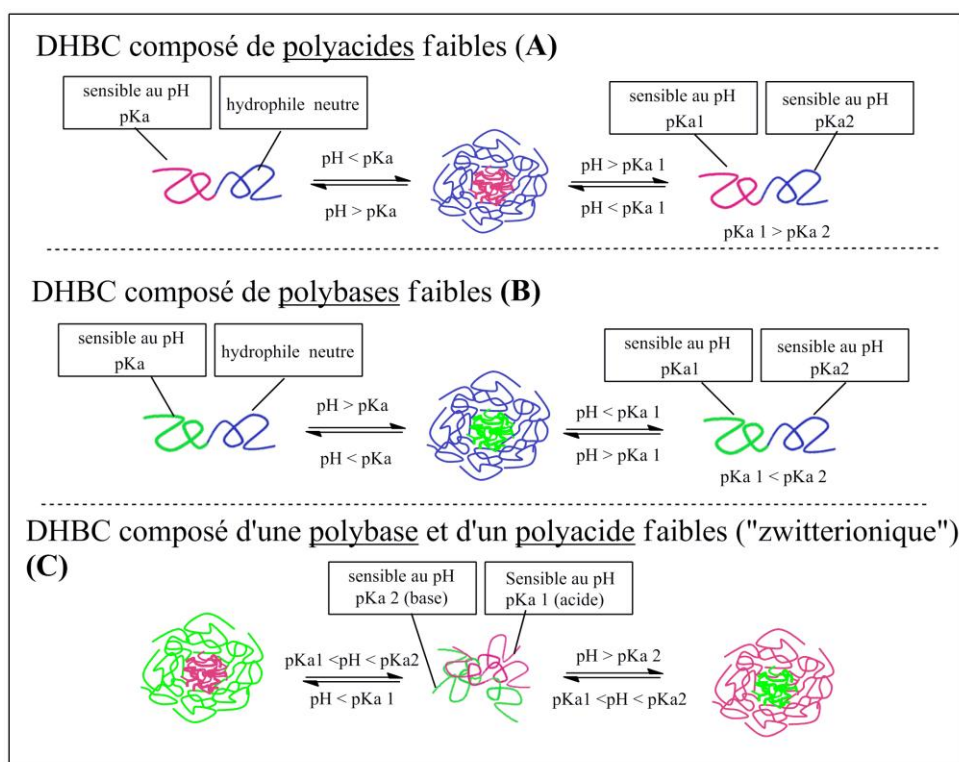


Figure I-22 : Différentes voies d'accès à l'obtention de nano-objets micellaires formés par l'auto-assemblage de DHBC avec une variation de pH.

Pour les trois cas respectifs, un exemple concret est donné ci-après:

Voie A : Le poly(acide méthacrylique)-b-poly(oxyde d'éthylène) PMAA-b-PEO[94]

À un pH supérieur au pKa du PMAA, ce copolymère est bien soluble dans l'eau. Les micelles sont formées à un pH acide, la séquence polyacide faible PMAA y est neutre et hydrophobe alors que le PEO reste hydrophile et joue le rôle de stabilisant. Ce cas est un peu particulier car, en plus des interactions hydrophobes entre les segments PMAA, on observe la formation de complexes intra- et inter-chaînes à travers la formation de liaisons hydrogène, en milieu acide. Ces liaisons se créent entre les fonctions acides carboxyliques des blocs PMAA et les atomes d'oxygène présents le long de la chaîne POE. Ces interactions entraînent alors la formation d'agrégats de taille plus élevée.

Voie B : Le poly(2vinylpyridine)-b-poly(oxyde d'éthylène)[95]

Des micelles sont formées au-dessus de pH 5. La P2VP libère ses protons, devient neutre et donc hydrophobe, mais comme elle est liée au PEO, les domaines hydrophobes sont stabilisés par une couronne hydrophile de PEO.

Voie C : Le poly(2vinyl pyridine)-b-Poly(méthacrylate de 2-(diéthylamino)éthyle) (P2VP-b-PDMAEMA) [96]

C'est un copolymère composé de deux séquences polyamines avec un pKa₁ de 5 pour la P2VP et un pKa₂ de 7 pour le PDMAEMA. À pH acide, les polyamines sont protonées, tout est soluble, et les polyélectrolytes se repoussent mutuellement. Lorsque le pH augmente, la déprotonation de la séquence de P2VP rend cette séquence hydrophobe et conduit à la formation de micelles. La séquence PDMAEMA reste soluble même une fois déprotonée et constitue la couronne stabilisante des micelles. Dans ce cas, les micelles restent encore formées au-delà du deuxième pKa. Pour faire le lien avec la section des thermosensibles, si en milieu basique, la température du milieu micellaire est élevée à 45°C (LCST du PDMAEMA), une précipitation macroscopique du système a lieu, car la couronne de PDMAEMA collapse sur le cœur de P2VP, et plus rien ne peut stabiliser l'ensemble.

I.7.1.2 Insolubilisation d'une séquence par ajout d'agents de complexation : formation de micelles complexes

I.7.1.2.1. Complexation d'un DHBC avec des polyélectrolytes

La formation de liaisons électrostatiques entre polyélectrolytes de charges opposées est l'autre force motrice principale pour l'auto-assemblage de copolymères séquencés en solution. Du point de vue macroscopique, l'aspect du complexe peut se présenter sous diverses formes allant de la dispersion au précipité compact. Le gain entropique dû à la libération des contre-ions initialement confinés par le champ électrique des polyélectrolytes est le moteur intervenant dans la formation du complexe. Parmi toutes les études basées sur

les complexes électrostatiques, le travail décrit dans ce manuscrit utilisera les micelles complexes de polyions (PIC) c'est-à-dire des agrégats formés par la complexation électrostatique de copolymères chargés et stabilisés par une couronne hydrophile neutre (ou chargée). Ces complexes sont également parfois appelés complexes de blocs monomères (BIC), complexes interpolyélectrolytes (IPEC) ou encore micelles à cœur complexe de coacervat (C3M) par le groupe de Cohen Stuart et coll. [77,97-103] très actif dans le domaine.

La Figure I-23 montre les différentes possibilités pour obtenir ces complexes de polyions à partir de copolymères séquencés doublement hydrophiles. La première (voie A) se réfère aux systèmes capables de former des agrégats électrostatiques solubles dans l'eau grâce à la présence des séquences hydrophiles neutres. Ces systèmes nécessitent la stœchiométrie des charges portées par les deux composés différents. L'autre possibilité (voie B) est d'utiliser des « zwitterioniques » asymétriques où l'excès d'une des charges va permettre la stabilisation des objets formés par complexation.

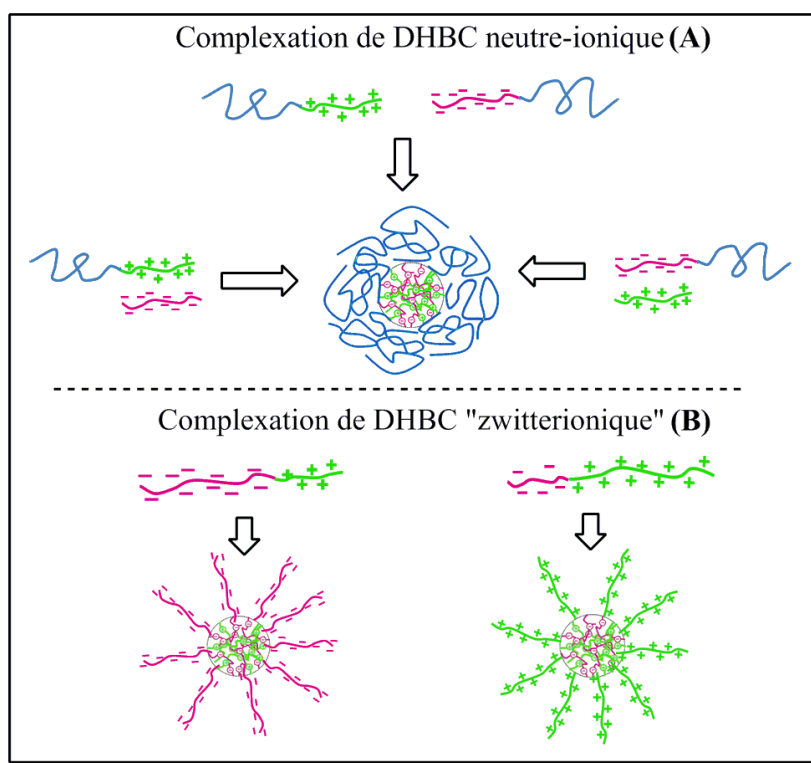


Figure I-23 : Différentes voies d'accès aux agrégats électrostatiques solubles dans l'eau issues de l'auto-assemblage.

Voie A : Le mélange PEO-*b*-PLys/PAsp-*b*-PEO

L'équipe de Kataoka [104-110] s'est beaucoup intéressée à la formation de nanoparticules par complexation électrostatique dont notamment le mélange entre le copolymère neutre-polybase PEO-*b*-PLys et le polymère neutre-polyacide PEO-*b*-PAsp. Pour des degrés de polymérisations similaires, le mélange des copolymères conduit, pour une valeur de pH intermédiaire (7,3), à la formation de micelles électrostatiques dont le cœur est formé par

complexation entre les séquences PAsp chargées négativement et les séquences PLys chargées positivement, les chaînes de PEO formant la couronne stabilisante. En synthétisant des polymères avec des tailles de séquences rigoureusement identiques, les auteurs ont obtenu des vésicules électrostatiques, appelées « PICsomes » par similitude aux vésicules de liposomes.

Voie B : Le PMAA-*b*-PDMAEMA

Il est important que le copolymère soit très asymétrique ($DP_{\text{cationique}} \ll DP_{\text{anionique}}$), pour conduire à des agrégats de type micelles sphériques. Dans ce cas, le cœur des micelles est formé par complexation entre les polycations et une partie des polyanions, l'autre partie formant la couronne hydrophile. Si les deux séquences se rapprochent de la symétrie (même taille et même nombre d'unités monomères chargées), la solution de copolymères précipite de la même façon qu'un polyélectrolyte standard. La formation de nanoparticules à morphologie vésiculaire a été montrée pour le copolymère asymétrique PMAA-*b*-PDMAEMA à pH=7, c'est-à-dire au-delà du PI (~5), les charges négatives portées le long des séquences PMAA sont en excès et une partie seulement va se complexer avec les unités PDMAEMA chargées positivement pour former la membrane hydrophobe des vésicules, l'autre partie permettant la stabilisation de ces agrégats.

1.7.1.2.2. Complexation entre un DHBC et un tensioactif

Un mélange d'homopolyélectrolytes et de tensioactifs ioniques de charges opposées et de longueurs de séquences suffisantes conduit à une séparation de phases : une phase concentrée est constituée des complexes entre homopolyélectrolytes et tensioactifs et une phase diluée contient les contre-ions. La formation de complexes entre les DHBCs neutre-ioniques et les tensioactifs de charge opposée est un processus coopératif lors duquel les têtes ioniques des tensioactifs se lient aux unités chargées des séquences polyions et les chaînes alkyles des tensioactifs se ségrègent en microphases hydrophobes. Deux forces motrices gouvernent l'auto-assemblage : des interactions électrostatiques et des interactions hydrophobes.

En présence d'un DHBC ionique-neutre de charge opposée au tensioactif, une complexation électrostatique se produit et un cœur insoluble formé de polyions contenant les tensioactifs est obtenu. De façon imagée, « des ensembles : micelles dans une micelle » sont formés. Lors de ce processus, la « double association électrostatique/hydrophobe » conduit à la formation d'un cœur des micelles stabilisé de façon stérique par les chaînes neutres des DHBC qui forment la couronne.

1.7.1.2.3. Complexation avec des polycations métalliques

La neutralisation des chaînes polyélectrolytes par des cations multivalents conduit à la formation de complexes insolubles. La présence des chaînes neutres de DHBC stabilise la suspension de nano-aggrégats : des micelles complexes de coordination peuvent ainsi être

obtenues. Le bloc polyélectrolyte du copolymère neutre-anionique poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(méthacrylate de sodium) a ainsi été neutralisé par les cations divalents Ca^{2+} et Ba^{2+} . C.Gérardin et coll. ont aussi étudié la formation de micelles complexes en solution aqueuse entre des copolymères complexant-neutre et des cations métalliques. La formation de complexes entre des DHBC de type poly(acrylate de sodium)-b-poly(hydroxyéthylacrylate), PANA-b-PHEA, poly(acrylate de sodium)-b-polyacrylamide, PANA-b-PAM, et des cations de type Al^{3+} , Cu^{2+} , La^{2+} ou encore Al_{13}^{7+} a été étudiée. Leur utilisation en tant que précurseurs de colloïdes inorganiques (oxydes métalliques...) a été étudiée par C.Gérardin et coll. [111].

I.7.2 Applications des DHBC

Le nombre d'applications des DHBCs et leur intérêt en chimie ont augmenté de façon continue ces dix dernières années. De plus, cette classe de copolymères séquencés peut être modulée aisément en vue des applications désirées. Les applications sont essentiellement dans le domaine médical avec la délivrance de médicaments et la thérapie génique. Les DHBC sont aussi utilisés comme agents de minéralisation, de modificateurs de la croissance des cristaux, de nanoréacteurs induits pour la synthèse de colloïdes métalliques, de membranes de dessalement, plus un grand nombre d'autres applications, et ce, pour trois raisons :

- De nombreux substrats importants comme des cristaux inorganiques, certains médicaments ou biomolécules, des composants du corps humain sont hydrophiles, mais ne sont pas solubles dans l'eau. Ils sont cependant présents en milieu aqueux. Seules des espèces hydrophiles stimulables sont aptes à les formuler et l'avancée la plus significative est la conception des copolymères séquencés doublement hydrophiles, un « tensioactif » idéal pour ce type de substrat hydrophile.
- La société actuelle exige maintenant, plus que jamais, l'utilisation de substances respectueuses de l'environnement. Par conséquent, l'utilisation de l'eau comme solvant dans les procédés techniques, notamment industriels, devient indispensable. Par conséquent, de nouvelles molécules sont requises pour effectuer le même travail que les autres substances en milieu organique.
- La variété du « design » des séquences fonctionnelles des DHBC entraîne qu'ils peuvent être presque adaptés à tout type de substrats. Dans beaucoup de situations, des séquences biocompatibles sont utilisés pour des applications médicales.

I.8 Nouvelle application des DHBC : agent structurant de silice mésoporeuse

Actuellement, comme décrit précédemment, les agents structurants de matériaux siliciques les plus utilisés pour obtenir des matériaux mésoporeux sont des micelles de tensioactifs ioniques, tels que des halogénures d'alkyltriméthylammonium ou de tensioactifs non-ioniques à base d'oligo PEO, ou de copolymères séquencés amphiphiles de faibles masses moléculaires tels que les Pluronic.

Mais aujourd'hui, l'application de ces synthèses à l'échelle industrielle est toujours limitée par des problèmes liés à l'élimination de l'agent structurant. Celle-ci est généralement réalisée par calcination ou par lavage dans des solvants organiques. C'est une étape délicate qui entraîne souvent des modifications de la structure finale du matériau poreux et de la composition chimique à la surface des pores. Les méthodes d'élimination couramment employées présentent d'autres inconvénients importants pour un industriel: un coût élevé, la perte des agents structurants, la consommation élevée d'énergie, l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques polluants et coûteux qu'il est important de remplacer.

Face aux problèmes rencontrés, C. Gérardin et coll., au laboratoire ont alors proposé pour la première fois une stratégie [1,2] originale (Figure I-24) pour préparer des matériaux poreux organisés : une procédure « one pot » dans l'eau, à température ambiante, dans des conditions douces de pH pour nanostructurer le matériau inorganique et créer une porosité par un assemblage micellaire intelligent de copolymères séquencés doublement hydrophiles. La micellisation des DHBC peut, comme nous l'avons vu, être facilement déclenchée dans l'eau par simple changement d'un paramètre physicochimique comme le pH (Figure I-24 : Étape I), ou la température. De plus, cette micellisation peut être réversible et amener au désassemblage de l'agent structurant. Cette réversibilité est alors utilisée pour libérer la porosité par un simple *stimulus* inverse et, par la même occasion, permet de récupérer l'agent structurant (Figure I-24 : Étape III) qui peut à nouveau être utilisé pour un autre cycle de synthèse. Ce procédé propose donc la récupération et le recyclage de l'agent structurant dans l'eau, en utilisant des composants non toxiques comme, par exemple des polysaccharides, ou le PEO.

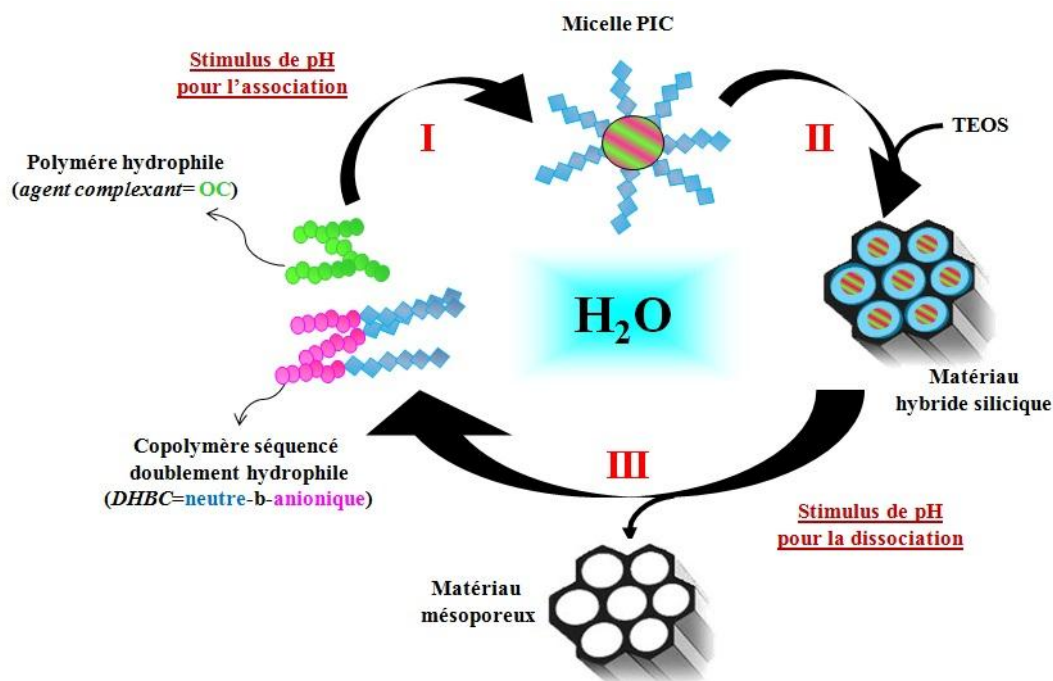


Figure I-24 : Stratégie générale développée aux laboratoires par C.Gérardin et coll, pour obtenir des matériaux mésoporeux de façon écologique pour un système sensible au pH.

Cette stratégie et la faisabilité de ce concept ont été démontrées lors des travaux de thèse de J. Reboul et du postdoctorat de N. Baccile. Une analyse détaillée des derniers résultats obtenus est donnée ci-après, car c'est sur la base de ceux-ci que les travaux de ce manuscrit ont été réalisés.

Des matériaux organisés à l'échelle mésoscopique sont obtenus en utilisant l'assemblage micellaire induit par la complexation d'un DHBC neutre-polyacide faible comme le poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(acide acrylique) (PEO-b-PAA) ou un poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(acide méthacrylique) (PEO-b-PMAA) avec le lactate d'oligochitosane (OC), une polybase faible. La formation d'un complexe électrostatique entre deux polyélectrolytes de charges opposées entraîne la formation de micelles cœur/couronne formées d'un cœur neutre insoluble de complexe de polyions PMAA/OC ou PAA/OC stabilisé par une couronne de PEO hydrophile et neutre. Comme le polyacide et la polybase utilisés sont sensibles au pH, le processus d'assemblage/dissociation des micelles PIC est dicté par le pH.

La formation de ces objets micellaires en fonction du pH a été suivie en diffusion dynamique de la lumière (DDL). La mesure de l'intensité diffusée par le système DHBC/OC indique la formation d'agrégats à un pH compris entre 4,5 et 7. La Figure I-25 montre la courbe de l'intensité I en fonction du pH pour le système PEO-b-PAA/OC avec un rapport stœchiométrique entre les fonctions acides et basiques ($R=AA/N=1$). Les micelles ont un diamètre hydrodynamique égal à 25 nm dans le cas du système PEO(113)-b-PAA(33)/OC où $M_{OC} < 5000$. Une augmentation du pH au-delà de 7,5 (en ajoutant une solution de NaOH)

amène à une baisse importante de l'intensité, ce qui révèle la dissociation des micelles, c'est due à la neutralisation de la polyamine. Le complexe électrostatique est dissocié aussi à $\text{pH} < 5$.

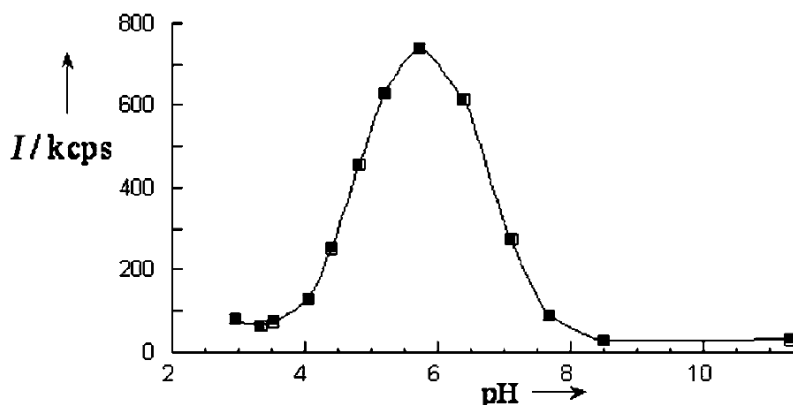


Figure I-25 : Courbe d'intensité diffusée en fonction du pH, obtenue en DDL pour le système PEO-b-PAA/OC.

La synthèse des matériaux s'effectue de la sorte : premièrement, le DHBC et la polyamine sont dissous en solution aqueuse, ensuite, le TEOS est ajouté, et le pH est abaissé à pH 2. L'hydrolyse du TEOS est complète après 15 min à ce pH. Le matériau hybride est ensuite synthétisé à température ambiante en augmentant le pH du mélange réactionnel jusqu'à une valeur comprise entre 4,5 et 6 (en ajoutant une solution de NaOH). Après 24 h, un précipité est récupéré ; soit il est filtré et lavé de façon *ex-situ* dans de l'eau durant 48 h à 25°C et à pH 8 (pH auquel les micelles sont dissociées), soit il est laissé dans le milieu de synthèse, le pH est simplement élevé à 8 pour désassembler et extraire l'agent structurant. Le solide est ensuite récupéré et séché à 60°C pendant la nuit. Dans les deux cas, le filtrat qui contient le polymère extrait est réutilisé pour effectuer une nouvelle synthèse dans les mêmes conditions.

Pour obtenir ces matériaux, le pH est très important, dans un premier temps une hydrolyse des précurseurs de silice est effectuée en présence des copolymères à pH 2. Si on se réfère à la Figure I-7 montrant les cinétiques d'hydrolyse et de condensation, à ce pH la vitesse d'hydrolyse est maximale et la vitesse de condensation minimale. De plus, à ce pH, les silanols issus de l'hydrolyse du TEOS peuvent interagir par liaison hydrogène avec les séquences neutres de PEO. La deuxième étape d'élévation du pH au pH de synthèse compris entre 4,5 et 6 est très importante, car l'auto-assemblage micellaire se produit et simultanément le pH induit la condensation des espèces inorganiques. Nous avons alors un mécanisme de type coopératif d'assemblage entre polymères et espèces inorganique.

Les images MET avec leurs transformées de Fourier associées (Figure I-26) montrent les matériaux hybrides obtenus par cette méthode. Ils sont organisés à l'échelle mésoscopique. Les mésostructures obtenues peuvent être hexagonales à deux dimensions ou lamellaires. Dans le cas du système PEO-b-PMAA/OC (pH=4,5) (Figure I-26 A), des micelles cylindriques sont arrangées de façon hexagonale. Quand la synthèse est effectuée à un pH de

6,5 (Figure I-26 C), les agrégats de micelles adoptent une morphologie lamellaire. Et quand la synthèse est effectuée à pH 5,5 avec le PEO-b-PAA/OC (Figure I-26 B), une organisation hexagonale en 2D est également obtenue. Ces résultats montrent que les micelles PIC (« Polyion complex ») sont de bons candidats pour obtenir des matériaux organisés à l'échelle mésoscopique.

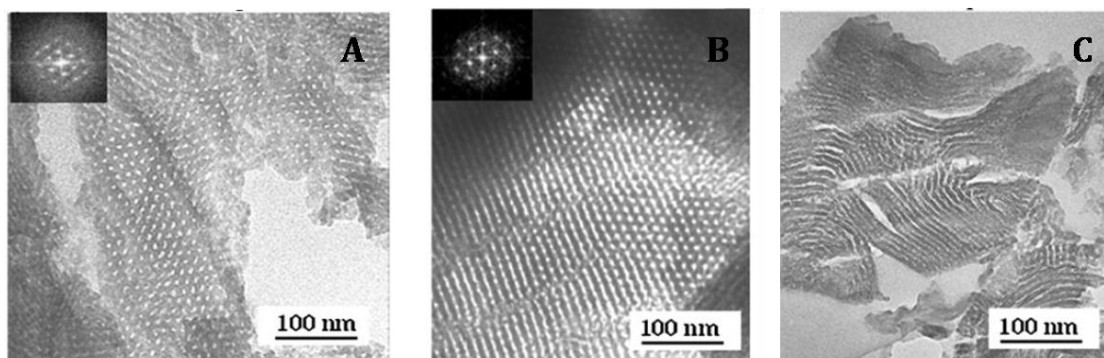


Figure I-26 : Images MET des silices mésoporeuses obtenues A) PEO-b-PMAA/OC pH=4,5 , B) PEO-b-PAA/OC pH=5,5 et C) PEO-b-PMAA/OC pH=6,5. Les transformées de Fourier associées montrent des organisations hexagonales.

Un constat important peut donc être effectué. Bien que le comportement des micelles complexe DHBC-polyamine ait été largement étudié en solution aqueuse, à des valeurs de pH différentes, à des forces ioniques différentes et en l'absence de précurseurs de silice uniquement des micelles PIC sphériques avaient été détectées et rapportées dans la littérature. Les résultats de l'équipe de C. Gérardin démontre qu'il est possible d'obtenir des morphologies différentes pour les micelles PIC en présence de silice. À notre connaissance, des cylindres bien définis et des lamelles n'avaient jamais été observés pour ce type de micelles.

L'étape de lavage du matériau hybride *ex-situ* en solution aqueuse à pH 8 est efficace pour libérer la porosité comme le montre l'isotherme d'adsorption/désorption sur la Figure I-27. L'analyse des courbes de volumétrie à l'azote à 77K du matériau lavé montre une hystérésis dans une gamme de $0,6 < P/P_0 < 0,9$, comme attendu pour un matériau mésoporeux et la surface BET calculée est de 250 m²/g. La distribution de tailles (déterminée sur la courbe isotherme de désorption) est centrée sur 8,5 nm. L'efficacité du lavage de l'agent structurant organique a été quantifiée par analyse thermogravimétrique. À pH 8, 62% de la matière organique est récupérée dans le cas de PEO-b-PAA/OCL. Lorsque les tailles des séquences polymères sont modulées, les volumes adsorbés varient dans une gamme de 0,3 à 0,6 mL/g et les surfaces BET varient entre 110 et 740 m²/g.

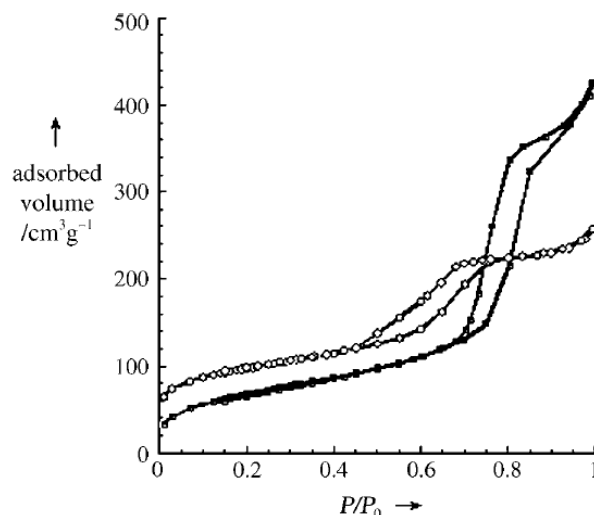


Figure I-27 : Résultats obtenus en volumétrie à azote pour le matériau lavé (noir) et calciné (blanc).

Pour aller au bout de la stratégie, le recyclage des polymères a été effectué. Deux essais de recyclage des polymères récupérés dans les eaux de lavage ont été réalisés. Le premier après un lavage *ex-situ* et le second après un lavage *in situ*. Des matériaux hybrides présentant une mésosstructure plutôt de type vermiculaire ont été obtenus (Figure I-28). Avec ces systèmes, la méconnaissance des quantités exactes de copolymères extraites en fin de lavage au moment de réaliser les recyclages est à l'origine de la moins bonne organisation des structures recueillies dans le 2^e cycle de synthèse. En effet, le rapport molaire TEOS/copolymères, qui est un paramètre de synthèse important, n'a pu être ajusté lors de l'ajout de TEOS dans les eaux de lavage.

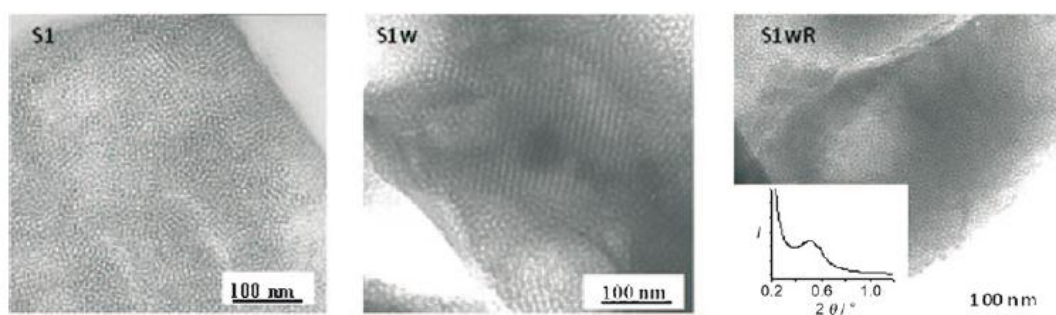


Figure I-28 : Images MET de matériaux obtenus avec le PEO-b-PMAA/OCL, pH=4,5. S1 pour le matériau hybride, S1w pour le matériau lavé et S1wR pour le matériau obtenu par recyclage du copolymère.

L'équipe s'est également intéressée à l'adaptation de la synthèse en deux étapes aux systèmes de copolymères thermosensibles tels que le PEO-b-PNIPAM (travaux non publiés). Il s'est avéré que les micelles sensibles à la température peuvent également former des matériaux mésosstructurés très bien organisés (Figure I-29). À la différence de la structuration par les micelles complexes (mécanisme CSA), les micelles sensibles à la température ne se

forment pas en même temps que la phase inorganique, mais avant. Dans les études réalisées par J.Reboul, l'ajout du TEOS dans la solution aqueuse est réalisé alors que la température du milieu est déjà ajustée à une valeur supérieure ($T = 40^{\circ}\text{C}$) à celle de la LCST du bloc PNiPAM des copolymères ($\text{LCST} \sim 32^{\circ}\text{C}$) (Mécanisme LCT). L'élévation du pH entraîne la condensation des espèces siliciques hydrolysées lors de la première étape en présence des micelles. Des mésostructures ont été obtenues à $\text{pH} = 6$, mais les meilleures organisations sont obtenues aux valeurs de pH plus faibles, là où les interactions par liaisons hydrogène sont les plus fortes.

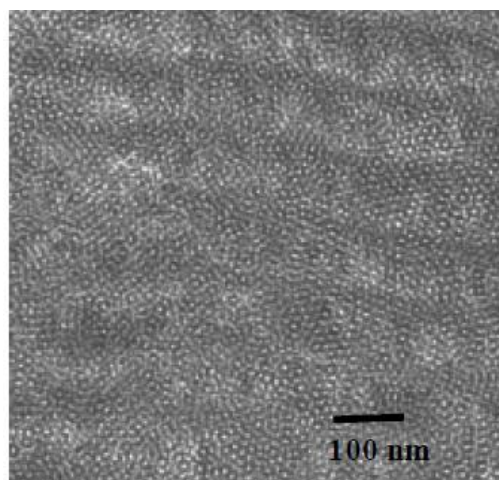


Figure I-29 : Image MET du matériau hybride obtenu avec le PEO-*b*-PNiPAM à $\text{pH}=3$.

I.9 Conclusion

La synthèse des matériaux mésoporeux organisés a connu un essor extraordinaire depuis leur découverte officielle en 1992. Par son approche « bottom-up », elle a permis d'exploiter la richesse de la chimie en solution des espèces organiques lyotropes comme les tensioactifs ou les copolymères séquencés amphiphiles pour obtenir des matériaux organisés rigides macroscopiques. La structure de la porosité finale peut être finement contrôlée en jouant sur différents facteurs expérimentaux : le pH du milieu, la concentration en tensioactif, le rapport tensioactif/précurseur, le rapport hydrophile/hydrophobe de l'agent structurant, la température, la concentration en électrolyte (sels inorganiques), l'ajout d'agents organiques modifiant les volumes des parties hydrophobes ou hydrophiles des micelles.

Nous avons vu également que les copolymères à blocs doubles hydrophiles (DHBC) étaient des copolymères possédant deux blocs hydrophiles de nature différente dont un des blocs peut être rendu insoluble par l'application d'un stimulus physico-chimique. Ce *stimulus* peut être soit la variation d'un paramètre physico-chimique du milieu (le pH, la température), soit l'interaction avec un agent complexant lorsque le bloc du DHBC est ionisable (l'agent complexant peut être un polyélectrolyte de charge opposée, des tensioactifs ioniques, des molécules bioactives ioniques ou encore des polyions métalliques). L'insolubilisation d'un des

deux blocs des DHBCs conduit à la formation de micelles de structure cœur-couronne dont le cœur est composé des blocs insolubles et la couronne des blocs hydrophiles neutres.

Les assemblages de DHBC (sensibles au pH ou la température) permettent de préparer des matériaux hybrides silice-DHBC mésostructuré avec des mésophases variées : hexagonales, lamellaires, vermiculaires. Et les matériaux qui en résultent sont bien organisés et ont des distributions de tailles de pores étroites. Des premiers résultats de lavage dans des conditions douces de pH et de température ont montrés qu'il était possible d'extraire une grande partie de la matière organique. Enfin, les premiers tests de recyclages des polymères extraits sont encourageants.

L'obtention des matériaux mésoporeux avec des DHBC nécessite donc trois compétences essentielles :

- une bonne connaissance en physico-chimie des processus d'auto-assemblage d'entités organiques susceptibles de s'associer.
- Une bonne maîtrise du procédé sol/gel, principalement avec la silice, mais qui peut être étendues à l'oxyde de titane, de zirconium, d'aluminium,...
- enfin, une compétence indispensable pour le futur développement, très prometteur de ce nouveau type de matériaux mésoporeux, est une maîtrise des techniques de polymérisation contrôlée de façon à synthétiser les polymères désirés, et notamment les DHBC.

Chapitre II : Synthèse des copolymères biséquencés doublement hydrophiles

II.1 Introduction

Afin de structurer la silice, il a été vu dans le chapitre I d'état de l'art que l'utilisation de copolymères séquencés est une approche prometteuse pour structurer des matériaux. L'objectif est d'utiliser des copolymères biséquencés doublement hydrophiles contenant une séquence sensible au pH pour réaliser la structuration des matériaux inorganiques. Ce chapitre est donc consacré à l'exposé du choix des copolymères pour la suite du travail et à leur synthèse. La nature de la séquence neutre d'une part, et de la séquence ionisable, d'autre part, à été variée.

Parmi les polymères hydrosolubles à tout pH, le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) ou poly(éthylène glycol) est de loin le polymère le plus employé, notamment dans le domaine médical grâce à ses propriétés uniques de biocompatibilité et de répulsion de protéines [112-117]. Il s'est aussi avéré être un bon candidat pour induire une interaction favorable avec les précurseurs de silice et mener à une structuration contrôlée de silices mésoporeuses [26,38,118,119]. Cette séquence hydrophile a donc été sélectionnée en priorité dans ce travail. Aussi, afin d'étudier l'effet de l'architecture de ce polyéther sans en modifier trop fortement les interactions avec les précurseurs de silice, il a été envisagé de préparer aussi des copolymères avec une séquence de PEO de structure peigne.

De plus, une séquence linéaire neutre et hydrosoluble à tout pH, différente du PEO a aussi été étudiée, à savoir l'alcool polyvinylique (PVOH). Des copolymères ayant une séquence PVOH et une séquence polyacide faible ont donc été préparés. La présence de fonctions alcool plutôt qu'éther le long du squelette carboné est susceptible de modifier les interactions notamment avec les précurseurs de silice et de donner lieu à une structuration différente ce qui sera l'objet du chapitre V.

Donc concernant les séquences neutres hydrosolubles, les trois suivantes ont été considérées : le PEO (poly(oxyde d'éthylène)), le PAPEO (poly(acrylate methoxy poly(oxyde d'éthylène))) et le PVOH poly(alcool de vinyle).

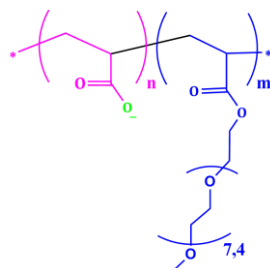
Concernant la seconde séquence des copolymères biséquencés doublement hydrophiles, celle-ci doit être sensible à une variation de pH pour permettre l'assemblage et la dissociation contrôlés de l'agent structurant de silice. Ce caractère réversible de la micellisation des DHBC en milieu aqueux (abordé au chapitre I) dans des conditions de pH et de température douces est d'un grand intérêt en ce qui concerne l'extraction dans l'eau de l'agent structurant de la matrice inorganique et leur réutilisation dans de nouveaux cycles de structuration. Il

s'agira d'une séquence polyelectrolyte pouvant se charger et se décharger dans des conditions de pH proches de la neutralité. Deux polybases linéaires de natures différentes ont été sélectionnées et couplées au PEO linéaire afin d'étudier l'influence de cette séquence polyelectrolyte sur les matériaux mésostructurés formés : la poly(2-vinyl pyridine) (P2VP) et le poly(éthyle méthacrylate de diméthylamine) (PDMAEMA).

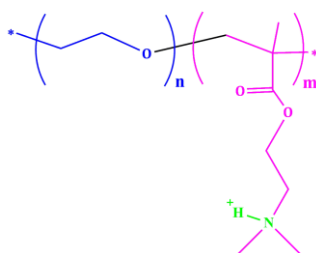
D'autre part, un polyacide, le poly(acide acrylique) (PAA) déjà décrit dans la littérature comme bon candidat [1,120] a, par ailleurs, été couplé soit à une séquence de PEO, soit à une séquence de PAPEO, soit à une séquence de PVOH.

Les structures des quatre copolymères sélectionnés pour la suite du travail sur la base de ces critères sont illustrée ci-dessous avec la séquence neutre en bleu, la séquence sensible au pH en rose et la fonction sensible au pH en vert.

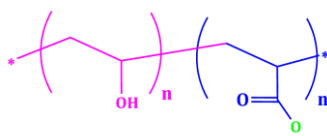
- Le poly(acide acrylique)-b-poly(acrylate methoxy poly(oxyde d'éthylène))
ou PAA-b-PAPEO :



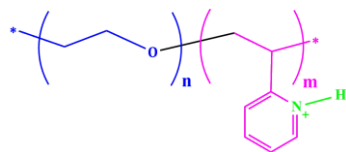
- Le poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(méthacrylate de 2-(diméthylamine)éthyle)
ou PEO-b-PDMAEMA :



- Le poly(alcool de vinyle)-b-poly(acide acrylique)
ou PVOH -b-PAA :



- Le poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(2-vinylpyridine)
ou PEO-b-P2VP :



Cette sélection effectuée, il a fallu s'attacher à la synthèse de ces copolymères biséquencés. Bien que la synthèse de ces copolymères soit déjà décrite dans la littérature scientifique, ceux-ci sont peu disponibles commercialement. De plus, afin de « tailler sur mesure » ces copolymères, c'est-à-dire d'en maîtriser la longueur des séquences et la nature des extrémités de chaîne, tous ces copolymères ont été préparés au laboratoire.

L'obtention de ces copolymères s'appuie sur les progrès récents en synthèse macromoléculaire. Les méthodes de polymérisation anionique vivante combinées à celles de polymérisation radicalaire contrôlée rendent aujourd'hui accessibles des architectures diverses d'une très large gamme de monomères vinyliques et cycliques, parmi lesquels quatre ont été sélectionnés pour les copolymères visés. Les paragraphes suivants vont décrire plus en détails les stratégies et résultats de synthèses des macromolécules préparées dans ce travail.

II.2 Synthèse des copolymères séquencés PEO-b-P2VP

II.2.1 La polymérisation anionique vivante

La notion de polymérisation « vivante » a été introduite par Michael Szwarc lors de la mise au point de la polymérisation anionique en 1956 [121]. Il l'a définie comme « une polymérisation au cours de laquelle, à tout instant, toutes les molécules de polymères sont porteuses d'un centre actif ». Son travail a permis la synthèse de nouveaux polymères bien définis et a ouvert des nouvelles voies de synthèse de copolymères à architectures originales [122] (Figure II-1), et en particulier les copolymères séquencés intéressants pour ce travail.

La base de l'obtention de polymères bien définis par M. Szwarc est l'élimination des réactions de terminaison et de transfert pour les polymérisations en chaînes. Ceci vient de la nature même des centres actifs utilisés : des anions, qui se repoussent empêchant les réactions de terminaison. De plus, les autres processus de rupture de chaînes sont évités en utilisant des vides poussés pour minimiser les traces d'eau (<1 ppm) et d'air qui pourraient tuer les anions des chaînes en croissance. Par ailleurs, la polymérisation anionique demande d'une part un amorçage très rapide et d'autre part la propagation doit être relativement lente pour contrôler les distributions de longueur de chaînes. L'amorçage est obtenu en utilisant des amorceurs lithiens très réactifs dans des solvants apolaires. La propagation lente est obtenue grâce à la

formation de paires d'ions aux bouts des chaînes actives qui, en première approche, peuvent être considérées comme des espèces « dormantes » car elles ont une réactivité de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des ions libres [123]. Les processus d'échanges d'ions entre espèces actives et dormantes sont très rapides par rapport à la propagation pour assurer le contrôle de la polymérisation.

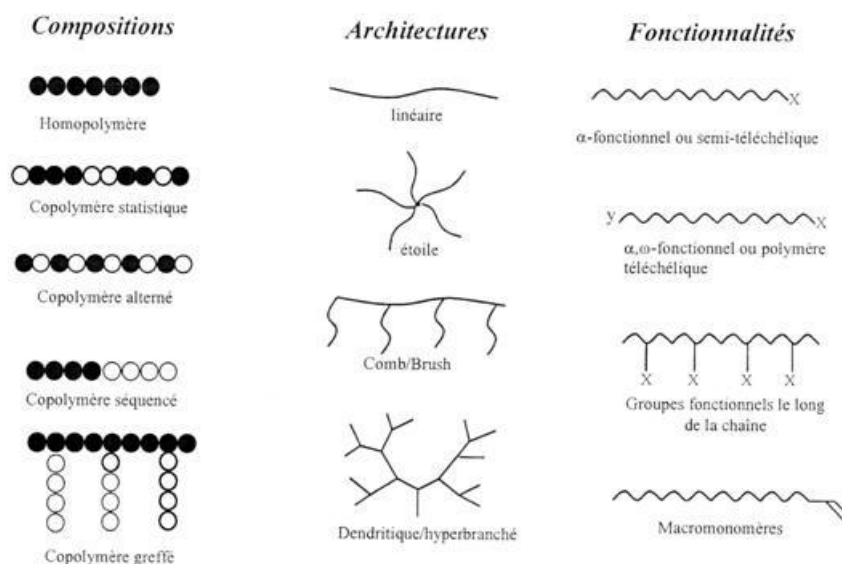


Figure II-1 : Diversité de compositions, d'architectures et de fonctionnalités des copolymères.

En polymérisation vivante, étant donné qu'aucune réaction de terminaison n'a lieu, toute chaîne amorcée va proliférer jusqu'à la consommation totale du monomère. De cette manière, la masse moléculaire du polymère (M_n) sera déterminée par le rapport molaire monomère sur amorceur corrigé par la conversion en monomère. La formule qui suit est donc applicable pour prédire les masses moléculaires théoriques des polymères obtenus dans des conditions vivantes de polymérisation.

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[A]_0} \cdot \text{conv} \cdot MM_{\text{monomère}}$$

$$M_{n,th} = \frac{m_M}{n_A} \cdot \text{conv}$$

$[M]_0$ et $[A]_0$ sont les concentrations molaires initiales en monomère et en amorceur. MM est la masse moléculaire du monomère, m_M est la masse en monomère introduite et n_A le nombre de mole d'amorceur.

La polymérisation anionique peut s'effectuer dans des conditions vivantes pour une gamme assez restreinte de monomères mais s'applique parfaitement à l'homopolymérisation

de l'oxyde d'éthylène (EO) [124], de la 2-vinylpyridine (2VP) [125,126] ainsi qu'à leur copolymérisation séquencée [127-129] .

En suivant la méthode de K. Van Butsele et coll. [129], le copolymère biséquencé peut être obtenu en deux étapes par polymérisation anionique successive de monomères rigoureusement purifiés sous une atmosphère d'argon dans du THF sec. La 2VP est d'abord polymérisée dans le THF à -78°C avec du *tert*-BuLi comme initiateur [125,126]. Du LiCl est ajouté au milieu pour diminuer la réactivité des espèces actives et diminuer les réactions non désirables sur le cycle pyridinique. Les chaînes vivantes de P2VP⁻Li⁺ sont fonctionnalisées en bout de chaîne par un hydroxyde avec addition d'oxyde d'éthylène pur à 25°C [130,131]. Un large excès d'EO peut être utilisé pour fonctionnaliser le bout de chaîne quantitativement car l'EO ne polymérise pas en raison de la faible réactivité des alcoxydes de lithium [132]. L'alcoxyde est converti en OH terminal avec un mélange alcoolique acide HCl/méthanol/isopropanol. La P2VP-OH obtenue est ensuite convertie à nouveau en alkoxyde par réaction avec le naphthalène de potassium. Le polymère peut alors être utilisé comme macro-amorceur de la polymérisation de l'EO dans le THF à 50°C [133]. La polymérisation est stoppée par addition de méthanol et le copolymère est récupéré par précipitation dans l'hexane.

Selon la méthode de J-F. Gohy et coll. [127] pour la synthèse du PEO-b-P2VP, le diphenyl-méthylpotassium (DMP) est utilisé pour amorcer la polymérisation de la 2VP à -78°C. Après trente minutes, de l'EO est ajouté et la température est augmentée à 35°C durant 24 h. La polymérisation est stoppée et récupérée de la même façon que précédemment.

Récemment, le CERM a aussi développé de nouveaux polymères en étoile ABC amphiphiles et sensibles au pH. Ces copolymères combinent le poly (oxyde d'éthylène) (PEO), la poly (2-vinylpyridine) (P2VP) et la poly(ε-caprolactone) (PCL)[129,134]. Pour ce faire, un macroanion P2VP⁻Li⁺ obtenu par polymérisation anionique vivante est ajouté en fin de polymérisation à un PEO coiffé d'une fonction époxyde terminale. Le copolymère biséquencé résultant PEO(OH)-b-P2VP, contient un groupement hydroxyle au point de jonction des deux séquences. Cette fonction peut dès lors servir d'amorceur en présence du catalyseur adéquat pour la polymérisation par ouverture de l'ε-caprolactone constituant la troisième branche de l'étoile PEO-P2VP-PCL « Miktoarm ». Ce terpolymère est exploité en délivrance de médicaments en jouant sur la dégradabilité de la PCL et la sensibilité au pH de la P2VP.

Cette méthode étant bien maîtrisée au laboratoire elle sera utilisée pour obtenir le copolymère biséquencé PEO-b-P2VP. Celui-ci portera donc un groupement hydroxyle à la jonction des deux séquences.

II.2.2 Synthèse des copolymères : méthode et résultats

La première étape de synthèse du copolymère PEO(OH)-P2VP consiste à fonctionnaliser les chaînes de PEO monométhoxy par un groupement époxyde en position oméga (Figure II-2). Le groupement hydroxyle terminal d'un PEO commercialement disponible a été transformé en alcoolate de sodium par réaction avec de l'hydruure de sodium. L'alcoolate réagit ensuite avec de l'épichlorhydrine[135] pour introduire la fonction époxyde. Afin de déplacer l'équilibre de réaction vers les produits, le toluène est utilisé comme solvant, plutôt que le THF, afin de précipiter le chlorure de sodium formé comme produit secondaire.

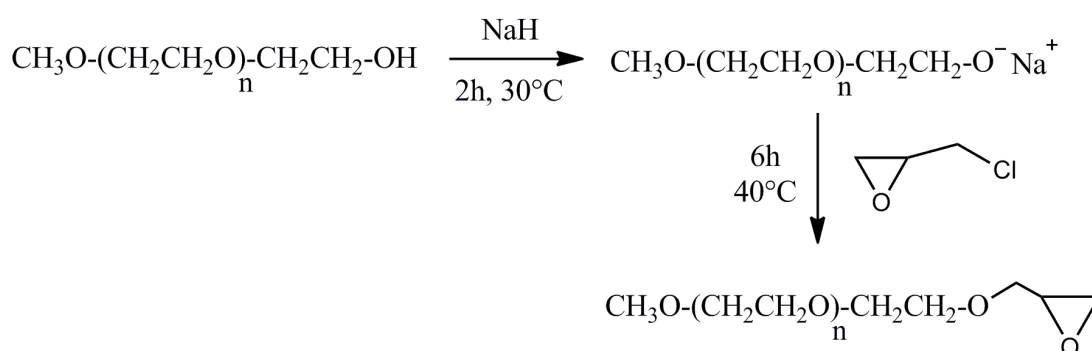


Figure II-2 : Fonctionnalisation de PEO-OH en un PEO-époxyde en deux étapes.

Deux PEO de masse molaire différente ($M_n=2000\text{ g/mol}$ et 5000 g/mol) ont été fonctionnalisés ainsi. La Figure II-3 montre le spectre RMN ^1H pour le PEO de plus faible masse molaire après « époxydation » et purification. Les signaux à 3,15 (Hc), 2,78 (Hd) et 2,59 (He) ppm sont assignés aux protons du groupement époxyde terminal. Le signal à 3,62 (Hb) ppm est caractéristique des protons méthylène de l'oxyde d'éthylène et le pic à 3,36 (Ha) ppm est typique du groupement méthyle en α du PEO. Le rendement a pu être estimé à partir des intensités relatives des pics Hc et Ha. Ce rapport 1/3 démontre que la conversion du groupement hydroxyle terminal en époxyde est totale.

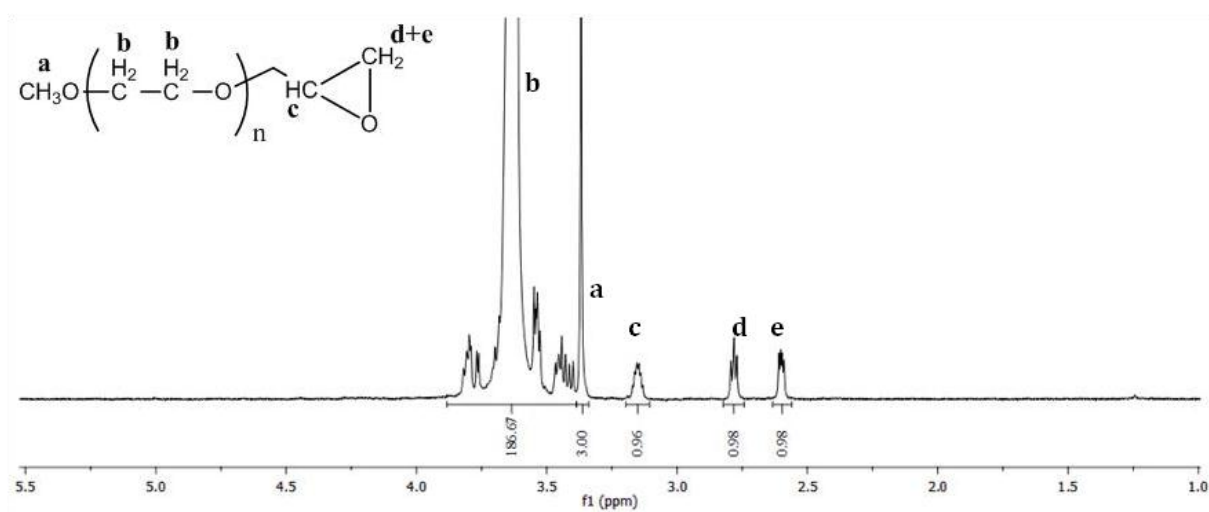


Figure II-3 : Spectre RMN ^1H (400 MHz) du PEO₂₀₀₀-époxyde.

En parallèle, la synthèse de la chaîne vivante de poly(2-vinylpyridine) s'est effectuée de la façon suivante (Figure II-4): la 2-vinylpyridine est polymérisée par voie anionique dans le THF à -78°C avec du *tert*-butyllithium comme amorceur en présence de LiCl et de DPE (1,1-diphényléthylène). Le LiCl est présent pour diminuer la réactivité des centres actifs et réduire ainsi les réactions non désirables sur le cycle de pyridine. Le DPE est ajouté avant le monomère et l'amorceur avec quelques gouttes de *tert*-butyllithium car une couleur rouge de la solution, caractéristique du 1,1-diphénylhexyllithium garantit l'absence d'impuretés électrophiles. Dans ces conditions, la polymérisation donne les masses molaires attendues dictées par le rapport monomère sur amorceur avec des polydispersités inférieures à 1,1.



Figure II-4 : Synthèse de P2VP avec le *t*-BuLi comme amorceur.

Enfin, le copolymère biséquencé PEO-b-P2VP est obtenu en tuant les chaînes vivantes de P2VP-Li⁺ sur le PEO fonctionnalisé par l'époxyde (Figure II-5). Cette réaction de couplage des deux chaînes polymères préformées est réalisée proche de la stœchiométrie avec un léger excès de l'espèce qui possède le Mn le plus faible. Ainsi, une fois le couplage réalisé, les chaînes en excès des petites tailles sont éliminées aisément par dialyse à travers une membrane de porosité adaptée, c'est à dire supérieure à la taille de l'homopolymère en excès mais inférieure à celle du copolymère biséquencé obtenu.

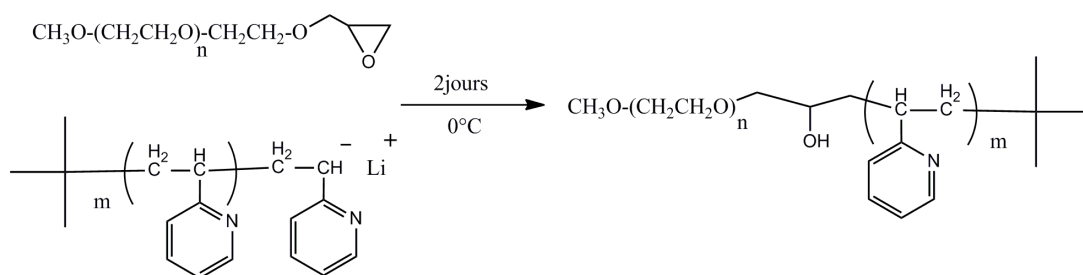


Figure II-5 : Couplage du PEO-époxyde avec la P2VP-Li⁺.

Une fois les copolymères ainsi purifiés, une analyse RMN ^1H permet de déterminer la masse moléculaire de la séquence de P2VP en comparant les protons H(e) du cycle P2VP et H(a) ou H(b) du PEO de masse moléculaire connue. Ceci est illustré pour le couplage d'un PEO de masse molaire 2000g/mol, avec une séquence de P2VP de 5700 g/mol (Figure II-6).

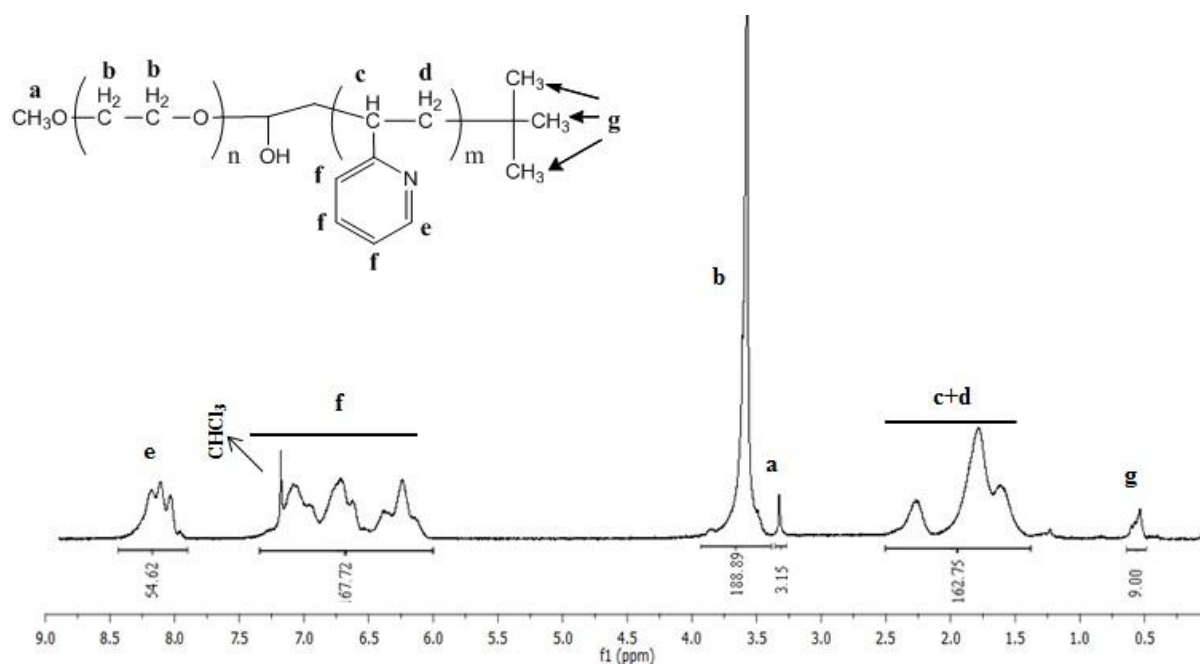


Figure II-6 : Spectre RMN ^1H (250MHz) du copolymère PEO2000-b-P2VP5700 dans le CDCl_3 .

La superposition des trois chromatogrammes d'exclusion stérique (SEC) enregistrés dans le DMF pour le PEO, la P2VP et le résultat du couplage (Figure II-7) met clairement en évidence la formation du copolymère biséquencé par un déplacement important du pic d'élution du copolymère par rapport à celui des homopolymères dont il est issu. Cependant, une quantité très faible de PEO mis en excès et qui n'a pas été bien éliminée par dialyse produit un faible élargissement (pic dissymétrique) du pic d'élution vers les plus faibles masses moléculaires.

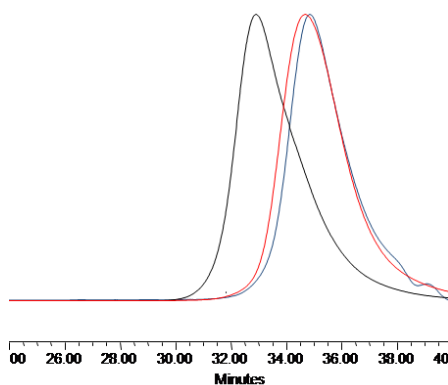


Figure II-7 : Superposition des chromatogrammes du PEO₂₀₀₀(en bleu), de la P2VP₅₇₀₀(en rouge) et du copolymère PEO₂₀₀₀-b-P2VP₅₇₀₀(en noir).

Une analyse IR (Figure II-8) montre bien les pics caractéristiques de la P2VP avec les doubles liaisons C=C et C=N au sein du groupement aromatique respectivement à 1600 et 1430 cm^{-1} . Les liaisons éther du PEO sont également bien présentes à 1100 cm^{-1} .

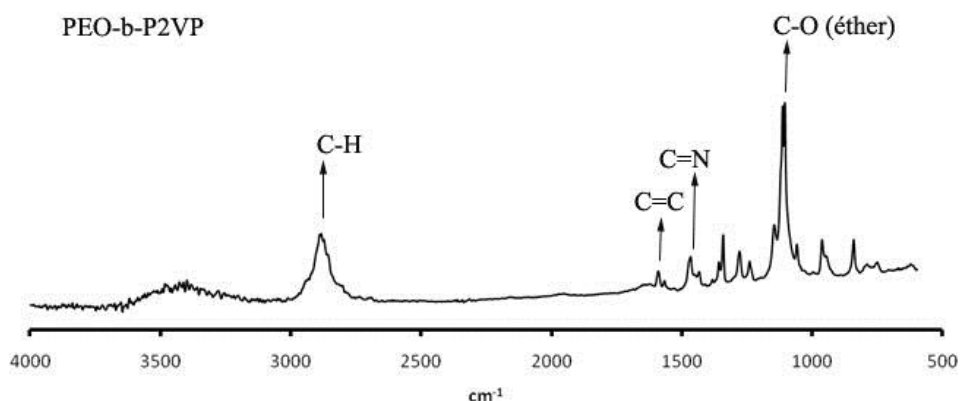


Figure II-8 : Spectre IR du copolymère PEO(5000)-b-P2VP(5400).

Les caractéristiques des deux copolymères obtenus en suivant la méthode de préparation par couplage sont résumées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques des PEO-b-P2VP.

PEO		PEO-Epo	Rend	P2VP		PEO-b-P2VP
DP [§]	Mn [£] (g/mol)	Mw/Mn [*]	(%) [§]	DP [§]	Mn [£] (g/mol)	Mw/Mn [*]
114	5000	1,1	91%	51	5400	1,17
45	2000	1,08	98%	54	5700	1,15

[§]déterminé par RMN ¹H, ^{*}déterminé par SEC (DMF), [£]masse commerciale, [§]conversion de PEO-OH en PEO-époxyde.

II.2.3 Quaternisation des copolymères PEO-b-P2VP

Le copolymère PEO-b-P2VP est un polymère biséquencé doublement hydrophile uniquement en-dessous de pH=5,5 (pKa de la P2VP). La P2VP est alors protonée et est sous sa forme cationique. Si le pH est supérieur à 5,5, la P2VP libère son proton et le copolymère devient amphiphile. En effet, une fois déprotonée, la P2VP neutre devient hydrophobe. Pour pouvoir bénéficier d'un copolymère totalement hydrosoluble sur toute la gamme de pH, la séquence P2VP du PEO₂₀₀₀-b-P2VP₅₇₀₀ a été quaternisée (Figure II-9). La séquence P2VP₅₇₀₀ a été convertie en P2MVP⁺₆₅₀₀ (poly(N-méthyl-2-vinyle pyridinium) par réaction avec un excès d'iodométhane (CH₃I) dans le DMF [136]. La masse molaire indiquée correspond la masse du polymère cationique seul, sans ses contre-ions. L'iode étant un bon groupe partant, l'attaque nucléophile de la paire libre de l'azote du noyau pyridine se produit facilement. Le copolymère PEO₂₀₀₀-b-P2MVP⁺₆₅₀₀ obtenu devient totalement soluble dans l'eau sur toute la gamme de pH. Le degré de quaternisation de la P2MVP⁺₆₅₀₀ a été déterminé par analyse élémentaire et est égal à 95%.

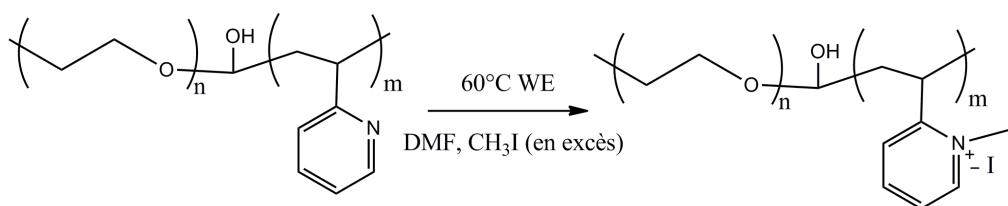


Figure II-9 : Quaternisation du PEO-*b*-P2VP en PEO-*b*-P2MVP⁺I⁻.

II.2.4 Partie expérimentale

II.2.4.1 Réactifs utilisés

Les poly(oxyde d'éthylène monométhyl éther) PEO ($M_w=5000$ g/mol et 2000 g/mol) (Fluka) NaH (dry, 95 %, Aldrich) sont utilisés comme reçus. L'épichlorhydrine (ECH) (99 %, Janssen Chemical) est séché sur CaH_2 et est conservé sous argon à -20°C . Le *Tert*-Butyllithium (Aldrich, 1,7 M dans le pentane) est conservé à -20°C . Le 1,1-diphényléthylène DPE (Aldrich 97 %, 0,76 M en solution dans le toluène) est utilisé comme reçu. Le chlorure de Lithium (Aldrich, 99,99 %) est séché à 300°C durant 30 min avant utilisation. La 2-vinylpyridine (Aldrich, 97 %) est séchée une première fois sur CaH_2 puis distillée ensuite sur triéthylaluminium avant utilisation. Le toluène et le tétrahydrofurane sont séchés à reflux avec le complexe mauve sodium benzophénone.

II.2.4.2 Modes opératoires

Ci-dessous est expliquée la synthèse d'un PEO-*b*-P2VP avec une masse de PEO de 2000g/mol et une masse de P2VP de 5700g/mol.

II.2.4.2.1. Synthèse du PEO-Epoxyde

10 g de PEO (5 mmol, $M_n=2050$ g/mol) sont dissous dans 50 ml de toluène anhydre et séchés par distillation azeotropique du solvant à trois reprises. Le groupement hydroxyle en- ω est converti en alcoolate de sodium par réaction avec de l'hydruide de sodium (0,18 g, 7,5 mmol) à 30°C pendant 2 h. ECH (1,6 ml, 20 mmol) est ajouté à la solution et réagit pendant 6 h à 40°C . Le polymère est précipité dans du diéthyl éther, filtré, séché et dissous à nouveau dans du CH_2Cl_2 (200 ml). La solution de CH_2Cl_2 est extraite 2 fois à l'eau puis séchée sur MgSO_4 et filtré, puis le CH_2Cl_2 est éliminé à l'évaporateur rotatif.

II.2.4.2.2. Synthèse de la P2VP

Dans un ballon de 250 ml, 0,262 g de LiCl sont ajoutés et séchés à 300°C durant 30 min. 150 ml de THF distillé (séché sur Na/benzophénone) sont ensuite ajoutés. Après refroidissement à -78°C dans un bain d'acétone/carboglace, 3 gouttes de DPE (0,76 M) sont ajoutées. Ensuite, le *tert*-butyllithium ($M_w=64$ g/mol) est ajouté premièrement goutte à goutte jusqu'à une couleur permanente rouge, suivi d'une rapide addition de 0,48 ml (0,81 mmol).

Ensuite, 5 ml (4,8 g) de 2VP doublement distillée est ajoutée, la couleur devient rouge foncée. Après 2 h, un échantillon est prélevé à la canule directement dans le MeOH dégazé et analysé en chromatographie d'exclusion stérique.

II.2.4.2.3. Couplage du PEO-Epoxyde avec la P2VP-Li⁺

1,8 g de PEO-époxyde ($8.6 \cdot 10^{-4}$ mol) préalablement séchés par distillation azéotropique au toluène dissous dans le THF (20 ml) sont ajoutés à la solution P2VP-Li⁺ utilisée en défaut ($8,1 \cdot 10^{-4}$ mol). Le mélange est agité à 0°C durant 2 jours jusqu'à disparition de la couleur rouge. Les éventuels anions résiduels sont désactivés par 0,5 ml de MeOH dégazé. Le THF est éliminé à l'évaporateur rotatif et le résidu solide est dissous dans de l'eau désionisée à pH 2. La solution est dialysée à travers une membrane de 3500 Da contre un bain d'eau désionisée à pH neutre de façon à éliminer le PEO (2000) en léger excès. Après une semaine de dialyse avec des changements d'eau du bain réguliers, la solution de dialyse est lyophilisée.

II.2.4.2.4. Quaternisation de la P2VP

Dans un ballon de 100ml équipé d'un réfrigérant, 1g de PEO₂₀₀₀-b-P2VP₅₇₀₀ (n2VP=7 mmol) est dissous dans 35 ml de DMF. Ensuite, 15,2 g de CH₃I (105 mmol) sont ajoutés et le milieu est porté à 60°C et est laissé sous agitation pendant 48 h. L'excès de CH₃I est éliminé par évaporation et le milieu réactionnel est précipité dans 300ml d'éther diéthylique. Un composé d'une couleur brunâtre est récupéré et séché à 80°C durant 72 h. Pour purifier le copolymère quaternisé, le solide est solubilisé dans l'eau et dialysé 3 jours contre de l'eau à travers une membrane de dialyse d'une porosité de 1000 Da. 0,93 g du composé est finalement récupéré après lyophilisation.

II.3 Synthèse de PEO-b-PDMAEMA

II.3.1 La polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation anionique utilisée et décrite au § II.1 permet d'obtenir des copolymères biséquencés bien définis. Cependant, tous les monomères vinyliques ne sont pas adaptés à la polymérisation anionique et d'autre part, cette technique de synthèse est fastidieuse (des solvants et réactifs parfaitement secs sont requis). La polymérisation, qui se base sur des centres actifs radicalaires, moins sensibles aux impuretés protiques, est donc souvent une alternative recherchée pour pallier à ces deux principaux inconvénients de la polymérisation anionique. Le problème, dans ce cas, est la très grande réactivité mutuelle des centres actifs occasionnant des réactions inévitables de terminaison par recombinaison ou dismutation radicalaire. Ces réactions de terminaisons empêchent d'atteindre les conditions vivantes de la polymérisation anionique et sont un frein à l'obtention de macromolécules complexes bien

définies. C'est pour répondre à cette limitation que la polymérisation radicalaire dite « contrôlée » a vu le jour. Les recherches très actives dans ce domaine ont donné lieu à de nombreuses méthodes permettant aujourd'hui de contrôler l'architecture, la masse moléculaire et la fonctionnalité des macromolécules complexes [137]. Toutes ces méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée sont basées sur un même principe (Figure II-10): l'existence d'un équilibre dynamique d'activation et de désactivation entre des espèces dormantes (incapables de propager la polymérisation) et des espèces actives (ou propageantes). Cet équilibre est rapide par rapport à la propagation et très fortement déplacé vers les espèces dormantes, les chaînes radicalaires sont très rapidement converties en chaînes dormantes après l'addition de quelques unités monomères. Elles n'ont dès lors pas le temps de diffuser l'une vers l'autre et d'engendrer des réactions de terminaisons irréversibles, par combinaison et/ou dismutation des radicaux.

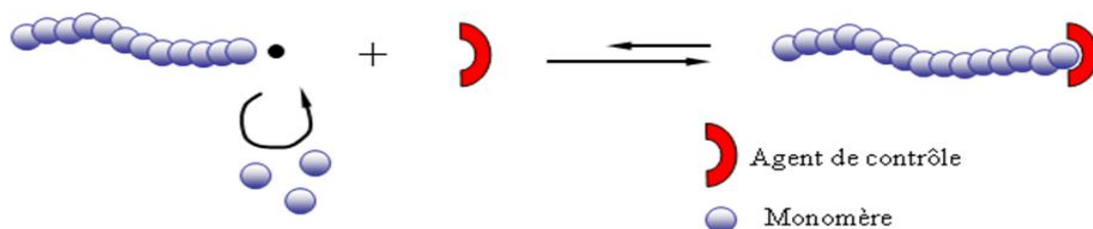


Figure II-10 : Équilibre entre une espèce active et une espèce dormante déplacé fortement vers l'espèce dormante.

En raisonnant sur les équations des vitesses ci-dessous, si la concentration instantanée $[P_n\bullet]$ en chaîne active peut être abaissée par dissociation réversible avec un agent de contrôle, alors V_t diminue beaucoup plus fortement que V_p , et la vitesse de terminaison sera négligeable par rapport à la propagation.

Equations des vitesses :

- vitesse de propagation : $V_p = k_p[M][P_n\bullet]$
- vitesse de terminaison : $V_t = k_t[P_n\bullet]^2$

Où $[M]$ est la concentration en monomère et $[P_n\bullet]$ est la concentration en radicaux dans le milieu.

Dans ces conditions, comme pour l'anionique vivante, un contrôle de la polymérisation radicalaire est observé : (i) un contrôle des longueurs de chaînes par le rapport monomère/amorceur, (ii) de la fonctionnalité des bouts de chaîne, (iii) possibilité de reprise quasi-quantitative pour l'élaboration de copolymères séquencés. De plus, l'établissement de cet équilibre permet de garder une concentration en espèces actives faible et constante, les monomères se consomment de façon régulière avec le temps de synthèse. Lorsque l'amorçage est plus rapide que la propagation, toutes les chaînes sont amorcées *quasi* simultanément et une faible distribution de longueurs de chaînes est observée.

Les multiples techniques de polymérisation radicalaire contrôlée se différencient par le mécanisme permettant d'établir l'équilibre en espèces dormantes et actives. Une première méthode est la polymérisation radicalaire par transfert d'atome ou ATRP (atom transfer radical polymerization), technique qui, combinée à la synthèse anionique du PEO *via* l'obtention d'un macro-amorceur, permet la synthèse du copolymère PEO-*b*-PDMAEMA [9,138-140].

II.3.2 ATRP : principe et application au DMAEMA

L'ARTP utilise comme amorceur un dérivé halogéné, qui sera à l'origine de l'espèce dite « dormante » (noté R-X) qui, en présence d'un complexe métallique à base notamment de cuivre, peut se transformer en radical (ou espèce active) par transfert de l'halogène au complexe métallique. Ce complexe voit ainsi son nombre d'oxydation augmenter. Le centre actif radicalaire peut alors additionner une oléfine et former un nouvel adduit radicalaire. Le transfert de l'halogène du métal oxydé vers cet adduit conduit à la formation de la chaîne en croissance halogénée, donc dans sa forme dormante, avec régénération du catalyseur (Figure II-11). Une répétition de ce cycle activation/désactivation en utilisant un large excès de monomères par rapport au catalyseur permet la polymérisation des monomères avec formation, en fin de polymérisation, de chaînes polymères coiffées à l'extrémité -α par le groupement R de l'amorceur et en -ω par l'halogène.

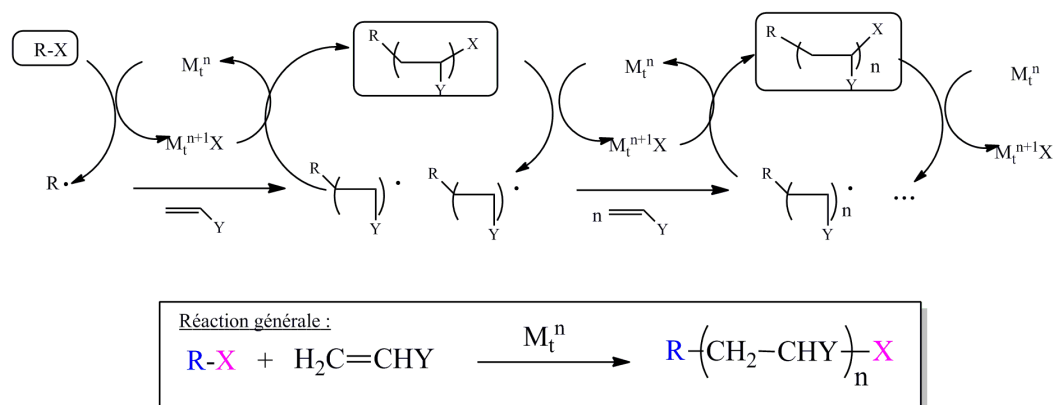


Figure II-11 : Mécanisme général de l'ATRP.

Il faut noter que le complexe métallique (M_t^n , ligand) possède un couple redox à un électron accessible pour générer le transfert de l'halogène, et que l'oxydation (M_t^n à M_t^{n+1}) s'accompagne d'une augmentation du nombre de coordination du centre métallique afin qu'il puisse accommoder un nouveau ligand. L'utilisation du ligand permet d'augmenter la solubilité du catalyseur dans le milieu de polymérisation pour obtenir une solution homogène et donc une catalyse efficace. Le ligand confère aussi un potentiel redox approprié pour le transfert d'atomes. En ajustant l'amorceur, le métal et les ligands un très grand nombre de monomères vinyliques peut être polymérisé avec un bon contrôle par ce type de technique.

La synthèse du PDMAEMA a déjà été décrite par le groupe de Matyjaszewski et Pelton [141-144] qui utilise le CuBr combiné avec des amines à plusieurs bras dans des solvants organiques comme le dichlorobenzène, l'anisole ou le THF. La polymérisation peut également s'effectuer dans l'eau[145] mais les conditions sont très spécifiques et les cinétiques de polymérisation très rapides. De plus la LCST du PDMAEMA ($\sim 40^{\circ}\text{C}$) rend la polymérisation très sensible au changement de température et peut engendrer des séparations de phases.

Le CERM s'est aussi intéressé à la (co)polymérisation du PDMAEMA en raison des propriétés antibactériennes de ce polymère une fois qu'il est chargé positivement. Des études cinétiques [146] ont été effectuées pour polymériser le monomère DMAEMA par ATRP dans les meilleures conditions à partir de macro-amorceurs hydrophobes (ex : le poly(éthylène-co-butylène)). Ces nouveaux copolymères peuvent *in fine* faciliter l'intégration de la séquence PDMAEMA dans des polyoléfinés produites industriellement et ainsi obtenir des plastiques antibactériens. Ces études ont été utilisées pour réaliser la synthèse des copolymères PEO-b-PDMAEMA visés.

II.3.3 Préparation des copolymères : méthode et résultats

Afin d'obtenir le copolymère biséquencé, un macro-amorceur de PEO a d'abord été synthétisé pour ensuite polymériser le DMAEMA par ATRP dans une seconde étape (Figure II-12). Le macro-amorceur de PEO a été synthétisé par fonctionnalisation d'un des bouts de chaîne d'un PEO commercialement disponible en un dérivé halogéné[139].

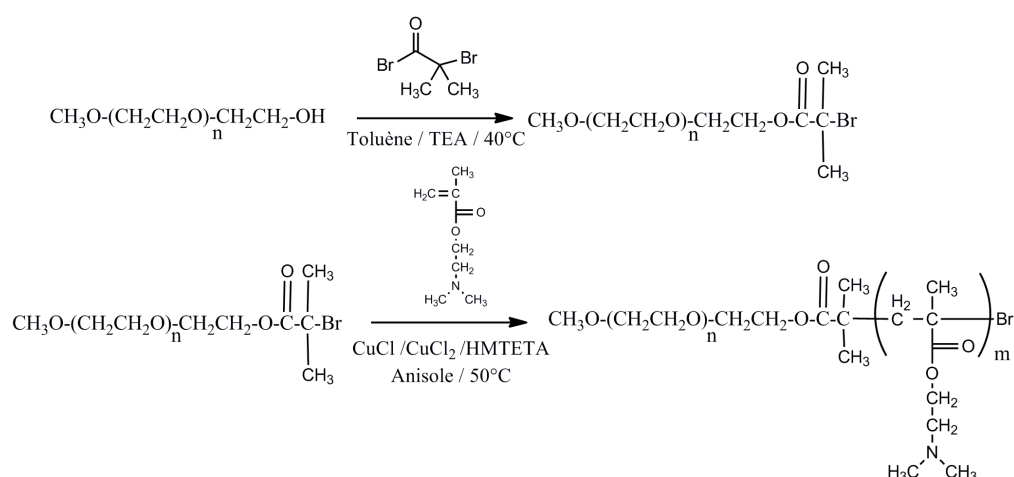


Figure II-12: Synthèse de PEO-b-PDMAEMA par ATRP.

La synthèse du macro-amorceur noté PEO-Br a été réalisée par estérification de l'homopolymère monofonctionnelisé PEO(OH) ($M_w=5000$ g/mol) dans le toluène en utilisant le bromure d'acide 2-bromoisobutyrique (Figure II-12). La Figure II-13 montre le spectre RMN ^1H pour le PEO après estérification et purification. L'analyse de ce spectre RMN ^1H

permet de montrer le succès de la réaction. L'apparition d'un signal à 1,9 ppm correspond à 6 protons (H_d), le signal à 4,35 ppm correspond à 2 protons (H_c) et le signal à 4,35 ppm prouve que la liaison ester a bien été formée. Le rapport de l'intégration (6/2) entre les deux signaux H_d et H_c est conforme à la structure désirée.

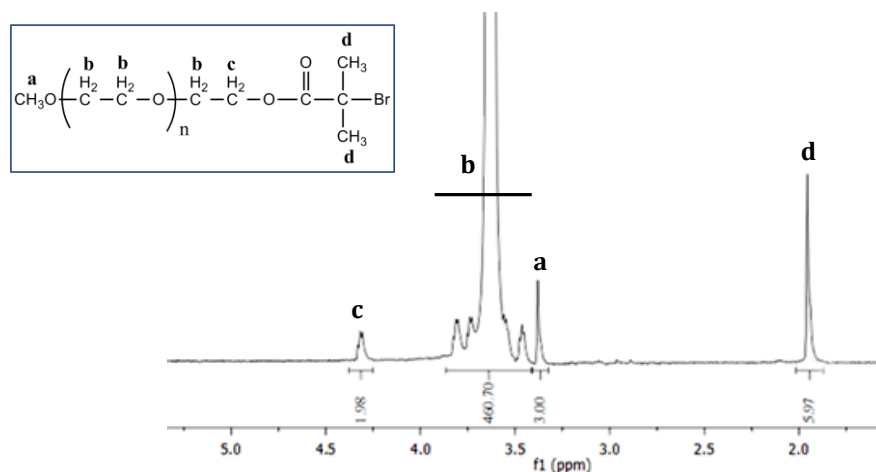


Figure II-13 : Spectre RMN 1H (400 MHz) du macro-amorceur d'ATRP PEO-Br (dans le $CDCl_3$).

Ensuite, la séquence PDMAEMA a été obtenue par ATRP du DMAEMA à partir du macro-amorceur conduisant au copolymère biséquencé linéaire PEO-b-PDMAEMA. La polymérisation du DMAEMA a été effectuée dans les conditions suivantes : à 50°C dans l'anisole, en présence du système catalytique $CuCl/CuCl_2$ /Hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA) (Figure II-11) [146].

Par ajout du $CuCl$, l'échange de l'halogène du PEO-Br permet d'obtenir un meilleur contrôle, en ralentissant le clivage de la liaison C-X en bout de chaîne du PDMAEMA. La propagation du DMAEMA est donc ralentie. L'échange de l'halogène favorise donc l'amorçage du DMAEMA par rapport à la propagation. L'addition d'une faible quantité de $Cu(II)$ sous forme $CuCl_2$, jouant le rôle de désactivateur, permet aussi d'améliorer le contrôle de la polymérisation en déplaçant l'équilibre vers l'espèce dormante. La réaction est donc plus lente mais mieux contrôlée.

En suivant ce processus, après 5 h, dans l'anisole, le DMAEMA est copolymérisé en PEO-b-PDMAEMA-Cl avec une masse moléculaire de PDMAEMA de 7700 g/mol déterminée par RMN 1H dans le $CDCl_3$ ($M_n = 3 \times I_{4,1} / (2 \times I_{3,36})$), où $I_{4,1}$ (H_g) et $I_{3,36}$ (H_a) sont les intensités des protons de résonance respectivement à 3,36 ppm ($\underline{CH}_3-O$) et 4,1 ppm ($\underline{CH}COOCH_2$, m) (Figure II-14).

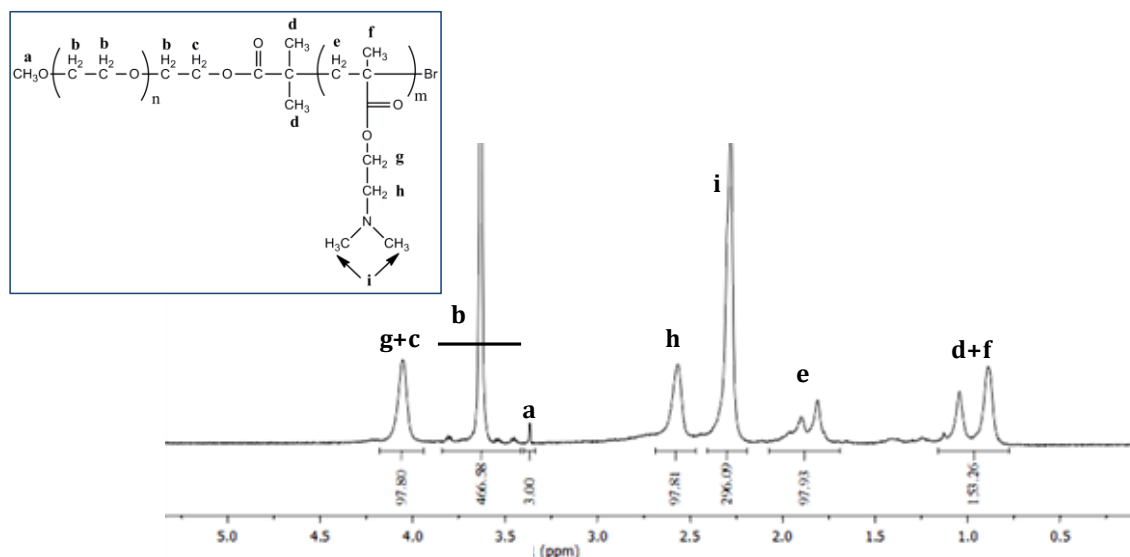


Figure II-14 : Spectre RMN ^1H (250MHz) de copolymère $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PDMAEMA}_{7700}$ (dans CDCl_3).

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF permet de déterminer un indice de polydispersité de 1,23 pour le copolymère $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PDMAEMA}_{7700}$.

Une superposition des chromatogrammes SEC du macro-amorceur de PEO-Br ($M_{n(\text{RMN})}=5000$ g/mol, $M_w/M_n \text{ SEC(DMF)} = 1,10$) et du copolymère met en évidence la formation du copolymère $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PDMAEMA}_{7700}$ ($\text{SEC(DMF)} M_w/M_n=1,23$) (Figure II-15). En effet, le pic du macro-amorceur se déplace bien vers les plus hautes masses moléculaires en gardant une faible polydispersité.

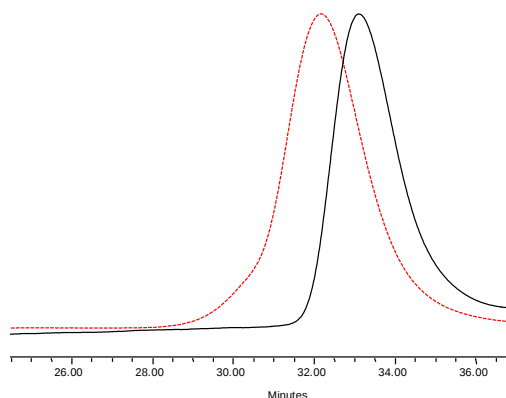


Figure II-15 : Superposition des chromatogrammes SEC du macro-amorceur $\text{PEO}_{5000}\text{-Br}$ (en noir) et du copolymère $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PDMAEMA}_{7700}$ (en rouge).

L'analyse IR du copolymère PEO-b-PDMAEMA est présentée sur la Figure II-16. Le pic à 1720 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle des fonctions méthacrylates du PDMAEMA. Le pic à 1250 cm^{-1} correspond à l'élongation C-O du même groupe. Enfin, la liaison C-N à 1350 cm^{-1} confirme la formation de la deuxième séquence aminée. La présence des liaisons C-O de type éther à 1100 cm^{-1} est caractéristique de la première séquence PEO.

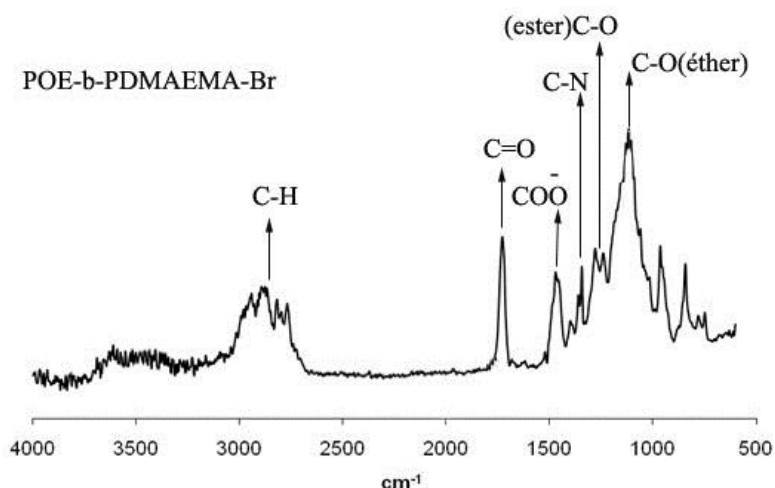


Figure II-16 : Spectre IR du copolymère POE_{5000} -b- $PDMAEMA_{7700}$.

Par cette méthode, à partir du même macro-amorceur PEO_{5000} -Br, trois polymérisations séparées ont permis d'obtenir différents copolymères avec des tailles de PDMAEMA variables comme le montre le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Caractéristiques des PEO -b- $PDMAEMA$.

PEO		PEO-Br	Rend	PDMAEMA		PEO-b-PDMAEMA
DP [§]	Mn [£] (g/mol)	Mw/Mn [*]	(%) [§]	DP [§]	Mn [£] (g/mol)	Mw/Mn [*]
114	5000	1,1	99%	11	1700	1,28
114	5000	1,1	99%	49	7700	1,23
114	5000	1,1	99%	82	13000	1,16

§déterminé par RMN 1H , *déterminé par SEC (DMF), £masse commerciale, §conversion de $PEO-OH$ en $PEO-Br$.

II.3.4 Partie expérimentale

II.3.4.1 Réactifs utilisés

Le $CuCl$ (Aldrich; >99%) a été mélangé avec de l'acide acétique glacial sous agitation durant quelques heures, filtré, lavé à l'éthanol, séché sous vide à $80^{\circ}C$ et conservé sous argon. Le $CuCl_2$ (Aldrich; 97%), le bromure de 2-bromoisobutyryle (Aldrich; 98%), la triéthylamine TEA (Aldrich, 99%), 1,1,4,7,-10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine HMTETA (Aldrich; 97%) sont utilisés sans autre purification. Le 2-diméthylaminoéthylmethacrylate (DMAEMA) (Aldrich) est séché sur CaH_2 , distillé sous pression réduite, et conservé sous argon à $-20^{\circ}C$. Le poly(oxyde d'éthylène monométhyl éther) PEO est de $M_w=5000g/mol$ (Fluka). Le toluène est séché à reflux avec le complexe sodium/benzophenone, et l'anisole (Aldrich; 99%) est utilisé sans autre purification.

II.3.4.2 Modes opératoires

Ci-dessous est présentée la synthèse du copolymère PEO-b-PDMAEMA avec une masse moléculaire de PDMAEMA de 7700 g/mol à partir d'un macro-amorceur de PEO-Br de masse 5000 g/mol.

II.3.4.2.1. Synthèse du macro-amorceur PEO-Br

Dans un ballon de 100 ml, le PEO (10 g, 2 mmol) est ajouté et séché par distillation azéotropique au toluène sec. Ensuite le PEO est dissous dans le toluène sec (30 ml) et de la Triéthylamine (0,59 ml 101 g/mol, 4,4 mmol, $d=0,7495$) est ajoutée. Le mélange est refroidi à 0°C avant l'ajout goutte à goutte de bromure de 2-bromobutyryle (4,9 ml, $M_w=229,9$ g/mol, 40 mmol, $d=1,86$). La solution est laissée sous agitation à 40°C le week-end. Elle est ensuite filtrée et le volume de toluène est réduit avant la précipitation du polymère dans le n-hexane. Ce polymère précipité est séché sous vide, dissous dans une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium et ensuite extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif pour récupérer le PEO-Br pur ($m=8,2$ g).

II.3.4.2.2. Synthèse du PEO-b-PDMAEMA

Dans un tube à réaction, scellé avec un septum, 2g du macro-amorceur PEO-Br ($M_n=5000$ g/mol, 0,4 mmol), les catalyseurs à base de cuivre, $CuCl$ ($m=0,0392$ g $M_w=98,9$ g/mol, 0,4 mmol) et $CuCl_2$ ($m=0,0053$ g $M_w=134,5$ g/mol, 0,04mmol), les ligands HMTETA (0,1ml) sont dissous dans 5 ml d'anisole sous agitation magnétique. La solution est alors dégazée 30minutes avec un bullage d'argon. Le DMAEMA (4,3 ml) distillé sur CaH_2 et dégazé est ajouté à la seringue au système catalytique et ce mélange est placé dans un bain à 50°C. La conversion est suivie à l'aide d'une balance thermogravimétrique et est arrêtée à 57% après 5h. La réaction terminée, la solution est diluée par 5ml d'anisole supplémentaires puis le polymère est précipité directement dans l'heptane, après être passée sur une colonne de silice sous pression pour éliminer le Cu.

II.4 Synthèse de PAA-b-PAPEO

II.4.1 Polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert par addition/fragmentation réversible, ou RAFT (Reversible addition fragmentation transfer) se base non pas sur une réaction de terminaison réversible comme dans le cas précédent de l'ATRP mais plutôt sur une réaction de transfert. Pour établir cet équilibre, un agent de transfert, appelé agent RAFT, est ajouté au milieu de polymérisation (monomère + amorceur). Il s'agit généralement de dérivés dithioesters ou trithiocarbonates.

Le mécanisme général de la RAFT est décrit sur la Figure II-17. Une très faible quantité d'un amorceur radicalaire, tel que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (5% par rapport à l'agent de contrôle) se décompose thermiquement pour donner des radicaux cyanoisopropyles ($A^\bullet$). Ceux-ci en présence de monomères amorcent la polymérisation de quelques unités. Les oligomères en croissance vont être rapidement additionnés à l'agent RAFT(1) avec formation de l'adduit radicalaire correspondant (2). Comme le groupement R est un bon groupe partant sous forme de carbone tertiaire, la liaison S-R de l'adduit va se rompre homolytiquement pour libérer $R^\bullet$ (3) qui va lui aussi amorcer la polymérisation d'autres oligomères. Ce processus d'addition à l'agent de contrôle suivi de la fragmentation va ainsi se poursuivre jusqu'à la disparition totale de l'agent de contrôle initial et formation de l'espèce (3). Dès lors, les chaînes actives se désactiveront de façon réversible sur les chaînes dormantes selon un équilibre qui sera très rapide par rapport à la propagation (4). Ainsi, un processus contrôlé est observé. En fin de polymérisation, la majorité des chaînes portera le groupement R de l'agent de transfert en $-\alpha$ et le groupement Z en $-\omega$. Seuls 5 mol% des chaînes porteront le fragment cyanoisopropyle de l'AIBN en α .

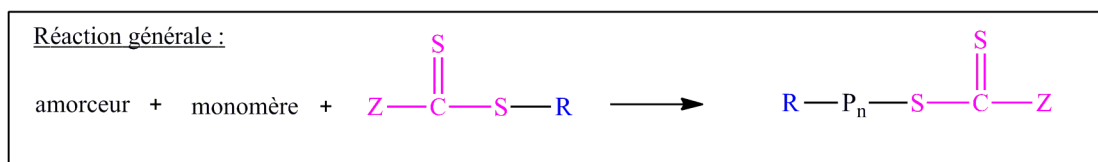
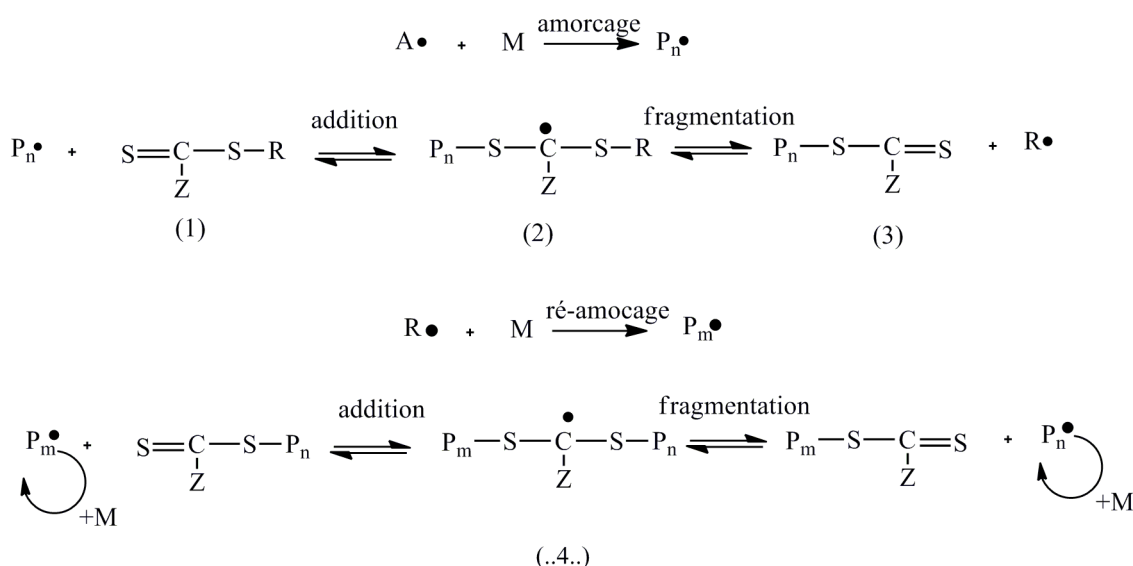


Figure II-17 : Mécanisme général de la RAFT ou M =monomère, P_m et P_n = polymère en croissance, R =bon groupe partant, Z = groupement activant.

Les dérivés dithioesters ou trithiocarbonates doivent être adaptés (R et Z) en fonction du type de monomère vinylique considéré et synthétisé (peu sont commercialement disponibles).

Par ATRP, le monomère d'acide acrylique n'est pas polymérisé directement car il produit des réactions non désirables avec les ligands aminés et peut aussi complexer l'espèce

métallique. Pour obtenir le PAA par ATRP, il est nécessaire d'abord, de polymériser l'acrylate de *tert*-butyle avec le complexe (CuBr/HMTETA) et, d'ensuite hydrolyser les fonctions ester avec de l'acide trifluoroacétique [147,148]. L'acrylate de PEO (Aldrich, $M_n=454 \text{ g mol}^{-1}$) peut, quant à lui, être polymérisé directement par ATRP [81,149] avec le complexe (CuBr/Bipy), mais il serait difficile d'obtenir le copolymère PAA-b-PAPEO avec cette méthode sans hydrolyser les fonctions ester du PAPEO lors de l'étape d'hydrolyse du polyacrylate de *tert*-butyle nécessaire pour donner le PAA.

La RAFT est quant-à-elle une technique de polymérisation extrêmement versatile. Chiefari et coll. [150] sont les premiers à avoir contrôlé la polymérisation de l'AA avec des dithioesters dans le DMF. Cette technique s'est étendue en utilisant des trithiocarbonates dans le DMF[151], le dioxane et l'éthanol [152-154]. L'acrylate de PEO est également polymérisé par cette technique avec des dithioesters dans le THF [155] ou l'eau [156]. La synthèse du copolymère PAA-b-PAPEO a fait l'objet d'étude cinétique au laboratoire et ce copolymère est obtenue facilement par étapes successive dans le DMF avec un trithiocarbonate en suivant la procédure d'Aqil et coll. [157]. Plus récemment, en utilisant le même agent de contrôle le PAA-b-PAPEO est obtenu dans l'éthanol [158].

II.4.2 Préparation des copolymères : méthode et résultats

La synthèse du copolymère séquencé doublement hydrophile PAA-b-PAPEO est donc effectuée par RAFT en utilisant un trithiocarbonate (2-Methyl-2-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]propanoic acid, DMAP) comme agent de contrôle (Figure II-18). Cet agent de transfert (récemment devenu disponible commercialement chez Noveon et Strem[159]) est synthétisé au laboratoire en suivant la méthode de Lai et al[151]. Il est facile à obtenir dans un état cristallin avec une faible odeur de soufre. C'est un très bon agent de transfert de chaîne, car il possède un bon groupe partant noté R (Figure II-18) avec une fonction alkyle tertiaire de façon à avoir une fragmentation rapide et un bon groupe activant de type sulfure d'alkyle noté Z de manière à avoir une addition rapide des radicaux propageant sur l'agent RAFT. C'est au sein du laboratoire (thèse A.Aqil[160]) en utilisant cet agent de contrôle en présence d'un amorceur radicalaire comme l'AIBN, que la polymérisation successive de l'AA suivi du PEOA dans le DMF à des températures comprises entre 70 et 80°C a été effectuée (Figure II-19).

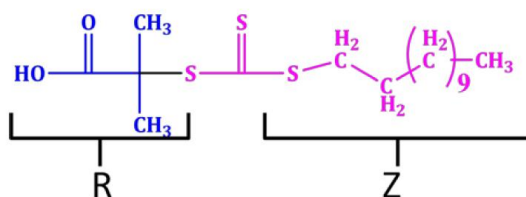


Figure II-18 : DMAP, agent de transfert de chaîne utilisé, avec un groupement R comme groupe partant et un groupement Z activant.

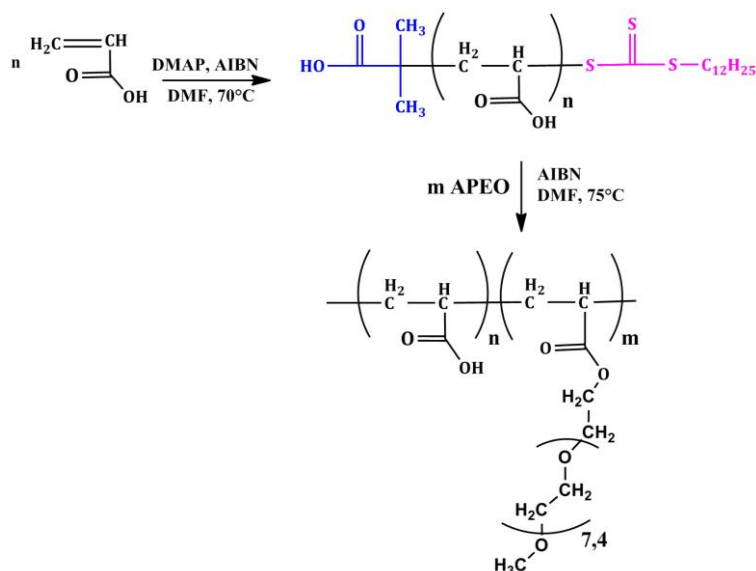


Figure II-19 : Synthèse du PAA-b-PAPEO.

Après 3 h, à 70°C dans le DMF, l'AA est polymérisé en PAA et une masse moléculaire de 3000 g/mol est déterminée par RMN 1H (Figure II-20, cas du PAA₃₀₀₀-b-PAPEO₁₃₀₀₀) dans le DMSO-d₆ avec $M_n = 3 \times I_{2,44} / I_{0,8}$, où $I_{0,8}$ et $I_{2,44}$ sont les intensités des pics des protons à 0,8 ppm (H_a)(groupement méthyle terminal de l'agent RAFT : $\text{CH}_3\text{-C}_{11}\text{H}_{22}$, t) et 2,44 ppm (H_f)(proton méthyne du PAA : CH-COOH , m) respectivement. Une polydispersité de 1,15 est mesurée par SEC dans le DMF. Remarquons que l'analyse d'échantillons de polyacides par SEC requiert une protection préalable des groupements acides carboxyliques par méthylation à l'aide du triméthylsilyldiazométhane, afin d'éviter les interactions du PAA avec la colonne.

Une fois que le PAA-ATC (ATC=agent de transfert de chaîne) (M_n RMN=3000 g/mol, $M_w/M_n(\text{DMF})=1,12$) est récupéré, sa fonctionnalisation intrinsèque en fait le macro agent RAFT pour la polymérisation de la deuxième séquence à base d'acrylates de PEO. La famille des acrylates étant très proche de l'acide acrylique, car la longueur de la chaîne alkyle de l'ester a peu d'effet sur la cinétique de polymérisation, la fragmentation du PAA peut s'effectuer. La polymérisation de la deuxième séquence de PAPEO se produit de façon contrôlée dans le DMF à 75°C, de manière identique à celle décrite pour la polymérisation de l'AA (Figure II-17) en ajoutant également une faible quantité d'AIBN nécessaire pour démarrer le processus. Après 2 h, la séquence de PAPEO est copolymérisée et une masse

moléculaire de 13000 g/mol est déterminée par RMN ^1H dans du DMSO- d_6 avec $M_n = 3I_{4,1}/2I_{0,8}$, où $I_{0,8}$ et $I_{4,1}$ sont les intensités des protons de résonance à 0,83 ppm (H_a) (groupement méthyle terminal de l'agent RAFT : $\text{CH}_3\text{-C}_{11}\text{H}_{22}$, t) et 4,1 ppm (H_j) (proton méthyne du PAPEO CHCOOCH_2 , m) respectivement. La polydispersité de 1,25 est déterminée par SEC dans le DMF de la même façon que la séquence PAA.

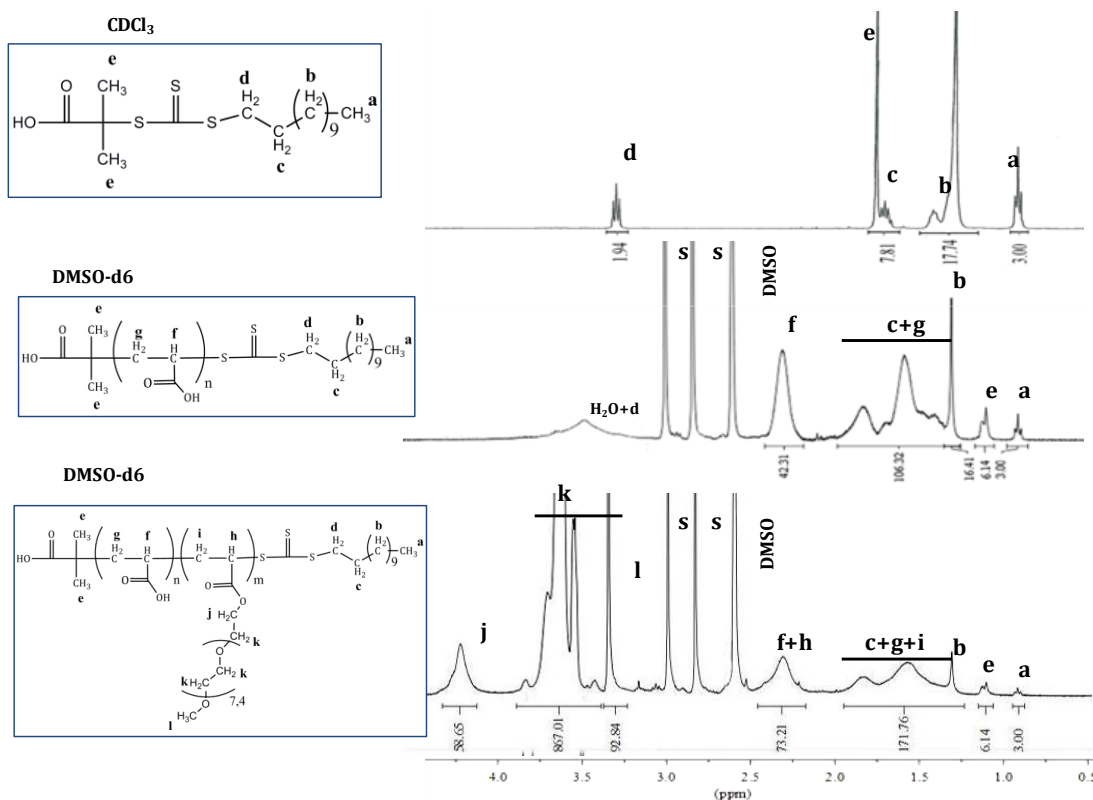


Figure II-20 : Spectres RMN ^1H (400Mhz). De haut en bas : DMAP (CDCl_3), PAA_{3000} et $\text{PAA}_{3000}\text{-b-PAPEO}_{13000}$ ($\text{DMSO-}d_6$). S=DMF.

Une superposition des chromatogrammes SEC du macro-amorceur de PAA_{3000} (M_w/M_n SEC (DMF) = 1,12) et du copolymère met en évidence la formation du $\text{PAA}_{3000}\text{-b-PAPEO}_{13000}$ (M_w/M_n SEC (DMF) = 1,25) (Figure II-21). En effet, le pic du macro-amorceur se déplace bien vers les plus hautes masses moléculaires avec une légère augmentation de la polydispersité.

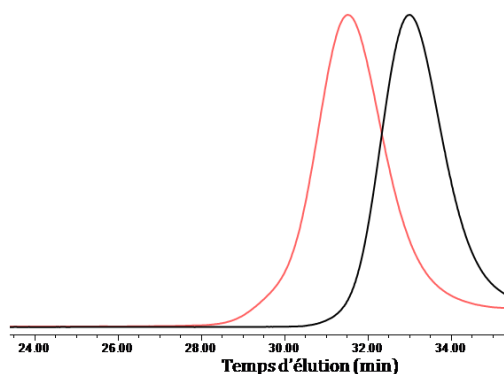


Figure II-21 : Chromatogrammes SEC(DMF LiBr) du macro-amorceur $\text{PAA}_{3000}\text{-CTA}$ (M_w/M_n (DMF) = 1,15) (en noir) et du copolymère $\text{PAA}_{3000}\text{-b-PAPEO}_{13000}$ (M_w/M_n (DMF) = 1,25) (en rouge).

Une superposition des spectres infrarouges (Figure II-22) de l'agent RAFT, du PAA et du PAA-b-PAPEO obtenus après polymérisation permet de mettre en évidence la présence des différents groupes fonctionnels au sein du copolymère. Le Tableau II-3 donne les attributions de la majorité des bandes observées.

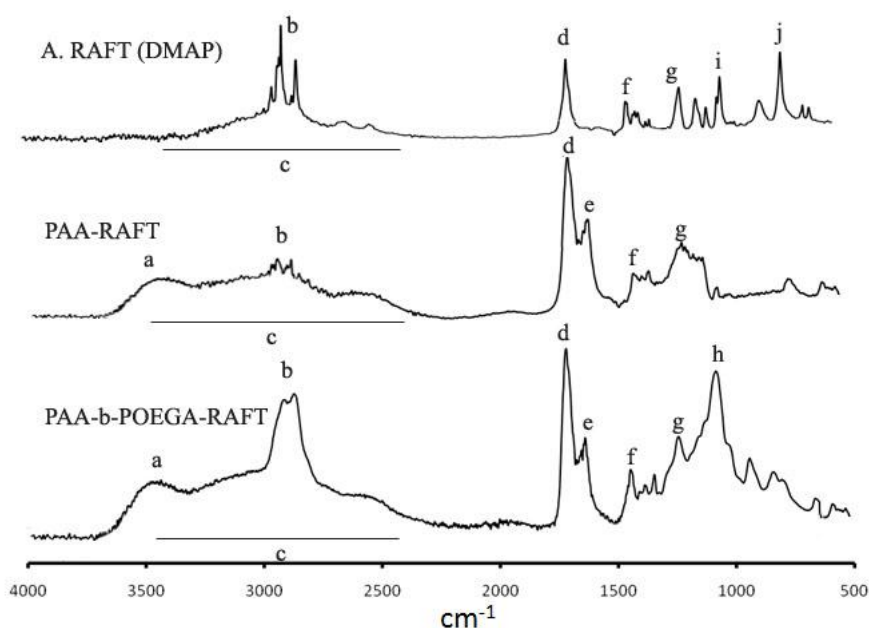


Figure II-22 : Superposition des spectres IR du DMAP, du PAA_{3000} et du $\text{PAA}_{3000}\text{-b-PAPEO}_{13000}$ obtenus successivement avec cet agent de contrôle.

Tableau II-3 : Attributions des bandes IR pour le DMAP, le PAA_{3000} et le $\text{PAA}_{3000}\text{-b-PAPEO}_{13000}$.

Agent RAFT (DMAP)	PAA (cm ⁻¹)	PAA-b-PAPEO (cm ⁻¹)	Attribution
/	3500	3500	Vapeur d'eau (a)
3200-2500	3200-2500	3200-2500	O-H (c)él
2950-2850	2950-2850	2950-2850	C-H (b)él
1720	1720	1720	C=O (d)él (COOH)
/	1670	1670	C=O (e)él (DMF restant)
1430	1430	1430	COO-(f)vib anti (COOH)
1275	1275	1275	C-O (g)él COOH
1175	1175	1175	Inc
/	/	1100	C-O (h)él éther
1075	1075	1075	C=S (i)él
800	750	750	C-S (j)él

Par cette méthode de synthèse efficace, nous avons pu faire varier la taille des séquences de ce copolymère et le

Tableau II-4 Tableau II.4 reprend les caractéristiques des copolymères PAA-b-PAPEO qui ont été synthétisés. Toutes les synthèses des copolymères ont été réalisées une à une à partir de macro-amorceurs de PAA-ATC de tailles différentes et il a alors pu être constaté que les polydispersités comprises entre 1,12 et 1,35 sont typiques des polymérisations radicalaires contrôlées.

Tableau II-4 : Caractéristiques des copolymères PAA-b-PAPEO synthétisés.

PAA			PAPEO		PAA-b-PAPEO
DP ^{\$}	Mn ^{\$} (g/mol)	Mw/Mn [*]	DP ^{\$}	Mn ^{\$} (g/mol)	Mw/Mn [*]
20	1440	1,18	14	6400	1,35
42	3000	1,12	29	13000	1,25
"	"	"	38	17200	1,26
"	"	"	59	27000	/
48	3500	1,15	36	16300	1,23
"	"	"	46	20900	1,27
69	5000	1,15	19	8800	1,25

^{\$}déterminé par RMN ¹H, *déterminé par SEC (DMF).

Il est également possible d'hydrolyser le trithiocarbonate en bout de chaîne du PAA-b-PAPEO dans un mélange méthanol/eau en ajustant le pH à 12 avec du NaOH durant 24 h. Selon Loiseau et coll. [152,154] une fois que le PAA est neutralisé, le trithiocarbonate s'hydrolyse en deux thiols (Figure II-23). Le PAA-b-PAPEO-SH reste soluble dans l'eau tandis que le C₁₂H₂₅-SH précipite rapidement, il peut donc être éliminé par une simple filtration. Le trithiocarbonate n'est pas stable en présence de molécules nucléophiles comme OH⁻ et une liaison S-C est plus faible qu'une liaison O-C, c'est pourquoi lorsque le milieu n'est pas trop basique, les liaisons esters du PAPEO ne sont pas affectées (Figure II-24). Le rapport des intensités entre les protons méthylènes à 3,6 ppm(H_k) et les protons typiques de la liaison ester à 4,15 ppm (H_j) est conservé avant et après hydrolyse. Après l'élimination du groupement terminal, les protons typiques du PAA aussi bien en H_g qu'en H_f présentent des différences aux niveaux des déplacements chimiques car le PAA est maintenant sous sa forme basique. Il doit y avoir aussi des différences de déplacement chimiques car le solvant utilisé pour effectuer l'analyse du composé hydrolysé est le D₂O et non plus le DMSO-d₆.

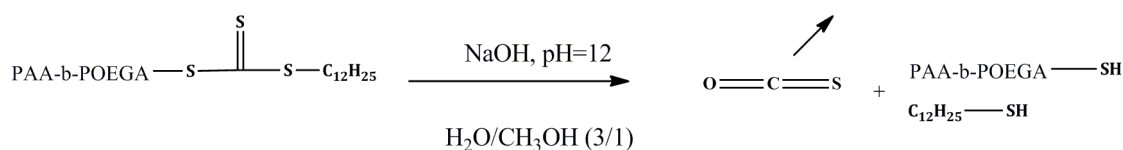


Figure II-23 : Hydrolyse du trithiocarbonate en deux thiols.

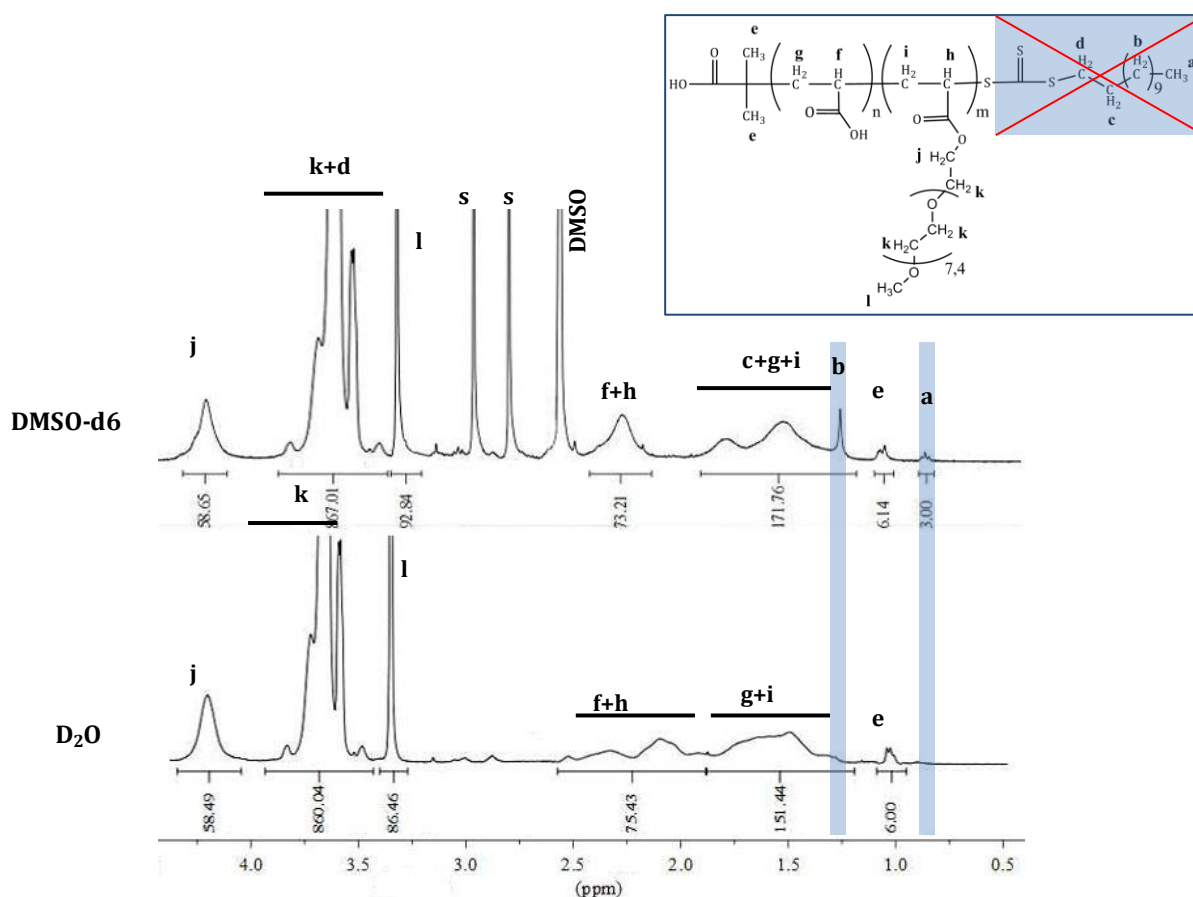


Figure II-24 : Spectre RMN ^1H (400MHz) pour le $\text{PAA}_{3000}\text{-b-PAPEO}_{13000}$ avant (DMSO-d_6) et après hydrolyse (D_2O).

Le composé avant hydrolyse est jaune en raison du groupement trithiocarbonate riche en soufre en bout de chaîne du PAA-b-PAPEO . Après hydrolyse, un composé blanc moins visqueux que celui de départ est récupéré. Une analyse UV-visible du composé avant et après hydrolyse montre une disparition complète de la bande S=C qui absorbe à 309 nm et permet de confirmer la disparition du groupement trithiocarbonate (Figure II-25) [161].

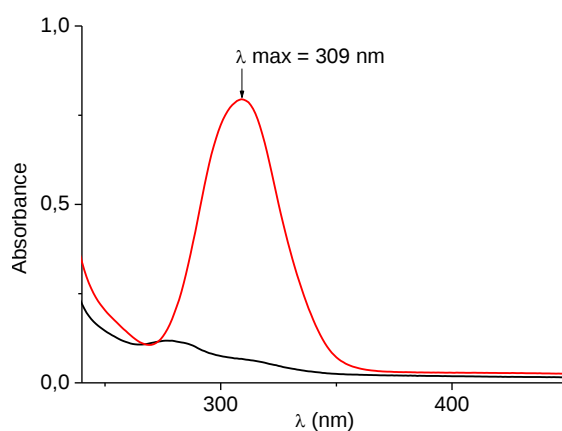


Figure II-25 : Spectres UV-visible du $\text{PAA}_{3000}\text{-b-PAPEO}_{13000}$ avant hydrolyse (en rouge) et après hydrolyse (en noir).

II.4.3 Partie expérimentale

II.4.3.1 Réactifs utilisés

L'acide acrylique (Aldrich ;99%) a été distillé sous pression réduite pour éliminer les inhibiteurs et dégazé par un bullage d'argon. L'acrylate méthoxy poly(oxide d'éthylène) (APEO) ($M_n=454\text{g/mol}$;Aldrich) , le diméthylformamide (DMF ; Aldrich ; >99,9%) ont aussi été dégazés avant leur utilisation. L'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN ; Fluka) a été utilisé comme reçu. L'agent de transfert, 2-méthyl-2-[(dodécylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]propanoic acid, DMAP a été synthétisé en suivant la procédure de Lai et coll.[151].

II.4.3.2 Modes opératoires

La synthèse du copolymère ayant une masse moléculaire de PAA de 3000 g/mol et de PAPEO = 13000 g/mol est présentée ici dans le détail.

II.4.3.2.1. Synthèse de la première séquence de PAA

Dans un ballon de 100 ml sec, scellé avec un septum, l'amorceur azo-bis-isobutyronitrile ($164,2\text{ g/mol}$, $0,012\text{ g}$, $0,073\text{ mmol}$), l'agent de contrôle, le DMAP (364 g/mol , $1,09\text{ g}$, $2,99\text{ mmol}$) et le monomère AA (15 ml , $d=1,05$, 72 g/mol , $0,198\text{ mol}$) sont dissous dans du DMF (15ml) sous agitation magnétique à température ambiante. Le tout est dégazé avec bullage d'argon durant 30 min sous agitation. Le mélange est ensuite placé dans un bain d'huile à 70°C durant 3 h. Le polymère est récupéré par précipitation en ajoutant la solution de polymérisation, à la pipette pasteur, dans un bécher contenant 200 ml d'éther préalablement refroidi à -20°C . Cette opération « solubilisation/précipitation » est répétée 3 fois. Le polymère jaune d'un aspect visqueux est séché sous vide à 50°C durant 48 h. Pour effectuer l'analyse SEC dans le DMF, un échantillon du PAA-CTA est solubilisé dans un tube avec du DMF. Le tube est scellé et la solution dégazée à l'argon pendant 10 minutes. Du triméthylsilyldiazométhane (composé jaune) préalablement dégazé est ajouté goutte à goutte au copolymère, un dégagement gazeux se produit et la couleur devient rouge orangée.

II.4.3.2.2. Synthèse de la deuxième séquence de PAPEO à partir du PAA-CTA

Dans un ballon de 250 ml sec, scellé avec un septum, l'AIBN ($8,2\times 10^{-3}\text{ g}$) l'AIBN ($0,05\text{ mmol}$), le macro-agent RAFT à base de PAA (3 g , $1\times 10^{-3}\text{ mol}$, $M_n(\text{NMR})=3000$, $M_w/M_n = 1.15$), et le macro-monomère APEO (20g , $4,4\times 10^{-2}\text{ mol}$) sont dissous dans le DMF (50ml) sous agitation magnétique à température ambiante. Le mélange est dégazé avec un bullage d'argon durant 30 minutes. Le mélange est ensuite placé dans un bain d'huile à 75°C et est laissé sous agitation durant 2 h. Le polymère est récupéré par précipitation en ajoutant la solution de polymérisation à la pipette pasteur dans un bécher contenant 500 ml d'éther à

température ambiante. Le copolymère est précipité dans l'éther à 3 reprises et est enfin séché sous vide à 50°C durant 48 h.

II.4.3.2.3. Hydrolyse du groupement trithiocarbonate du PAA-b-PAPEO

Dans un flacon en verre à visser, 1 g du polymère est dissous dans 10 ml d'un mélange H₂O(d)/CH₃OH (3/1) et le pH de solution est ajusté à 12 avec une solution de NaOH 1 M. Après 24 h sous agitation magnétique, la solution est filtrée pour éliminer les résidus de la chaîne hydrocarbonée insoluble dans le mélange (avec un aspect sous forme de cheveux blancs dans la solution). Le filtrat est dialysé 24 h contre de l'eau désionisée à travers une membrane de 1000 Da et est ensuite lyophilisé. Un produit blanc (et non plus jaune) est obtenu.

II.5 Synthèse des copolymères séquencés PVOH-b-PAA

II.5.1 Polymérisation radicalaire contrôlée de type CMRP

Le PVOH est issu de l'hydrolyse des fonctions esters de PVAc [162]. Cependant, les principales méthodes de PRC ne conviennent pas pour la polymérisation du monomère VAc. En effet, en raison de la haute réactivité du radical propageant qui n'est pas stabilisé, l'équilibre entre espèce active et espèce dormante est fortement, voire complètement, déplacé vers l'espèce dormante. Dans ce cas extrême, la polymérisation n'a donc pas lieu. Dans le cas de l'ATRP [163,164], aucun contrôle parfait n'est obtenu et les courtes chaînes sont terminées par une liaison carbone-halogène stable. Avec la NMP [165] (Nitroxide Mediated Polymerization), une technique de PCR qui n'a pas été abordée dans cette thèse, une liaison de type alkoxyamine non labile est obtenue. Concernant la RAFT [166], il n'y a pas de contrôle avec la plupart des agents RAFT actifs pour les autres monomères. En effet, l'addition des chaînes de PVAc en croissance sur l'agent RAFT se produit rapidement, mais la fragmentation n'a pas lieu. Cependant, en utilisant des agents spécifiques, principalement certains xanthates [167,168], le contrôle devient possible pour les radicaux très faiblement stabilisés et de faible encombrement stérique comme le macroradical de PVAc. D'autres processus de transfert dégénéré, notamment à l'iode [169], se sont aussi révélés actifs en PRC de l'acétate de vinyle.

Une autre technique appelée CMRP (Cobalt Mediated Radical Polymerization) pouvant donner lieu à deux mécanismes [170,171]: le transfert dégénéré (Figure II-26) du radical sur le métal ou la désactivation réversible (Figure II-27) du radical par une espèce métallique en présence de ligand a connu un développement constant depuis l'arrivée des méthodes PCR, particulièrement ces dernières années [172-177]. Le principal avantage de cette méthode est sa grande efficacité pour contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle en masse ou dans

l'eau, en suspension et mini-émulsion [170,175,178-181]. Contrairement aux autres méthodes, la CMRP donne donc accès à de nouveaux copolymères séquencés bien définis à base de PVAc ou PVOH [182-186]. La stratégie générale est la polymérisation séquencée du VAc et d'autres monomères comme le styrène [183,184], l'éthylène [185], la N-vinylpyrrolidone [182] ou l'acrylonitrile [186] en présence du complexe de cobalt, suivi de la possible hydrolyse de la séquence PVAc en PVOH.

Normalement, pour qu'une copolymérisation soit efficace, il est nécessaire de commencer le processus par le monomère le plus réactif : sinon, l'initiation du second monomère de la première séquence est lente ou partielle amenant à des copolymères polydisperses ou contaminés par de l'homopolymère inactif. Sur la base des rapports de réactivité mentionnés dans la littérature [187], il est évident que l'acrylonitrile devrait être idéalement polymérisé avant l'acétate de vinyle pour obtenir des copolymères bien définis par CMRP. Le PVAc-b-PAN se copolymérise cependant en commençant par l'acétate de vinyle, et c'est parce que les mécanismes de polymérisation de la première PVAc et la deuxième séquence PAN sont différents que la polymérisation est rendue possible.

Pour la première séquence, l'amorceur azoïque (V70) en excès par rapport au $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{II})$, se décompose thermiquement à 26°C pour donner les radicaux alkyles correspondants. Ceux-ci amorcent alors quelques unités de VAc, avant que les oligomères de $\text{PVAc}\cdot$ en croissance soient rapidement piégés par le complexe de cobalt ($\text{Co}(\text{acac})_2(\text{II})$), qui agit comme piègeur de radicaux, avec formation du complexe $\text{PVAc-Co}(\text{acac})_2(\text{III})$ correspondant (oxydation du Cobalt). Tant que le $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{II})$ est présent dans le milieu, la polymérisation ne démarre pas, seuls de petits oligomères de $\text{PVAc-Co}(\text{III})$ sont formés. Une fois que tout le $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{II})$ est consommé, les chaînes actives de $\text{PVAc}\cdot$ se désactivent de façon réversible sur les chaînes dormantes de $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{III})$ selon un équilibre qui est très rapide par rapport à la propagation, et un processus contrôlé est observé. En fin de polymérisation, un PVAc avec le groupement R du V70 en - α et le groupement $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{III})$ en - ω est synthétisé.

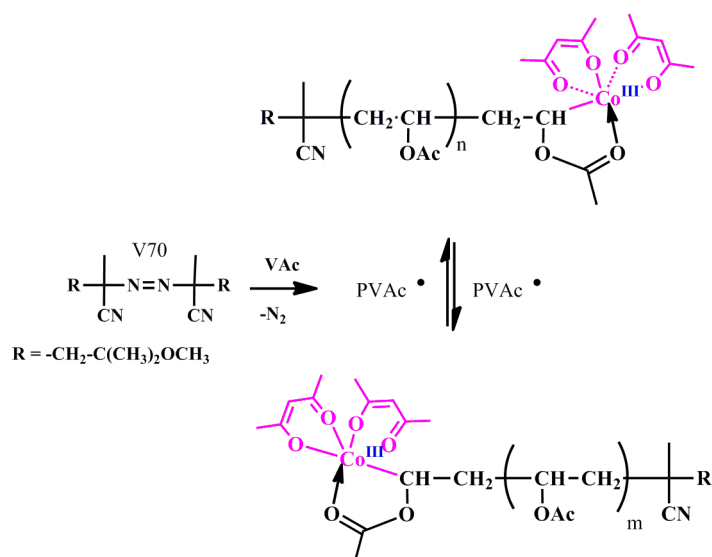


Figure II-26 : Mécanisme de transfert dégénéré mis en jeu pour la synthèse du PVAc en masse.

La synthèse de la deuxième séquence de PAN s'effectue à partir du macro-amorceur de PVAc coiffé- $\text{Co}(\text{acac})_2\text{III}$ et s'effectue non plus en masse, mais dans le DMF. Le DMF va alors jouer le rôle de ligand du complexe métallique. En effet, le sixième site de coordination du complexe de cobalt du PVAc- $\text{Co}(\text{acac})_2\text{III}$ dormant est occupé par le DMF et favorise le clivage homolytique de la liaison PVAc-Co. Le mécanisme de contrôle passe alors d'un transfert dégénératif, pour la polymérisation du VAc en masse, à un mécanisme de terminaison réversible avec le DMF, où le complexe de cobalt libère successivement et réversiblement l'espèce active de chacune des chaînes qui grandissent en parallèle. Cette synthèse s'effectue à 0°C car le centre actif $\text{PAN}\cdot$ est tellement réactif que des réactions de couplage peuvent avoir lieu lorsque le copolymère est récupéré à l'air. Pour éviter cette réaction non désirable, du TEMPO, une espèce qui piège très rapidement les radicaux, est ajouté en fin de polymérisation avant de récupérer le copolymère par précipitation.

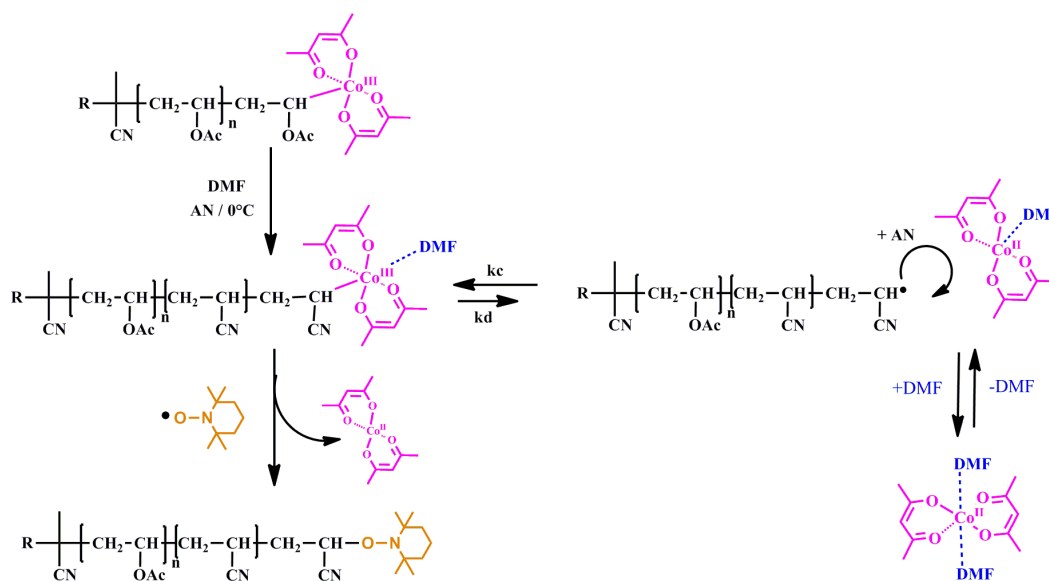


Figure II-27 : Mécanisme de terminaison réversible de la deuxième séquence de PAN en présence de DMF.

II.5.2 Préparation des copolymères : méthode et résultats

C'est avec un agent de contrôle commercialement disponible, l'acétylacétonate de Co(II) ($\text{Co}(\text{acac})_2$), que la synthèse du copolymère PVAc-b-PAN a pu être effectuée. Les hydrolyses des fonctions esters de la séquence PVAc et nitriles de la séquence PAN du copolymère par de l'hydroxyde de potassium dans un mélange éthanol/eau produisent le copolymère biséquenceé doublement hydrophile sensible au pH, PVOH-b-PAA (Figure II-28).

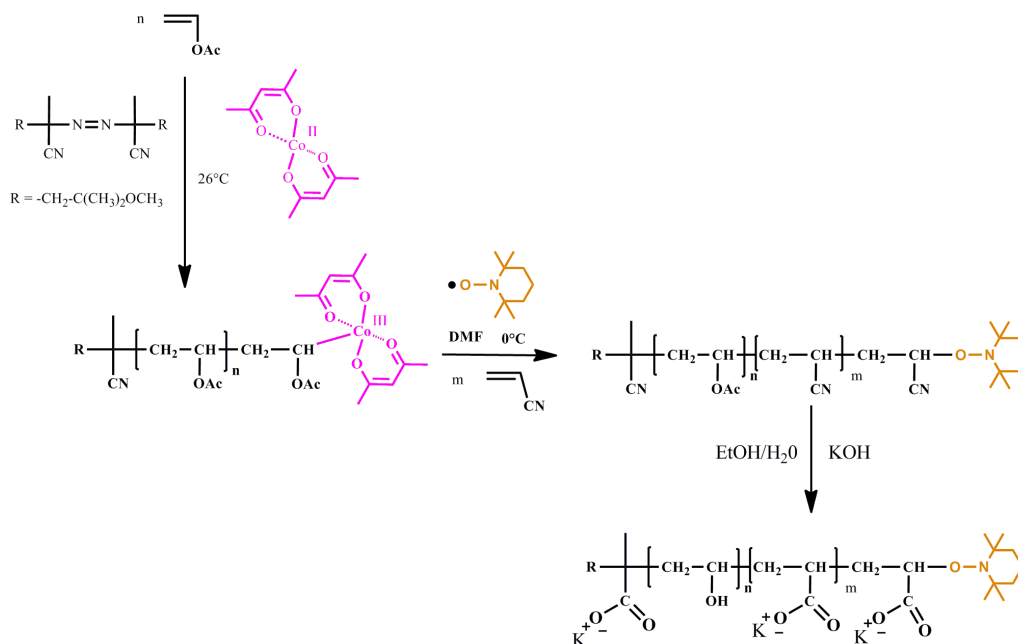


Figure II-28 : Polymérisation successive du VAc, puis de l'AN, suivie d'une hydrolyse totale pour obtenir le PVOH-b-PAA.

Selon ce processus, après 72 h, à 26°C la polymérisation massique du VAc donne un PVAc d'une masse moléculaire de 9600 g/mol qui est déterminée par RMN ^1H dans le CDCl_3 avec $M_n = 3 \times I_{4,8} / I_{3,2}$, où $I_{4,8}$ et $I_{3,2}$ sont les intensités respectives des pics des protons méthynes de la chaîne principale ($-\text{CH}-\text{OCOCH}_3$) et des protons de l'amorceur thermique (OCH_3 du V70). La polydispersité M_w/M_n déterminée avec la SEC DMF est égale 1,14 (Figure II-29).

Une fois que le PVAc-Co(III) ($M_n \text{ RMN} = 9600 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n(\text{DMF}) = 1,14$) est récupéré, sa fonctionnalisation intrinsèque en fait le macro-agent de contrôle pour la polymérisation de la deuxième séquence à base d'acrylonitriles. Après 17 h, dans le DMF un bon contrôle de la deuxième séquence PAN du copolymère biséquenté PVAc-b-PAN est constaté. Une analyse RMN ^1H (Figure II-30) du copolymère grâce à l'intégration du signal caractéristique de $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OAc})-$ du PVAc à 4,8 ppm dont la masse moléculaire est connue, combiné au signal caractéristique de $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$ du PAN à 3,12 permet la détermination d'une masse moléculaire en PAN de 1400 g/mol.

Une superposition des chromatogrammes SEC du macro-amorceur de PVAc ($M_n(\text{RMN}) = 9600 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n \text{ SEC}(\text{DMF}) = 1,12$) et du copolymère met en évidence la formation du PVAc₉₆₀₀-b-PAN₁₄₀₀ (Figure II-29). En effet, le pic du macro-amorceur, se déplace bien vers les plus hautes masses moléculaires.

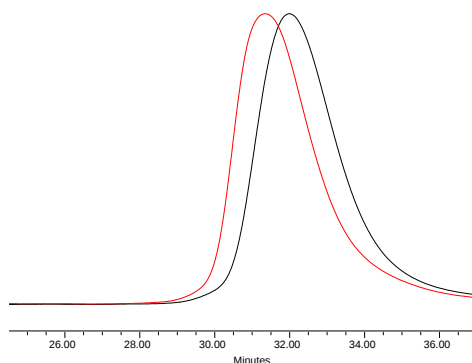


Figure II-29 : Superposition des chromatogrammes SEC du macro-amorceur PVAc₉₆₀₀ (en noir) et du copolymère PVAc₉₆₀₀-b-PAN₁₄₀₀ (en rouge).

L'hydrolyse complète du copolymère PVAc-b-PAN conduit au PVOH-b-PAA. Cette hydrolyse complète s'effectue avec un large excès d'hydroxyde de potassium dans un mélange eau-éthanol (4,5/1, v/v) à 75°C pendant 48 h. Le copolymère PVAc-b-PAN est au départ insoluble. Il devient ensuite progressivement jaune et ensuite rouge pour enfin se solubiliser totalement. Après 48 h de réaction, le PVOH-b-PAA est ensuite purifié par dialyse et lyophilisation pour obtenir une poudre blanche.

La RMN ^1H (Figure II-30) de ce copolymère est réalisée dans le D_2O et met clairement en évidence le succès de l'hydrolyse de chaque séquence. La disparition des pics caractéristiques du PVAc, particulièrement le signal à 4,79 ppm correspondant au $\text{CH}-\text{OCOCH}_3$, et l'apparition d'un signal à 3,9 ppm correspondant au $\text{CH}-\text{OH}$ du PVOH ainsi que

la disparition complète du signal PAN à 3,15 ppm correspondant au CH-CN , et l'apparition du signal à 2,2 ppm correspondant au CH-COOH mettent en évidence l'hydrolyse totale.

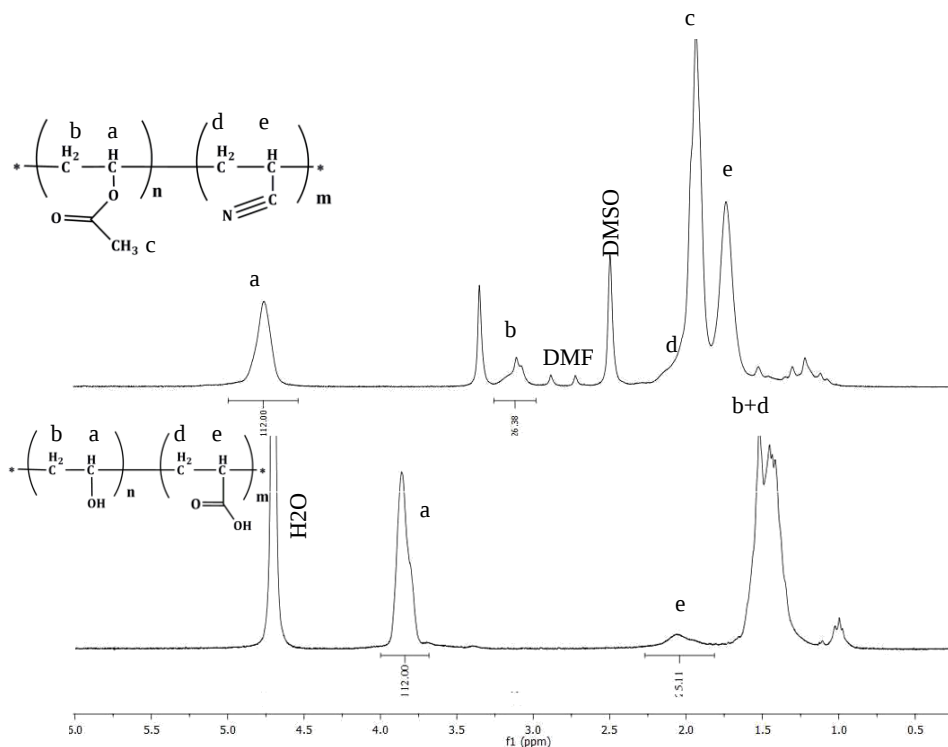


Figure II-30 : Spectres RMN ^1H (250MHz) du copolymère PVAc-b-PAN dans $\text{DMSO-}d_6$ et du dérivé correspondant après hydrolyse $\text{PVOH}_{4900}\text{-b-PAA}_{1900}$ dans D_2O .

En utilisant la CMRP, des tailles variables de PVAc-b-PAN hydrolysé en PVOH-b-PAA ont pu être obtenus et les caractéristiques des différents polymères synthétisés sont reprises dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Caractéristiques des copolymères PVAc-b-PAN précurseurs de PVOH-b-PAA.

PVAc-Co(III)			PAN		PVAc-b-PAN	PVOH	PAA
DP ^{\$}	Mn ^{\$} (g/mol)	Mw/Mn [*]	DP ^{\$}	Mn ^{\$} (g/mol)	Mw/Mn [*]	Mn ^{\$} (g/mol)	Mn ^{\$} (g/mol)
93	8000	1,15	117	6200	1,28	4100	8400
"	"	"	147	7800	1,29	4100	10600
112	9600	1,14	26	1400	1,16	4900	1900

^{\$}déterminé par RMN ^1H , ^{*}déterminé par SEC (DMF).

II.5.3 Partie expérimentale

II.5.3.1 Réactifs utilisés

L'acétate de vinyle (>99%, Aldrich) et l'acrylonitrile (>99%, Aldrich) sont séchés sur CaH_2 distillés sous pression réduite et conservés sous argon à -20°C . Le 2,2'-azo-bis-(4-

méthoxy-2,4-diméthyl valéronitrile) (V-70) (Wako) est conservé à -20°C et l'acétylacétonate de Co (II) (Across) est conservé sous vide. Ils sont utilisés comme reçus. Le DMF (N,N'-diméthylformamide) (99%, Across) est séché sur tamis moléculaire (4Å, en pellets) et conservé sous argon.

II.5.3.2 Modes opératoires

Il est présenté ici la synthèse d'un macro-amorceur de PVAc de masse 9600 g/mol, suivi de sa copolymérisation en PVAc-b-PAN avec une séquence PAN de masse de 1400 g/mol. L'hydrolyse totale de ce copolymère donnera le PVOH-b-PAA avec une masse en PVOH de 4900 et une masse en PAA de 1900 g/mol.

II.5.3.2.1. Synthèse de la première séquence PVAc

Dans un ballon de 100 ml, scellé avec un septum, introduire le Co(acac)₂ (M_w=257,5 g/mol, 0,18 g) et l'initiateur de radicaux V-70 (M_w=308,5 g/mol, 0,703) (V70/Co(acac)₂ = 3,25), et dégazer ces solides par 3 cycles vide-argon. Ajouter à la seringue, sous argon, le monomère d'acétate de vinyle dégazé (d=0,93, V=15 ml). La solution mauve est mélangée à 26°C pendant 72 h. En fin de réaction, à une conversion de 48%, déterminée à la balance thermogravimétrique, des prélèvements sont effectués à la canule directement dans des petits pots pour les analyses SEC DMF ainsi que pour la RMN. Le monomère résiduel est tiré sous vide à température ambiante et le macro-amorceur est conservé sous atmosphère inerte.

II.5.3.2.2. Synthèse de la deuxième séquence PAN

Le macro-amorceur PVAc-Co(acac)₂(III) (M_w=9600 g/mol, Pd=1,14) est dissous sous agitation magnétique dans du DMF (15 ml) préalablement dégazé et sec. Une fois le polymère solubilisé, la solution est amenée à 0°C et le comonomère d'acrylonitrile (3,8 ml) dégazé et froid est ajouté. Lorsque la masse moléculaire désirée est atteinte, en suivant par RMN (après 17 h), le milieu devient plus visqueux, mais toujours homogène et la couleur est passée de rose à gris noir. Sous agitation une solution de TEMPO préalablement dégazée (5 ml d'une solution 1 g/20 ml) ([TEMPO]/[Co(acac)₂] = 2) est ajoutée et laissée sous agitation durant 2 h pour éviter les réactions de couplage. Le milieu réactionnel est dilué dans le DMF et une précipitation du copolymère est effectuée dans un mélange méthanol/eau (20/80). Cette étape de purification est répétée 2 fois (car le méthanol est un bon solvant du PVAc et non du PAN) avant de récupérer le copolymère. Ce dernier est séché dans une étuve à 60°C pendant 2 jours.

II.5.3.2.3. Synthèse du PVOH-b-PAA

Dans 500ml d'un mélange 20/80 éthanol/eau, une hydrolyse totale avec un large excès de KOH (20 OH/ fonction à hydrolyser) par rapport au copolymère PVAc-b-PAN, à 75°C, pendant deux jours, sous reflux donne le PVOH-b-PAA. La solution va alors passer du jaune

au rouge puis au brun (les couleurs sont fonctions de la taille de chacune des séquences). Le volume de solution est réduit à l'évaporateur rotatif. Et avant d'être dialysé avec une membrane en cellulose de 1000 Da pour éliminer les sels formés et l'excès de KOH, le pH est ajusté à 6 avec de l'acide nitrique, (les membranes de cellulose se dégradent en milieu basique, KOH).

II.6 Conclusion

Les connaissances récentes acquises par le CERM ont permis de préparer les copolymères doublement hydrophiles biséquencés et sensibles au pH visés pour notre application.

Des DHBC neutre-cationique comme le PEO-b-P2VP et le PEO-b-PDMAEMA ont d'abord été préparés. Le premier a été synthétisé par ajout d'un macroanion P2VPLi⁺ obtenu par polymérisation anionique vivante à un PEO coiffé d'une fonction époxyde terminale. Le second est issu d'une polymérisation radicalaire par transfert d'atome ou ATRP du DMAEMA à partir d'un macro-amorceur PEO. Ensuite, un DHBC neutre-anionique PAPEO-b-PAA dont la séquence neutre présente une architecture peigne a été obtenu par polymérisation successive de l'AA et de l'APEO par addition fragmentation réversible de transfert de chaîne (RAFT). Enfin, pour changer la nature de la séquence neutre à base de PEO, un PVOH-b-PAA est issu d'une hydrolyse totale d'un PVAc-b-PAA obtenu par polymérisation radicalaire (CMRP) successive du VAc et de l'AN.

Dans les chapitres suivants, ces copolymères seront utilisés pour former des micelles complexes de polyions qui vont structurer la silice à l'échelle mésoscopique. Le Tableau II-6 récapitule tous les DHBC obtenus série par série, exprimés en masses moléculaires et en DP déterminés par RMN ¹H. Les polydispersités sont obtenues par SEC dans le DMF. Les masses moléculaires sont écrites en indice et les DP entre parenthèses. Cette codification est conservée pour tout le manuscrit. La séquence neutre précède la séquence sensible au pH.

Tableau II-6 : Résumé des différents DHBC synthétisés dans ce chapitre.

DHBC exprimés en Mn (g/mol)	DHBC exprimés en DP	Mw/Mn
PAPEO ₆₄₀₀ -b-PAA ₁₄₄₀	PAPEO(14)-b-PAA(20)	1,35
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	PAPEO(29)-b-PAA(42)	1,25
PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	PAPEO(38)-b-PAA(42)	1,26
PAPEO ₂₇₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	PAPEO(59)-b-PAA(42)	/
PAPEO ₁₆₃₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	PAPEO(36)-b-PAA(48)	1,23
PAPEO ₂₀₉₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	PAPEO(46)-b-PAA(48)	1,27
PAPEO ₈₈₀₀ -b-PAA ₅₀₀₀	PAPEO(19)-b-PAA(69)	1,25
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₁₇₀₀	PEO(114)-b-PDMAEMA(11)	1,28
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₇₇₀₀	PEO(114)-b-PDMAEMA(49)	1,23
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₁₃₀₀₀	PEO(114)-b-PDMAEMA(82)	1,16
PVOH ₄₁₀₀ -b-PAA ₈₄₀₀	PVOH(93)-b-PAA(117)	1,28
PVOH ₄₁₀₀ -b-PAA ₁₀₆₀₀	PVOH(93)-b-PAA(147)	1,29
PVOH ₄₉₀₀ -b-PAA ₁₉₀₀	PVOH(112)-b-PAA(26)	1,16
PEO ₅₀₀₀ -b-P2VP ₅₄₀₀	PEO(114)-b-P2VP(51)	1,17
PEO ₂₀₀₀ -b-P2VP ₅₇₀₀	PEO(45)-b-P2VP(54)	1,15
PEO ₂₀₀₀ -b-P2MVP ⁺ ₆₅₀₀	PEO(45)-b-P2MVP ⁺ I(54)	1,15

Chapitre III : Nouvel agent structurant de la silice sensible au pH

Le premier agent structurant de la silice utilisé ici est un système à deux composantes résultant de l'association d'un copolymère séquencé doublement hydrophile, le poly(acrylate méthoxy poly(oxyde d'éthylène))-b-poly(acide acrylique) PAPEO-b-PAA et d'un homopolymère hydrophile aminé d'origine naturelle, un lactate d'oligochitosane noté OC.

Il sera montré dans ce chapitre que ces deux composantes formées de polyélectrolytes ou polyions, peuvent amener, dans des conditions de pH bien déterminées, à la formation des micelles PIC « PolyIon Complex ». Aussi, ces micelles PIC seront utilisées en tant qu'agent structurant de la silice.

Une première partie de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude des micelles PIC: à quels pH ont lieu la formation et la dissociation du complexe de polyions? Quelle est la taille et la forme des objets micellaires ?

Une deuxième partie sera consacrée à l'utilisation des micelles PIC pour nano-structurer la silice. Dans ce chapitre, le cas du complexe PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC pour la synthèse des matériaux hybrides est présenté. La méthode de préparation ainsi que les caractérisations des matériaux seront décrites. L'élimination de la matière organique libèrera ensuite la porosité, dans un premier temps par calcination à haute température, et dans une seconde étude, par lavage du matériau dans l'eau en jouant sur le pH pour dissocier et libérer les polymères.

Une troisième et dernière partie s'intéresse à l'influence de différents paramètres sur les caractéristiques des matériaux : il sera démontré comment une variation de la taille des séquences du DHBC peut induire des changements sur l'organisation des mésophases de silice. D'autres paramètres comme le temps, la température de synthèse, le procédé de préparation... ont également été étudiés.

III.1 Les micelles PIC composées de PAPEO-b-PAA/OC

Dans un premier temps, comme présenté dans la Figure III-1, le point I du schéma général sera détaillé, il est consacré à l'étude des micelles PIC avec le système PAPEO-b-PAA/OC.

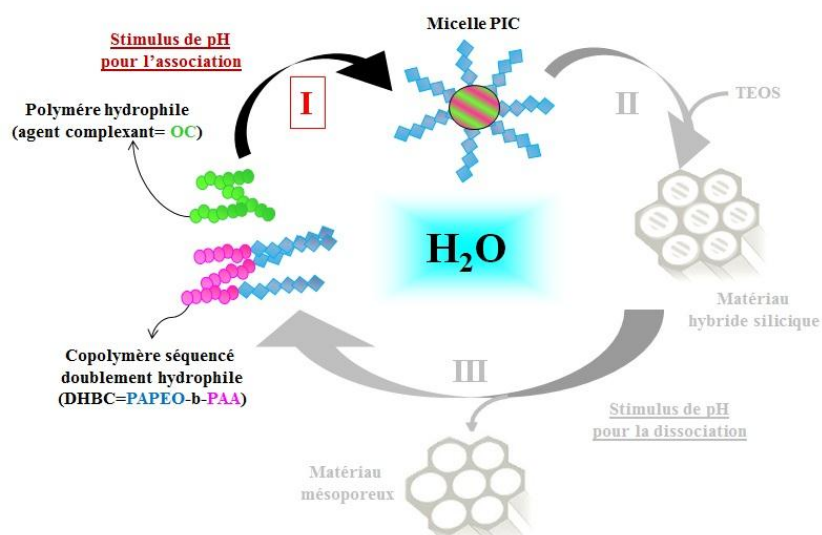


Figure III-1 : Mise en évidence de l'étape I de la stratégie générale : formation de micelles PIC à l'aide du pH.

III.1.1 Partie expérimentale

III.1.1.1 Description des polymères PAPEO-b-PAA et OC

Le copolymère PAPEO-b-PAA synthétisé au chapitre II contient une séquence de PAA sensible au pH. Le pKa moyen est d'environ 4,5. [188] À des pH supérieurs au pKa, il est alors très hydrophile. C'est un polyélectrolyte chargé négativement qui entraîne des répulsions électrostatiques entre ses chaînes. En dessous du pKa, vers les pH acides, il devient neutre et moins soluble.[189-191] C'est un donc un choix volontaire que de synthétiser des polymères avec de petits PAA par rapport à la séquence neutre très hydrophile de PAPEO auquel il sera lié, de cette façon le copolymère pourra rester soluble sur toute la gamme de pH.

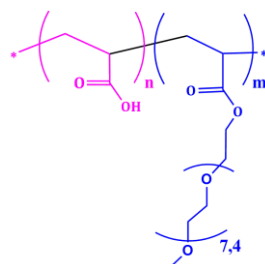


Figure III-2 : Poly(acrylate méthoxy poly(oxyde d'éthylène))-b-poly(acide acrylique).

L'oligochitosanée (OC) a été choisi comme le polyélectrolyte complexant ou agent de micellisation. Ce composé est soluble sur toute la gamme de pH parce qu'il possède une faible masse moléculaire $M_w < 5000$ g/mol et qu'il est désacétylé à 99 %. De petite taille comme la séquence de PAA des polymères PAPEO-b-PAA, l'OC est un candidat de choix pour des micelles PIC. Cette polyamine qui possède un pKa de 6,5 est donc un polyélectrolyte positivement chargé vers les pH acides en dessous de 6,5. Il a été acheté chez Sigma-Aldrich,

et est conditionné sous sa forme acide avec un contre-ion lactate (Figure III-3). La couleur de la poudre est jaune-orangée.

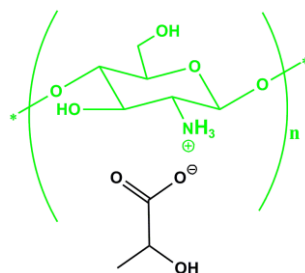


Figure III-3 : Lactate d'oligochitosane (OC).

III.1.1.2 Préparation des suspensions micellaires

Le copolymère et la polyamine sont pesés à la balance analytique. Les volumes sont prélevés avec des micro-pipettes Eppendorf de 20, 200 μ l, 1 et 5 ml. Toutes les solutions mères sont préparées en utilisant de l'eau désionisée, 18 M Ω .cm⁻¹.

La préparation de suspensions micellaires de PAPEO-b-PAA/OC consiste à ajouter la solution d'OC à la solution de copolymère et d'y joindre de l'eau pour avoir la concentration souhaitée. Le pH des mélanges est ajusté à 5,5 avec des volumes minima d'acide ou de base. Le paramètre fixé (important) est le rapport $R = AA/N$, défini comme le nombre de fonctions carboxylates et carboxylique le long des chaînes PAA par nombre de fonctions amines :

$$R = \frac{\text{Concentration molaire de fonctions COO}^- \text{ et COOH}}{\text{Concentration molaire de fonctions amines}}$$

Typiquement, la préparation d'une solution micellaire à base de PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC avec une concentration massique, en pourcentage, de 0,1 % en copolymère s'effectue de la façon suivante : 10 mg de PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀ sont dissous dans 8 ml d'eau et 20 mg d'OC dans 2 ml. Ensuite, est ajouté 0,679 ml de la solution d'OC dans la solution de copolymère pour avoir un $R=1$. Le pH est ajusté à 5,5 avec une solution de NaOH 0,1 M. Enfin, de l'eau est ajoutée pour avoir un volume final de 10ml et ainsi obtenir une concentration massique de PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC de 0,1 %. La solution est très légèrement opalescente à vue d'œil. 1 ml de cette solution est filtré sur 0,220 μ m directement dans un tube en borosilicate de faible épaisseur pour être analysé en diffusion dynamique de la lumière (DDL).

III.1.2 Résultats et discussions

Pour l'étude du système PAPEO-b-PAA/OC, la gamme de pH sur laquelle des micelles sont formées, ainsi que la taille des objets ont d'abord été étudiées en diffusion dynamique de la lumière (DDL). La dissociation des objets micellaires par augmentation de la force ionique a également été suivie. La morphologie et la structure des micelles ont aussi été caractérisées

en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles (acronyme anglais : SAXS pour « Small Angles X rays Scattering »).

III.1.2.1 Prédiction de la gamme de pH de formation des micelles

La formation des micelles est le résultat d'interactions électrostatiques qui se produisent entre les séquences polyacides faibles (PAA, $pK_a=5,5$) et les séquences polybases faibles (OC, $pK_a=6,5$). Les valeurs de ces pK_a permettent de prédire la gamme de pH pour laquelle à la fois les séquences PAA et les chaînes de chitosane sont sous leur forme ionique. Ceci est illustré sur la Figure III-4.

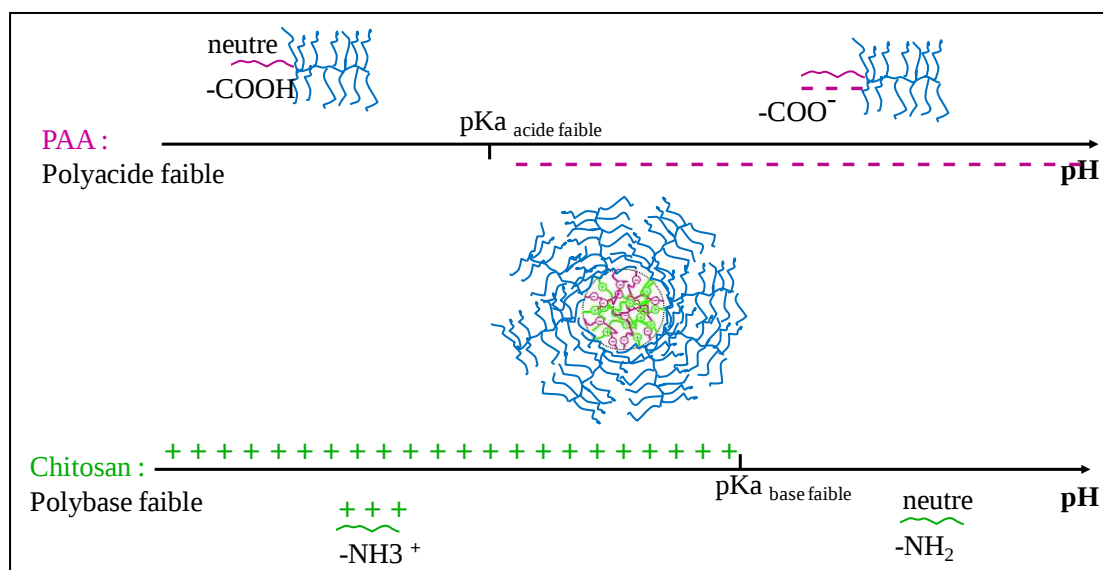


Figure III-4 : Schéma de la gamme de formation des micelles PIC sur une échelle de pH.

Comme le polyacide est partiellement chargé jusqu'à au moins une unité de pH en dessous de son pK_a et que la polybase est chargée jusqu'à au moins une unité de pH au-dessus de son pK_a , les deux polyélectrolytes sont au moins partiellement chargés de $pH=4,5$ à $pH=7,5$. On pourrait donc s'attendre à ce que des micelles se forment sur cette gamme de pH.

III.1.2.2 Gamme de pH de formation des micelles PIC par DDL

Le mélange polymère de PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC, avec une concentration massique de DHBC de 0,1 %, avec un rapport $R=AA/N=1$, a été étudié en diffusion dynamique de la lumière (DDL) à différents pH pour déterminer la gamme de formation des micelles.

Pour ce faire, le pH est d'abord ajusté à 11,4 par un ajout de NaOH 0,2M préalablement filtré ; à ce pH tout est parfaitement soluble et la solution est bien limpide. Le pH est ensuite diminué par des ajouts successifs de petits volumes d'une solution d'HCl (0,1 M ou 0,05 M), aussi préalablement filtrée. Après chaque ajout d'acide jusqu'au pH désiré, le mélange est agité vigoureusement au vortex pendant environ une minute et une mesure de l'intensité

diffusée est effectuée après quelques minutes de repos de la solution dans la cuve d'analyse. Les mesures de diffusion de lumière à différents pH permettent de suivre l'évolution de l'intensité diffusée et de l'indice de polydispersité des objets en fonction du pH (Figure III-5). L'intensité diffusée exprimée sur la figure est une intensité relative (par rapport au toluène) corrigée par la concentration massique totale en polymère C_m (g/l).

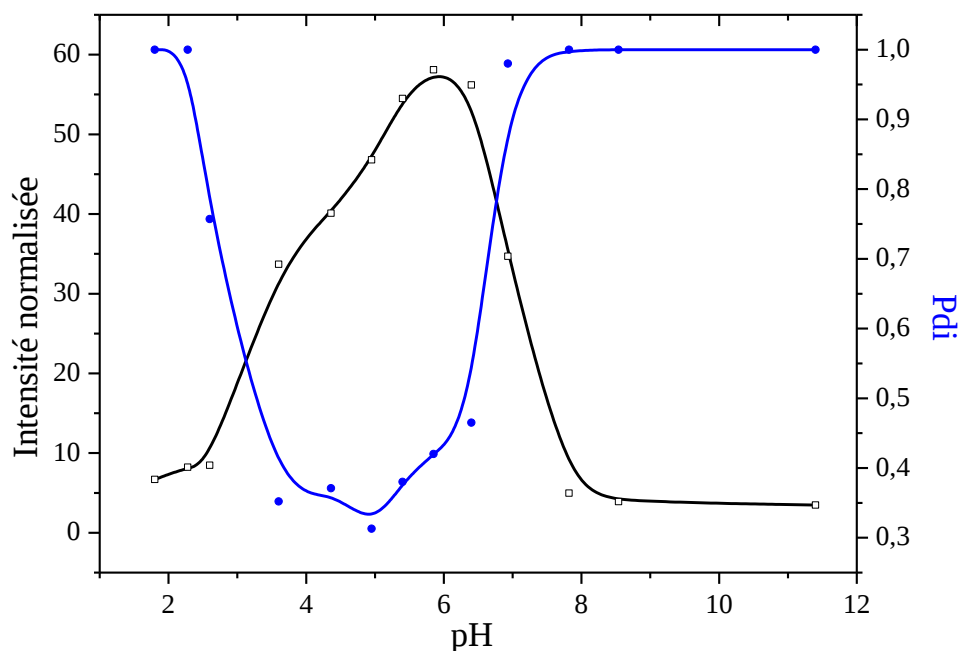


Figure III-5 : Étude DDL de la variation de l'intensité diffusée et de l'indice de polydispersité en fonction du pH de la solution micellaire PAPEO13000-b-PAA3000/OC avec $R=1$, et $C_m=0,1\%$.

Pour rappel, en DDL, l'intensité diffusée est obtenue par la relation suivante :

$$I = kC_mM$$

k = une constante qui dépend de l'appareillage et de la nature de l'objet diffusant.

C_m = la concentration massique.

M = la masse moléculaire des objets diffusants.

À une concentration massique en polymère constante, plus la masse moléculaire d'un objet diffusant est grande et plus l'intensité diffusée est grande. L'analyse de la Figure III-5 montre des variations importantes de l'intensité diffusée et de l'indice de polydispersité en fonction du pH, ce qui traduit la présence d'objets de masses moléculaires différentes lorsque le pH est varié. L'échelle de pH sur laquelle l'étude est effectuée peut se diviser en trois parties :

- $\text{pH} < 3,5$: les valeurs d'intensités sont faibles et les indices de polydispersité sont maximaux. Le mélange est donc constitué de différents objets de petites tailles qui diffusent peu.
- $4 < \text{pH} < 7$: les valeurs d'intensités sont élevées et les indices de polydispersité bas. Le mélange est monodisperse et est composé d'objets diffusant de plus grandes masses moléculaires.
- $\text{pH} > 7$: les valeurs d'intensité sont à nouveau faibles et les indices de polydispersité élevés. Les objets sont faiblement diffusants et ont des masses différentes.

Ces résultats confirment les prédictions (Figure III-4), et s'expliquent plus précisément de la façon suivante : à $\text{pH} < 3,5$, le PAA est neutre, il n'a donc pas d'affinité pour les fonctions ammonium de l'OC : les deux types de polymères ne s'attirent pas, l'intensité diffusée est faible, il y a seulement des unimères en solution. Aucun assemblage mésoscopique n'est formé. Pour $\text{pH} > 4$, le PAA libère ses protons, et des charges négatives apparaissent le long de la chaîne. C'est l'interaction des carboxylates chargés négativement avec les groupements ammonium de la polyamine, qui amène à la formation d'un complexe électrostatique entre les polyions. Ce complexe est insoluble dans l'eau alors que le PAPEO est toujours soluble dans l'eau. La séquence neutre PAPEO lié au PAA, va empêcher la précipitation macroscopique du complexe et va permettre la stabilisation du cœur formé (PAA/OC) non soluble. La formation de micelles PIC d'une polydispersité proche de 0,3 est alors observée. À un $\text{pH} > 7$, c'est cette fois l'OC qui libère ses protons et devient neutre. Il y a dissociation du complexe et les polymères redeviennent solubles avec une intensité diffusée faible. Il a été remarqué que les intensités faibles à $\text{pH} 10-11$ sont inférieures aux intensités faibles à $\text{pH} 2$. En effet, à pH acide, certaines liaisons hydrogène intra et/ou inter-moléculaires entre le PAA et le PAPEO peuvent induire quelques agrégats de faible masse moléculaire, qui conduisent à une légère augmentation de l'intensité diffusée. Il est important de retenir que le pH optimal de micellisation est donc compris entre 5 et 6,5, là où les valeurs de l'intensité diffusée sont les plus élevées.

Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus antérieurement avec un copolymère séquencé linéaire PEO-b-PAA/OC [1]. La courbe de l'intensité diffusée en fonction du pH de la Figure III-6 (Système linéaire PEO-b-PAA/OC) a pratiquement la même allure que celle montrée précédemment. Il semble que ce sont les pK_a des polyélectrolytes faibles qui fixent la zone de formation des micelles : à pH acide, c'est le polyacide qui n'est pas chargé et, à pH basique, c'est la polyamine qui n'est pas chargée.

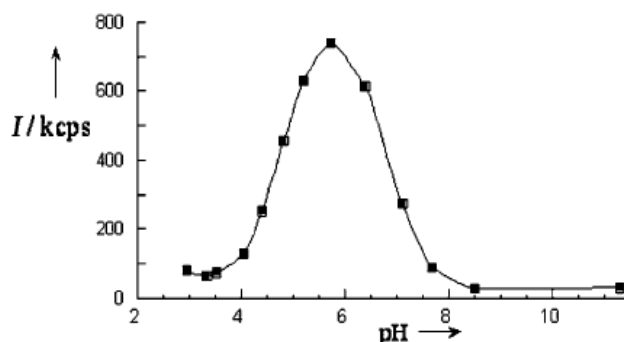


Figure III-6 : Courbe de DDL montrant I en fonction du pH pour un système PEO-b-PAA/OC linéaire.

III.1.2.3 Effet de la taille des séquences du DHBC sur la taille des PIC micelles

Il est bien connu maintenant que le rapport « Volume hydrophile/volume hydrophobe » des copolymères amphiphiles utilisés pour synthétiser des matériaux mésoporeux a un effet direct sur les caractéristiques de la porosité obtenue. Il a également été montré pour la première fois avec l'utilisation du système PEO-b-PAA/OC qu'une variation de la taille des séquences du DHBC pouvait conduire à des changements de la mésoporosité du matériau. En vue d'étudier aussi ces changements de porosité, les tailles des séquences ont été modifiées, aussi bien celles du PAA que celles du PAPEO. Les micelles PIC issues de l'association des différents DHBC avec l'OC en DDL ont été caractérisées.

C'est à un pH de 5,5, (défini « optimal » au point III.1.2.2), que les différentes solutions micellaires ont été préparées, avec une concentration massique de 0,1 % en copolymère dans un rapport AA/N=1. Les différents diamètres hydrodynamiques obtenus en DDL par la méthode des cumulants (Dh_{Cum}) sont donnés dans le Tableau III-1 où les micelles sont réparties en quatre séries A, B, C et D selon des tailles différentes en séquence PAA.

Tableau III-1: Diamètres hydrodynamiques et indices de polydispersité des micelles de PAPEO-b-PAA/OC, $R=1$, $pH=5,5$, après 24h de mise à l'équilibre et filtration sur 220nm.

Série	DHBC/OC	Dh (nm)	pdi
A	PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	48	0.27
	PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	55	0.29
	PAPEO ₂₇₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	73	0.39
B	PAPEO ₁₆₃₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	65	0.22
	PAPEO ₂₀₉₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	72	0.20
C	PAPEO ₈₈₀₀ -b-PAA ₅₀₀₀	105	0.26
	PAPEO ₃₇₀₀ -b-PAA ₈₄₀₀	119	0,26
D	PAPEO ₆₄₀₀ -b-PAA ₁₄₄₀	120	0,42

Aussi bien pour la série A que pour le série B, lorsque la séquence PAA est constante et que la taille de la séquence PAPEO augmente, la taille des micelles augmente également. C'est ainsi que les micelles PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC qui ont une taille de 48 nm passent à une taille de 73 nm avec PAPEO₂₇₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC. Lorsqu'on se rapproche de la symétrie entre les deux séquences et que le PAA devient même plus long que la séquence PAPEO, les tailles des micelles augmentent fortement. Pour le PAPEO₃₇₀₀-b-PAA₈₄₀₀, il est observé que de courtes chaînes de PAPEO parviennent à stabiliser un imposant cœur composé du PAA/OC.

Par contre, pour le PAPEO₆₄₀₀-b-PAA₁₄₄₀, le grand diamètre hydrodynamique mesuré suggère que l'assemblage n'est pas un assemblage régulier de micelles PIC, mais plutôt des agrégats constitués d'un ensemble de petites micelles comme le suggère également la publication suivante [136].

III.1.2.4 Analyse SAXS en solution

L'analyse, par diffusion des rayons X aux petits angles, des suspensions va permettre de savoir si les micelles étudiées ont une structure de type "cœur-couronne", similaire à celle obtenue dans le cas des copolymères linéaires PEO-b-PAA/OC.

L'étude des micelles PIC composées du PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC permet de constater sur la courbe de la Figure III-7 que l'intensité diffusée par ces nano-agrégats ($I(q)$) diminue constamment sur toute la gamme de vecteurs de diffusion q étudiée. Aucun maximum n'est visible. Ceci met en évidence l'absence de facteur de structure et donc d'interaction entre les agrégats. Ce résultat était attendu, les solutions préparées et étudiées étant diluées (0,4 % en poids).

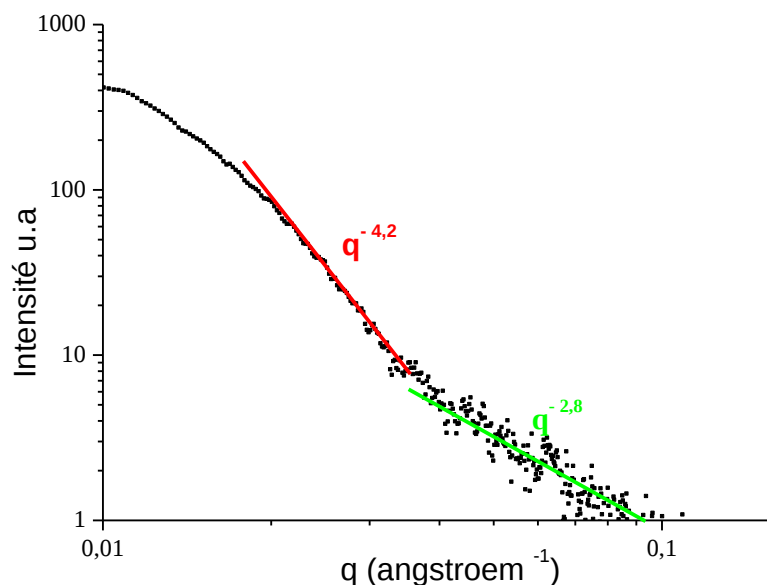


Figure III-7 : Courbe SAXS des micelles PIC PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC.

Toujours sur la courbe de la Figure III-7, si l'intérêt se porte sur les domaines de vecteurs de diffusion q où l'intensité varie comme $q^{-\alpha}$ et qui sont caractéristiques des différentes interfaces du système, il est possible de constater que:

$0,02 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,35 \text{ \AA}^{-1}$: aux vecteurs de diffusion moyens, le profil de l'intensité présente une décroissance rapide. La variation de l'intensité adopte une loi de puissance en $q^{-4,2}$ caractéristique d'une interface abrupte entre le cœur et la couronne. Cette décroissance rapide de l'intensité suggère que la différence de densité électronique entre le cœur et la couronne est grande. La loi de puissance observée est proche de celle obtenue pour des particules compactes présentant une surface lisse et pour lesquelles la loi de puissance est $I(q) \propto q^{-4}$. Ce résultat indique que le cœur de l'agrégat, constitué des séquences PAA chargées négativement, liées par des liaisons électrostatiques aux chaînes d'oligochitosane chargées positivement, est bien défini et présente une interface abrupte avec la couronne de chaînes neutres de polymères.

$0,035 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$: aux grands vecteurs de diffusion, l'interface entre le nano-agrégat et le solvant est caractérisée. Dans cette gamme de vecteurs q , le profil d'intensité suit une loi de puissance en $q^{-2,8}$. Des chaînes de polymère totalement gonflées dans le solvant donnent une valeur de l'exposant de puissance de -1,7 et les chaînes de PEO pour le système linéaire PEO-b-PAA/OC conduisent à un exposant de -2. Ici, le polymère neutre en couronne présente une structure en peigne et non linéaire, cet exposant de -2,8 peut révéler que la couronne a une configuration plutôt dense.

Le rayon de giration est une autre caractéristique de la dimension globale de l'objet diffusant qui ajoute une information complémentaire par rapport au diamètre hydrodynamique. Le rayon de giration est la moyenne quadratique des distances atomiques de la molécule depuis le centre de gravité, pondérée par la densité électronique. Il est déterminé par l'approximation de Guinier : $I(q) \approx \exp(-q^2 R_g^2/3)$, dans le domaine des faibles valeurs de q (domaine de Guinier).

Le rayon de giration peut ainsi être calculé à partir de la pente de la partie linéaire de la représentation de Guinier $\log(I)$ en fonction de q^2 . La mesure du rayon de giration pour les micelles PIC PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC donne : $R_g = 13,6 \text{ nm}$. Ce R_g mesuré est nettement plus petit que le rayon hydrodynamique déterminé en DDL ($R_h \text{ cum.} = 32,5 \text{ nm}$). Ceci s'explique par le fait que le rayon hydrodynamique prend lui en compte le cœur de l'agrégat, la totalité de la couronne de chaînes PAPEO gonflées par le solvant, mais aussi la couche d'hydratation en forte interaction avec les chaînes de la couronne. C'est pourquoi les valeurs de rayon hydrodynamique sont nettement supérieures au rayon de giration.

Dans la littérature, le rapport R_g/R_h est utilisé comme une « empreinte digitale » de la structure de l'objet diffusant [192,193]. À chaque morphologie est associé un rapport R_g/R_h particulier. Pour les nano-agrégats PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC étudiés ici, $R_g/R_h = 0,42$.

Cette valeur plus faible que celle de la sphère homogène ($R_g/R_h=0,77$) rejoint celles retrouvées dans la littérature dans le cas des micelles sphériques constituées de copolymères à séquences amphiphiles ($0,3 < R_g/R_h < 0,8$) [194,195] ou dans le cas de micelles complexes de coordination métalliques. D'une manière générale, les valeurs de R_g/R_h inférieures à 0,77 sont toujours associées dans la littérature à une structure sphérique de type "cœur-couronne". Les valeurs de ce rapport donnent aussi des informations sur l'état de gonflement du cœur des micelles par le solvant. En effet, plus le cœur est gonflé par le solvant, moins celui-ci est dense, ce qui entraîne une baisse du rayon de giration. D'autre part, le gonflement des chaînes polymères conduit à l'augmentation du rayon hydrodynamique et donc à une diminution de la valeur du rapport R_g/R_h . Ici, notre couronne est plus dense qu'une couronne de chaînes linéaires de PEO qui auraient la même masse que les chaînes de PAPEO. Ainsi, la couronne, ici, plus dense, contribue à faire augmenter la valeur du R_g/R_h (car R_h plus faible). Toutes ces considérations influencent les valeurs des R_g et des R_h . Il est difficile d'évaluer le rôle de chaque paramètre, car les analyses SAXS n'ont pas été effectuées sur les micelles de chacun des copolymères PAPEO-b-PAA

III.1.2.5 Analyses MET de micelles PIC

L'analyse par MET a permis d'observer les nano-agrégats à température ambiante après dépôt et séchage d'une goutte de suspension colloïdale 0,2 % en poids du mélange PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, à pH=5,5 et $R=1$, sur un film continu de carbone sur une grille de MET. La Figure III-8 est une image de MET obtenue avec ce mélange qui permet d'observer des objets micellaires avec une morphologie sphérique. Une moyenne des mesures de taille sur 20 objets, résulte en un diamètre moyen de 31,5 nm avec une erreur sur cette moyenne de +/- 4,5 nm.

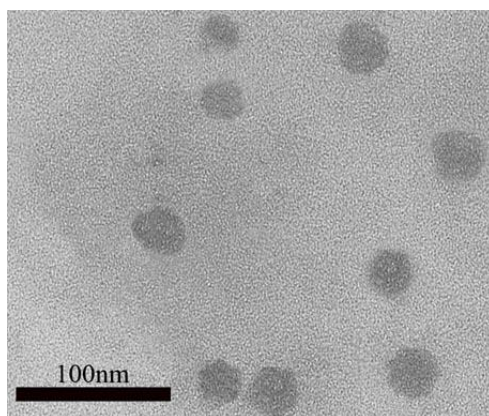


Figure III-8 : Image de microscopie électronique à transmission (MET) (à température ambiante, goutte séchée, sur film de carbone) d'un agrégat issu du mélange copolymère PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, à pH=5,5 et $R=1$.

Les rayons de ces objets mesurés en MET de ~15,7 nm sont bien inférieurs à celui mesuré en DDL de 31,5 nm. Mais les objets observés sont figés dans un état sec. La couronne de

PAPEO n'est pas étendue comme dans un bon solvant et le cœur n'est plus hydraté. Il peut donc y avoir une rétraction importante des polymères. Cette concentration atomique des polymères vers le centre de gravité de l'objet micellaire conduit à un contraste plus important des objets en MET. Cette taille de 15,7 nm se rapproche plus du rayon de giration R_g de 13,6 nm.

III.1.2.6 Dissociation des micelles PIC avec la force ionique

Les interactions électrostatiques qui ont lieu entre les fonctions carboxylates présentes sur les séquences PAA des copolymères et les fonctions amines protonées de l'OC constituent la force directrice de la formation des micelles. Il a été mis en avant précédemment que le pH est un paramètre décisif qui permet de contrôler la micellisation et la dissociation des micelles en jouant sur les degrés d'ionisation des polyacides et polybases faibles mis en jeu. Plusieurs études dans la littérature ont montré qu'il était aussi possible d'induire la dissociation des complexes électrostatiques formant le cœur des micelles composées de DHBC neutre-ionique et d'homopolyélectrolytes par une variation de la force ionique du milieu [108,128,196-199]. La maîtrise de la dissociation des micelles constitue un objectif important pour libérer la porosité de matériaux inorganiques structurés dans des conditions de pH et de température douces. À ce titre, la connaissance des valeurs précises de force ionique à ajuster pour conduire à la dissociation des micelles est précieuse.

Pour effectuer cette étude avec le mélange PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, différentes solutions contenant les micelles préformées à un pH=5,5 ont été préparées et des quantités croissantes en NaCl ont été ajoutées à chacune de ces solutions. Après agitation des solutions pendant 24 h, les analyses de DDL sont effectuées et l'on mesure surtout l'intensité diffusée en fonction de la force ionique.

Sur la Figure III-9, on observe aux plus faibles valeurs de la force ionique que l'intensité diffusée augmente progressivement. Cette augmentation est probablement due à un gonflement du cœur à cause de son hydratation au début du phénomène d'écrantage des charges. Ensuite une diminution de l'intensité est attribuée à la dissociation des micelles, induite par l'écrantage total des charges portées par les polyélectrolytes. Il faut une concentration en NaCl de 0,7 M pour dissocier totalement les complexes formés entre l'OC et les PAA du PAPEO-b-PAA.

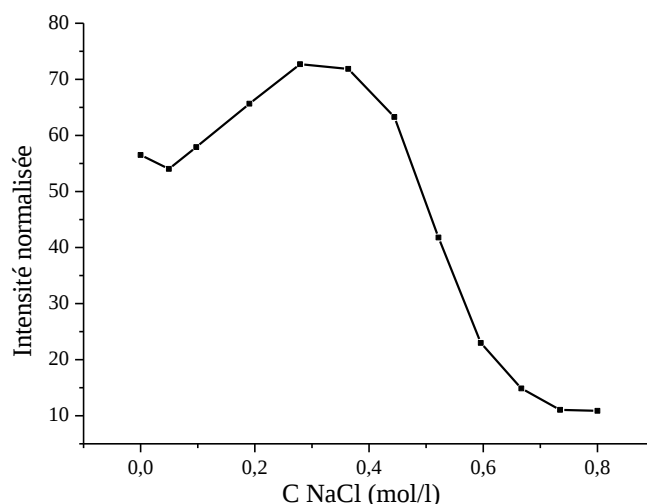


Figure III-9 : Variation de l'intensité normalisée en fonction de la concentration en NaCl pour le mélange PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, $R=1$, $pH=5,5$.

Les groupes de Kabanov, Kataoka, Cohen Stuart, Jérôme et Gérardin trouvent des concentrations en sel comprises entre 0,4 et 0,8 mol/l pour les micelles PIC. Avec 0,7 M en NaCl pour dissocier les micelles PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC étudiées ici, l'ordre de grandeur est sensiblement le même.

Les études de l'influence de la force ionique sur les autres systèmes avec des copolymères PAPEO-b-PAA variables n'ont pas été effectuées, mais il est intéressant de noter que, lors de la thèse de J.Reboul [199] avec le PEO-b-PAA/OC, il est apparu qu'une variation du degré de symétrie du copolymère avait des conséquences sur la dissociation des micelles. Ainsi pour le mélange PEO₂₀₀₀-b-PAA₄₆₀₀/OC, 0,8M en NaCl est nécessaire pour entraîner la dissociation des micelles alors que pour le PEO₅₀₀₀-b-PAA₂₄₀₀, 0,4M suffisait. Une plus grande stabilité vis à vis de la force ionique pour le PEO₂₀₀₀-b-PAA₄₆₀₀/OC est observée car le copolymère conduit à la création d'une plus grande quantité de liaisons électrostatiques au sein du cœur des micelles avec la polybase que le copolymère PEO₅₀₀₀-b-PAA₂₄₀₀. Une plus grande quantité de sel est alors nécessaire pour écranter la totalité des charges. La stabilité observée avec le copolymère dont le bloc PAA est le plus long, est aussi probablement due au fait que celui-ci conduit à la formation de complexes formés de chaînes beaucoup plus enchevêtrées que lorsque le PAA est court.

L'influence de l'agent complexant polyamine sur la résistance des micelles à la force ionique est étudiée au chapitre IV.

III.1.3 Conclusion

Comme pour le PEO-b-PAA/OC, le mélange de copolymères PAPEO-b-PAA avec des chaînes d'oligochitosane conduit à la formation d'agrégats bien définis lorsque le pH de la solution est ajusté sur une gamme bien précise entre pH 3,5 et 6,5. Une analyse en diffusion dynamique de la lumière (DDL) a permis de déterminer les valeurs limites de la gamme de pH sur laquelle les nano-agrégats les mieux définis sont formés. La morphologie, les dimensions et la structure interne de type "cœur-couronne" des nano-agrégats ont ensuite été confirmées en combinant DDL, microscopie électronique en transmission (MET) et diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Pour le mélange PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, trois rayons des nano-agrégats ont été déterminés. Ils sont auto-cohérents et permettent d'appréhender les dimensions de ces nano-agrégats. La Figure III-10 propose une représentation de la structure interne des nano-agrégats et des trois différents rayons mesurés.

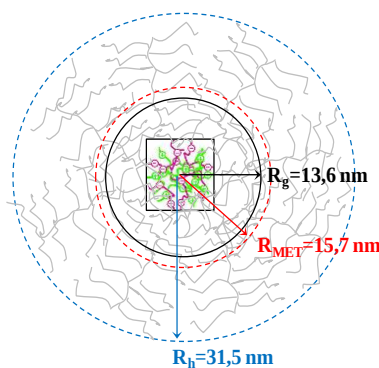


Figure III-10 : Valeurs des rayons mesurés pour les micelles PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, à pH=5,5 R=1 : le R_g en SAXS, le R_{MET} en MET et le R_h en DDL.

Dans le but de pouvoir dissocier et extraire les micelles PIC du matériau inorganique mésostructuré visé. Ajuster le pH en milieu acide ou en milieu basique devrait conduire à la dissociation. Il est important de dire que ce processus d'association ou de dissociation avec le pH est très rapide pour les mélanges polymères, inférieur à 30 sec. Il est également possible d'induire la dissociation des complexes électrostatiques formant le cœur des micelles composées de DHBC neutre-ioniques et d'homopolyélectrolytes par une variation de la force ionique du milieu, pour le mélange PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, à pH=5,5 R=1, une concentration en NaCl de 0,7 M est nécessaire afin d'obtenir une dissociation complète des micelles.

III.2 Structuration de la silice avec des micelles PIC à base de PAPEO-b-PAA/OC

C'est maintenant l'étape II du schéma général, qui traite de l'utilisation des micelles PIC PAPEO-b-PAA/OC, en tant qu'agents structurants de phases siliciques qui va être étudiée. Comme pour le système PEO-b-PAA/OC avec une couronne de chaînes linéaires, la stratégie utilisée dans ce travail de thèse est directement inspirée d'une voie de synthèse de la littérature qui met en jeu des tensioactifs non-ioniques de type Pluronic PEO-b-PPO-b-PEO. Ces petites macromolécules s'assemblent spontanément sous forme de micelles en milieu aqueux. Les interactions entre les séquences PEO, qui forment la couronne des micelles et les précurseurs de la silice sont à l'origine du pouvoir structurant de ces micelles.

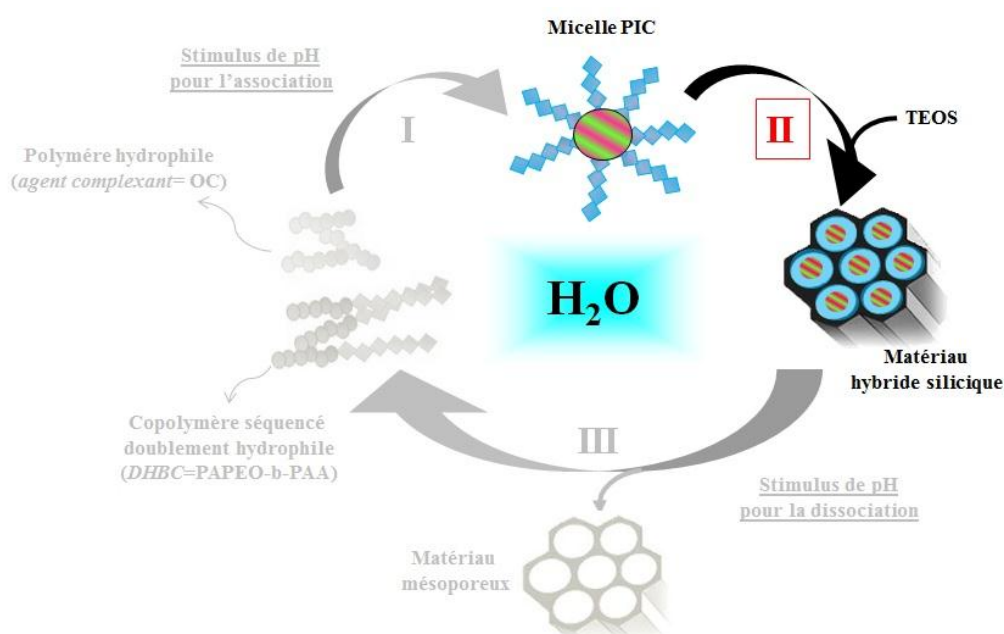


Figure III-11 : Mise en évidence de l'étape II de la stratégie générale : utilisation de micelles PIC pour synthétiser un matériau hybride polymère/silice.

III.2.1 Matériaux hybrides

Dans cette partie, la structuration de matériaux hybrides à l'aide de micelles PIC est présentée dans le cas du système PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC.

III.2.1.1 Partie expérimentale

Les études antérieures avec les micelles PEO-b-PAA/OC pour nanostructurer la silice ont été réalisées en fixant plusieurs paramètres. La séquence PEO interagissant avec les espèces inorganiques, le rapport molaire entre les oxydes d'éthylène (EO) du PEO et les siliciums (Si) avait été fixé à un (EO/Si=1). Pour avoir la neutralisation des polyélectrolytes amenant à la

formation des micelles PIC le rapport entre les fonctions carboxylate et les fonctions amine était également fixé à un (AA/N=1). Avec le PEO-b-PAA la concentration massique utilisée était de 5 %.

Pour les synthèses de matériaux avec les PAPEO-b-PAA/OC, nous avons aussi gardé les rapports EO/Si et AA/N fixés à un en tenant compte qu'une fonction acrylate de PEO contient 8 unités EO. Mais avec les PAPEO-b-PEO qui sont de masses moléculaires plus grandes et qui forment avec l'OC des micelles plus grandes que les PEO-b-PAA anciennement utilisés, nous avons travaillé avec une concentration massique d'environ 2 %.

Typiquement, la synthèse d'un matériau hybride à partir du système PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC est réalisée de la façon suivante : dans un flacon de 20 ml, à fond plat en verre, 190 mg de PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀ sont dissous dans 7 ml d'H₂O. Dans un autre flacon de 5 ml, 110 mg d'OC sont dissous dans 2 ml d'H₂O. Pour avoir un rapport AA/N égale à 1 sont ajoutés 1,854 ml de la solution d'OC (soit 102 mg) à la solution du copolymère et le pH du mélange est alors de 3,8. Ensuite, le pH est descendu à 2 avec une solution 2M d'acide nitrique. À ce pH 2, 0,637 ml de TEOS sont ajoutés et une hydrolyse s'effectue. Après 20 min, sous agitation vigoureuse, l'émulsion entre le TEOS et l'eau se transforme en une solution homogène signalant une hydrolyse complète du TEOS. Le pH du mélange obtenu, mesuré en continu sous agitation, est ensuite élevé à 5,5 avec des solutions de soude 2 et 0,5 M. Le volume final est alors d'environ 10 ml, le flacon est fermé et la solution est laissée sous agitation magnétique minimum dans un bain d'huile à 30 °C. Un précipité blanc commence à se former en quelques minutes. Après 24 h, la solution est filtrée et le précipité est placé dans une étuve à 40°C durant 48 h.

III.2.1.2 Résultats et discussions

Pour caractériser la poudre blanche obtenue, la composition du matériau hybride a d'abord été déterminée en combinant plusieurs techniques comme l'analyse infrarouge (IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse élémentaire (AE). Ensuite l'aspect de notre poudre a été observé en microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, l'organisation texturale du matériau hybride a été observée par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).

III.2.1.2.1. Composition du matériau hybride

III.2.1.2.1.a. Analyse infrarouge

L'analyse IR présentée en Figure III-12 a permis d'avoir des informations qualitatives sur la composition du produit final. Elle a permis de montrer que toutes les espèces utilisées lors de la synthèse sont présentes dans le matériau solide. La bande à 2900 cm⁻¹ est la bande de vibrations par étirement des liaisons C-H. Elle met en évidence la présence d'espèces organiques au sein du matériau. La bande large à 1570 cm⁻¹ prouve la présence des chaînes

d'oligochitosane, car celle-ci correspond aux vibrations par flexion des liaisons N-H des amines primaires. À 1720 et 1670cm^{-1} sont observés les bandes caractéristiques des fonctions acides carboxyliques C=O et carboxylates du PAA du PAPEO-b-PAA. La bande intense à 1080 cm^{-1} correspond à la bande d'étirement asymétrique de la liaison Si-O. Cette bande montre l'existence du réseau d'oxyde de silicium. La bande moins intense à 790 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons Si-OH et met en évidence que la condensation des espèces siliciques n'est pas totale à la fin de la synthèse.

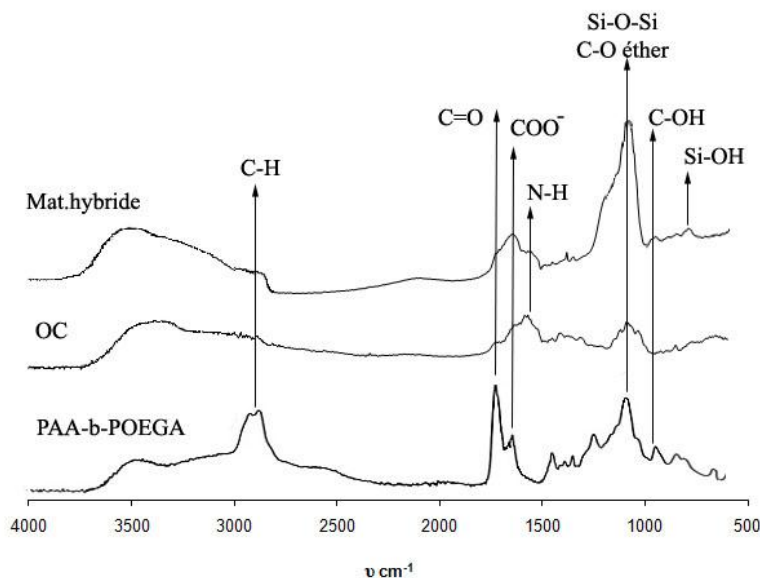


Figure III-12 : Spectres IR : (de haut en bas) matériau hybride obtenu l'agent structurant PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC, l'OC et le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀.

1.1.1.1.a. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer les pertes de masses engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz. Le traitement thermique est communément utilisé pour l'analyse des matériaux structurés à partir d'agents structurants organiques. L'analyse consiste à chauffer l'échantillon de 30°C à 800°C sous flux d'air. La vitesse de montée en température est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cette analyse permet d'estimer les quantités d'eau, de matière organique et de silice présentes dans le matériau.

La Figure III-13 montre le résultat d'une analyse pour un matériau hybride obtenu à partir de PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC, $R=1$. Trois pertes de masse distinctes sont observables sur cette gamme de température :

- $T < 110^{\circ}\text{C}$: déshydratation due à la perte des molécules d'eau physisorbées, liées à la surface par liaisons hydrogène avec des silanols en interaction.
- $110^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$: perte de l'agent structurant organique par combustion, décomposition puis vaporisation.

- $T > 550^\circ\text{C}$: déshydroxylation de la silice causée par la perte de molécules d'eau par condensation de deux silanols en interaction pour former une liaison siloxane. Une faible quantité d'espèces siliciques n'a pas condensé.

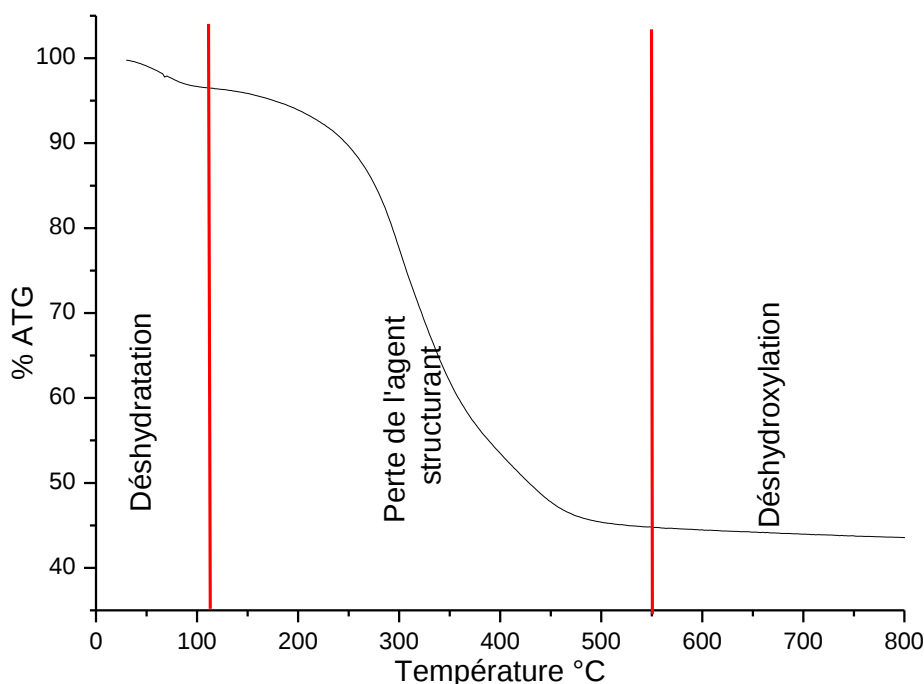


Figure III-13 : Analyse thermogravimétrique du matériau hybride obtenu avec le $\text{PAPEO}_{17200}\text{-b-PAA}_{3000}/\text{OC}$, $R=1$.

Une perte de masse de 51% entre 110-550°C est due à la volatilisation de la matière organique correspondant à l'agent structurant. Ceci correspond à 180 mg sur les 354 mg de matériau sec récupéré à la fin de la synthèse. Au départ, ont été introduits 190 mg de DHBC et 68,9 mg de chitosane (masse sans les contre-ions lactates) soit un total de 258,9 mg, le rendement massique en matière organique est donc de 69,5%. Le rendement molaire en silice est calculé à partir de la masse résiduelle en silice déterminée à 800°C à la fin de l'analyse thermogravimétrique. La silice représente 44 % de la masse du matériau hybride soit une masse de 156 mg ($n_{\text{Si}}=0,0026$ mol) sur les 354 mg du matériau sec hybride récupéré en fin de réaction. Au départ, il y avait 0,637 ml de TEOS, soit 595 mg ($n_{\text{Si}}=0,0029$ mol), le rendement molaire en silicium calculé est donc de 91%.

III.2.1.2.1.b. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires du carbone et de l'azote du matériau hybride permettent de déterminer la composition de la matière organique à l'aide des équations suivantes :

$$\%m_C = \left(\%m_{OC} \times \%m_{\frac{C}{OC}} \right) + \left(\%m_{DHBC} \times \%m_{\frac{C}{DHBC}} \right) \quad (1)$$

$$\%m_{NC} = \left(\%m_{OC} \times \%m_{\frac{N}{OC}} \right) \quad (2)$$

$\%m_C$: pourcentage massique en carbone obtenu par analyse élémentaire.

$\%m_N$: pourcentage massique en azote obtenu par analyse élémentaire.

$\%m_{N/OC}$: pourcentage massique en azote par unité d'oligochitosane.

$\%m_{C/OC}$: pourcentage massique en carbone par unité d'oligochitosane.

$\%m_{C/DHBC}$: pourcentage massique en carbone par unité DHBC où PAPEO-b-PAA.

Le $\%m_C=24,3\%$ et le $\%m_N=1,21\%$ permettent donc de connaître le $\%m_{OC}$ et le $\%m_{DHBC}$ car le $\%m_{N/OC}=8\%$, le $\%m_{C/OC}=41,1\%$ sont connus ainsi que le $\%m_{C/DHBC}=52,4\%$. Dans le matériau, le $\%m_{OC}$ est de 15,1 % et le $\%m_{DHBC}$ est de 34,5%. Avec 354mg de matériaux hybrides, il y a 53,5 mg d'OC et 122,1 mg, ce qui correspond à un rendement en PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀ de 64% et en OC de 78%.

Après les calculs, le rapport molaire AA/N des micelles dans le matériau hybride a pu être déduit. La valeur $R = 0,81$ est déterminée. Cette valeur est plus faible que le rapport initial $R=1$. Ceci peut être dû au fait que l'amine chargée positivement peut également interagir avec une partie de la silice chargée négativement à $pH=5,5$ et qu'il y aurait donc peut-être une fraction faible d'OC non complexé au DHBC, donc en excès par rapport au taux nominal $R=1$.

Le Tableau III-2 reprend les résultats obtenus précédemment avec le PEO₅₀₀₀-b-PAA₁₆₀₀/OC ainsi que ceux obtenus avec le mélange PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC. Il est observable que dans les deux cas, le rendement en silicium est presque total puisque le rendement $\geq 90\%$. Pour le système avec le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC, les rendements sont supérieurs de 20% en DHBC et de 30% en OC. Mais le rapport AA/N qui restait égal à 1 avant et après la synthèse pour le PEO₅₀₀₀-b-PAA₁₆₀₀/OC se retrouve, ici, inférieur à 1 pour le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC. Peut-être est-ce un problème d'accessibilité des fonctions carboxylates lorsque la couronne est imposante et dense comme celle formée de PAPEO.

Les rendements plus grands en copolymère et en OC obtenus ici, par rapport à ceux obtenus dans les études antérieures de J.Reboul avec le copolymère linéaire sont peut-être dus au fait que les concentrations massiques en polymères utilisées ici sont plus faibles que dans le cas de J.Reboul et il est connu, dans le cas des systèmes précipités complexes de polyélectrolytes, que la fraction en polymère précipité augmente avec la dilution du mélange.

Tableau III-2 : Résultats d'ATG et d'AE obtenus avec l'hybride Silice/
(PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC).

Agents structurants	C _m (DHBC) %	Rendement (%)			AA/N
		DHBC	OC	Si	
PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /OC	2%	64	78	91	0,81
PEO ₅₀₀₀ -b-PAA ₁₆₀₀ /OC	5%	43	48	90	0,97

III.2.1.2.2. Caractérisation morphologique et structurale des poudres obtenues

III.2.1.2.2.a. Analyse MEB

La Figure III-14 montre une image MEB du matériau hybride à base de silice. La morphologie de l'échantillon n'est pas très bien définie. Elle présente des particules agglomérées d'une taille allant de 1 à 2 μm , de formes variables, avec des tendances sphériques. De petits fragments sont également présents, ils disparaissent lorsque le matériau est lavé.

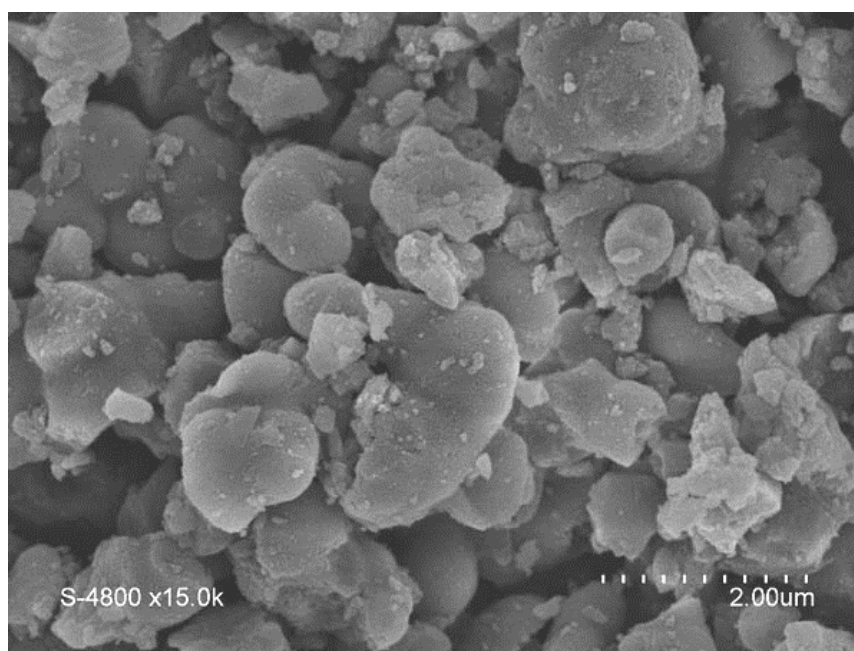


Figure III-14 : Image MEB du matériau hybride obtenu à partir du système PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC, R=1.

Pour rappel, la voie de synthèse utilisée est effectuée en deux étapes : une première étape d'hydrolyse du TEOS en silanols à pH 2 et une deuxième étape, de synthèse du matériau à pH 5,5. Il faut considérer le fait que l'augmentation de pH de 2 à 5,5 n'est pas instantanée. Elle est réalisée par des additions successives de NaOH. La vitesse de condensation des silanols en siloxane est dépendante du pH et donc ne va pas être constante au cours de la synthèse. Elle va s'effectuer de plus en plus vite. Une partie du matériau sera même formée avant d'atteindre le pH final désiré (ici 5,5). Ce ne sont donc pas les conditions idéales pour pouvoir contrôler

la morphologie des particules. Habituellement, pour former des morphologies bien définies et monodisperses, il faut travailler à pH acide, où la vitesse de condensation de la silice est très faible et l'interaction avec le PEO très forte entraînant une séparation de phases plus lente et constante. C'est l'énergie libre de surface qui détermine la morphologie du matériau. Une morphologie sphérique avec une courbure élevée est préférentiellement générée afin de minimiser l'énergie de surface. En conséquence, la morphologie sphérique est obtenue pour les systèmes à base de PEO, uniquement dans le cas où des synthèses de silice sont effectuées en milieu acide et où la condensation de la silice est la plus lente possible.

La Figure III-15 présente aussi une image MEB du même échantillon, mais à un agrandissement plus important. La surface des particules n'est pas lisse. L'échantillon est poreux en surface et sur certaines zones de la photo, la porosité intérieure des particules peut être mise en évidence.

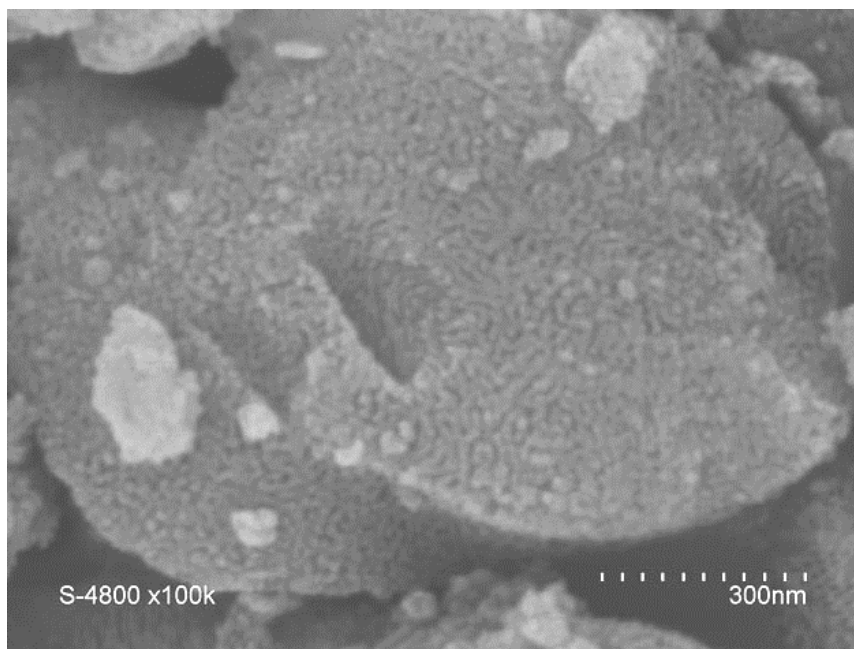


Figure III-15 : Image MEB avec un agrandissement plus important du matériau hybride obtenu à partir du $\text{PAPEO}_{17200}\text{-b-PAA}_{3000}/\text{OC}$, $R=1$.

III.2.1.2.2.b. Analyse MET

Les particules du matériau hybride synthétisées à pH 5,5 sont immobilisées dans une résine de poly(acide acrylique) hautement réticulée. Il est alors possible d'effectuer de coupes fines d'une épaisseur de 70 nm avec un ultra microtome. Cela va permettre l'observation de l'organisation interne du matériau par microscopie électronique à transmission (MET).

La micrographie électronique du matériau hybride synthétisé à pH 5,5 (Figure III-16) révèle une mésostructure hautement organisée avec différentes orientations du réseau poreux. Les micelles s'arrangent selon des réseaux hexagonaux cylindriques multidirectionnels.

Ce résultat met en évidence que la couronne de structure peigne de PAPEO est capable d'interagir avec les précurseurs de silice d'une façon similaire à une couronne de type PEO linéaire pour conduire à la formation de mésostructures hautement organisées. Ces résultats sont donc similaires à ceux obtenus avec le mélange $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PAA}_{1600}/\text{OC}$ où le PEO linéaire produisait la précipitation de mésostructures hybrides micelles-silice de type cylindrique hexagonale.

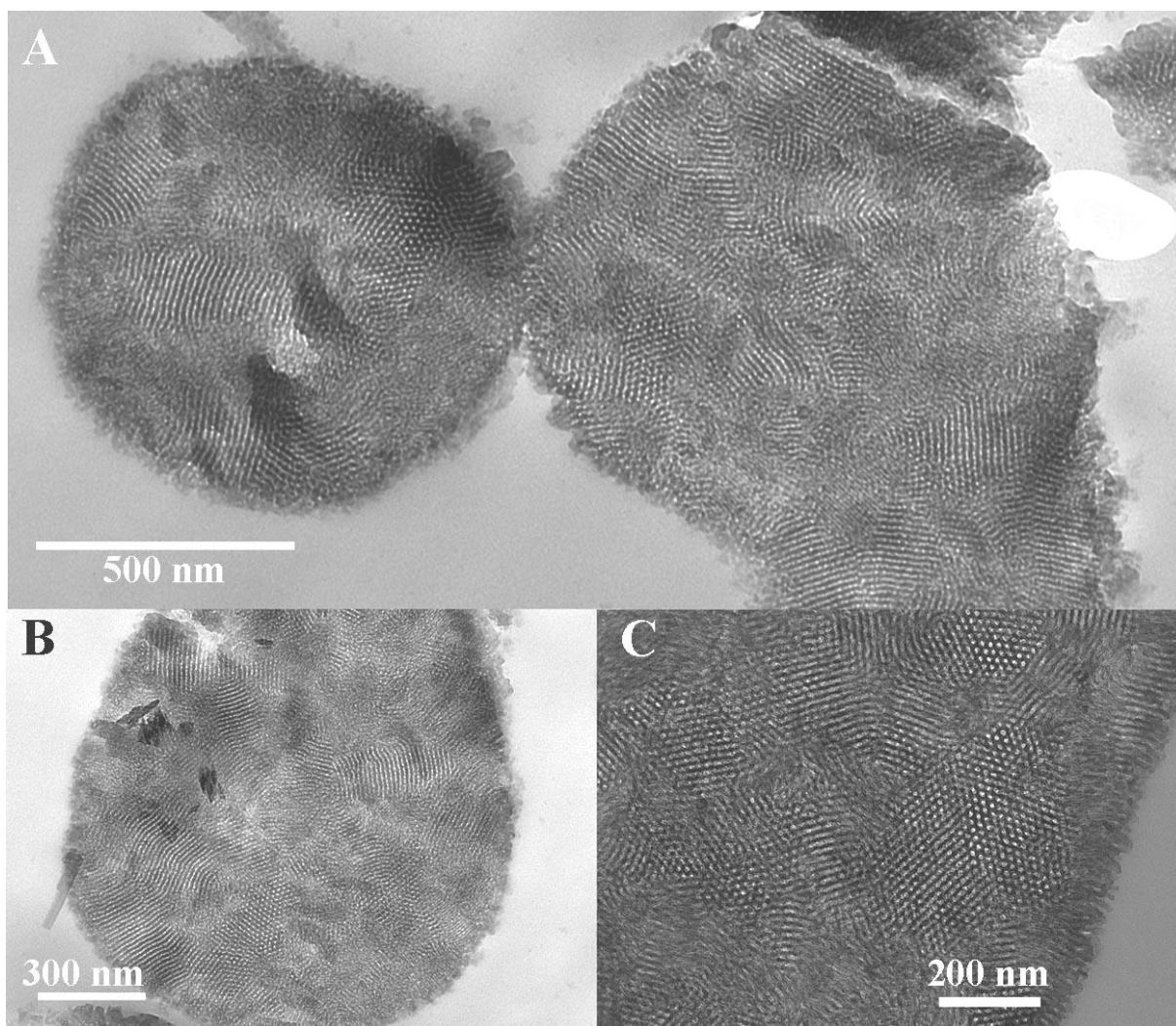


Figure III-16 : Images MET de coupes ultramicrotomées du matériau hybride obtenu avec le $\text{PAPEO}_{17200}\text{-b-PAA}_{3000}/\text{OC}$. La phase silicique apparaît en sombre et la phase organique en blanc.

La Figure III-17 montrant les trois orientations principales d'un réseau hexagonal cylindrique permet d'interpréter plus facilement la Figure III-16 de MET car sur certaines zones sont visibles des hexagones et sur d'autres sont visibles les canaux.

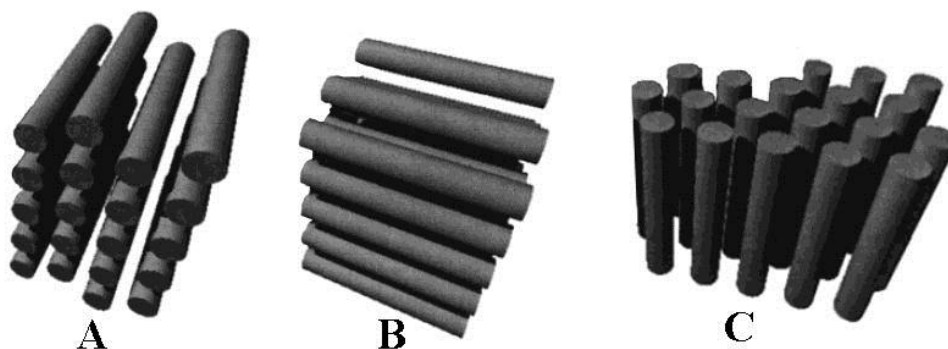


Figure III-17 : Schéma des trois orientations possibles d'un réseau hexagonal cylindrique.

Pour que le réseau soit hexagonal, plusieurs rapports de distances inter-réticulaires caractéristiques de ce réseau doivent être retrouvées, soit :

$$\frac{d_{100}}{d_{100}} = 1, \frac{d_{100}}{d_{110}} = 1,73, \frac{d_{100}}{d_{200}} = 2, \frac{d_{100}}{d_{210}} = 2,63$$

où d_{100} , d_{110} , d_{200} et d_{210} sont généralement notées par d_0 , d_1 , d_2 et d_3

Une image MET est riche d'information et la transformée de Fourier¹ (Figure III-18) de l'image C de la Figure III-16 permet de mettre en évidence des spots de diffraction dont il est possible d'obtenir trois distances caractéristiques $d_{0(\text{MET})}=13$ nm, $d_1=7,5$ nm et $d_2=6,5$ nm.

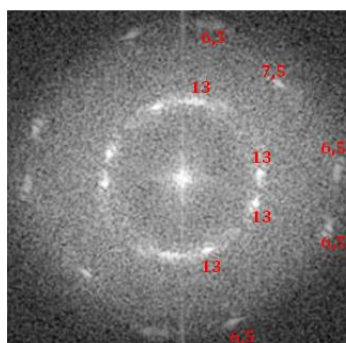


Figure III-18 : FFT de l'image C de la Figure III-16 (Matériau hybride PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC).

Le calcul des différents rapports des distances caractéristiques donne les résultats suivants : $d_0/d_0=1$, $d_0/d_1=1,73$ et $d_0/d_2=2$. Les trois distances relevées sont donc bien caractéristiques d'un réseau hexagonal. Ce sont donc les distances entre les plans (100), (110) et (200) d'une structure de type hexagonale en deux dimensions.

Dans le cas de phases cylindriques hexagonales, la distance centre à centre entre les cylindres calculée par la relation $d_{c-c} = (2/\sqrt{3})d_0$ est de 15 nm ($d_{c-c}(\text{F})$).

¹ Transformée de Fourier effectuée avec le logiciel gratuit de traitement d'image ImageJ version 1.42q.

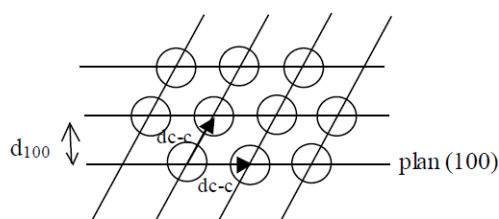


Figure III-19 : Schéma de l'arrangement hexagonal des micelles complexes avec visualisation des plans (100), de la distance associée $d_{0(MET)} = 13$ nm. Et la distance centre à centre $d_{c-c(MET)}$ (ou paramètre de maille) = 15 nm.

La taille des pores mesurée de façon approximative en analysant l'image MET est de 9 nm ($d_{p(MET)}$). Le diamètre des pores ne peut pas être comparé au Dh de la micelle mesuré en DDL, car l'empreinte du matériau est obtenue à partir de micelles hybrides cylindriques et non à partir des micelles sphériques gonflées dans l'eau observées en DDL.

Comme la distance centre à centre et la taille des pores sont connues, il est également possible de déterminer de façon approximative l'épaisseur des murs qui est d'environ 6 nm.

III.2.1.2.2.c. Analyse SAXS

L'analyse par MET a mis en évidence que l'organisation du réseau de silice autour des micelles complexes lors de la polymérisation inorganique ne se fait pas de façon unidirectionnelle dans le matériau, mais avec des orientations multidirectionnelles des mésopores. La large distribution des tailles des domaines ordonnés au sein du matériau induit l'élargissement des pics de diffusion. De plus, la présence de l'agent structurant au sein des pores produit une diminution de l'intensité des pics de corrélation, car lorsque l'organique est présent, le contraste électronique est diminué par rapport à celui que l'on aurait pour le matériau équivalent calciné, poreux. Il en résulte donc que le matériau hybride synthétisé avec le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC, R=1, ne présente qu'un seul pic SAXS caractéristique bien visible sur le diffractogramme de la Figure III-20, sa position $q^* = 0,04075 \text{ \AA}^{-1}$ (indexé 100) présente une période caractéristique $d_{0(SAXS)} = 15,4$ nm de la structure calculée à l'aide de l'expression $d_{100} = 2\pi/q^*$, supérieure à $d_{0(MET,F)} = 13$ nm (À cause de problèmes d'ajustement des lentilles, la MET sous-estime toujours un peu la réalité). La distance centre à centre des micelles pour ce réseau hexagonal calculée par SAXS est alors de 17,8 nm.

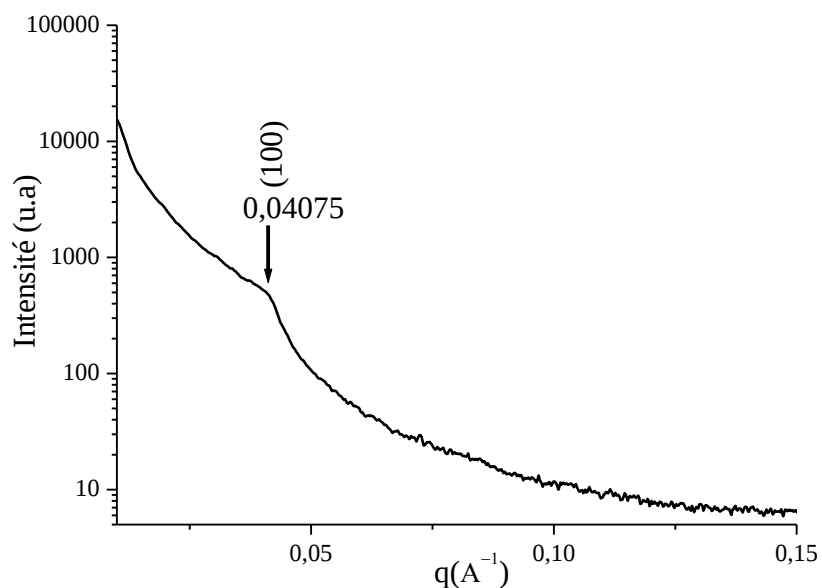


Figure III-20 : Profil de diffusion réalisé en SAXS du matériau hybride obtenu avec le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC.

Tableau III-3 : Caractéristiques texturales du matériau hybride obtenues en MET et SAXS.

Hybride	d ₀	d _{c-c}	d _{pore}	Ep. murs
	(nm)			
MET	13	15	9	6
SAXS	15,4	17,8	/	/

III.2.2 Matériaux calcinés

La première voie utilisée pour libérer la mésoporosité de notre matériau hybride est une étape de calcination à haute température pour éliminer la matière organique. Elle est nommée III.A sur la Figure III-21. Une deuxième méthode plus douce qui consiste à jouer sur le pH pour enlever l'agent structurant est étudiée au point suivant (III.2.3).

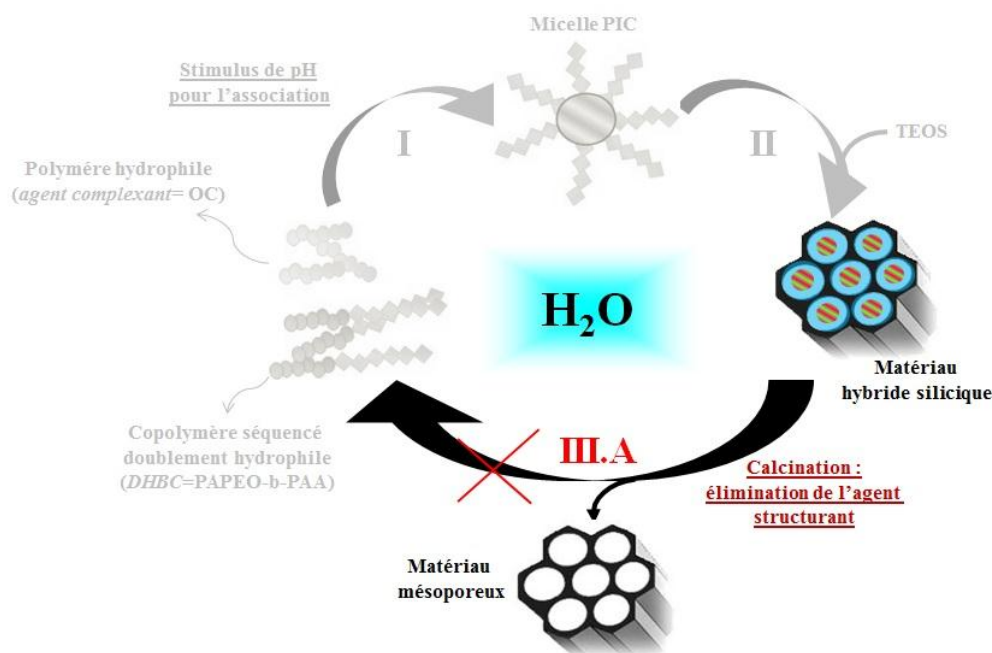


Figure III-21 : Mise en évidence de l'étape III.A de la stratégie générale : élimination de la matière organique et libération de la porosité après une étape de calcination.

III.2.2.1 Partie expérimentale

L'agent structurant organique composé du DHBC et de l'OC peut être éliminé du matériau par calcination. Cette étape est très énergétique, car l'élimination de l'agent structurant est réalisée dans un four à moufle sous flux d'air sec à 550°C pendant 8 h avec une rampe de température de 2°C/min. Une fois la partie organique décomposée puis vaporisée, la porosité est libérée. Il est alors possible d'obtenir des renseignements supplémentaires sur les caractéristiques structurales du matériau par une caractérisation de volumétrie à l'azote à 77 K.

III.2.2.2 Résultats et discussions

Afin de voir si le matériau résiste bien au traitement thermique à 550°C, le matériau calciné est analysé par MET et SAXS comme cela a été fait pour le matériau hybride. La volumétrie à l'azote à 77K a également pu être exploitée pour obtenir des informations supplémentaires sur la porosité.

III.2.2.2.1. Caractérisation structurale et morphologique

III.2.2.2.1.a. Analyse MEB

Sur la Figure III-22, il faut observer que les agrégats de particules ont conservé le même aspect après la calcination. Les tailles des particules agrégées sont légèrement plus petites (~1 µm) qu'avant la calcination à cause de la contraction du réseau. La similarité de la

morphologie des particules avant et après calcination reflète une bonne stabilité thermique de la structure macroscopique.

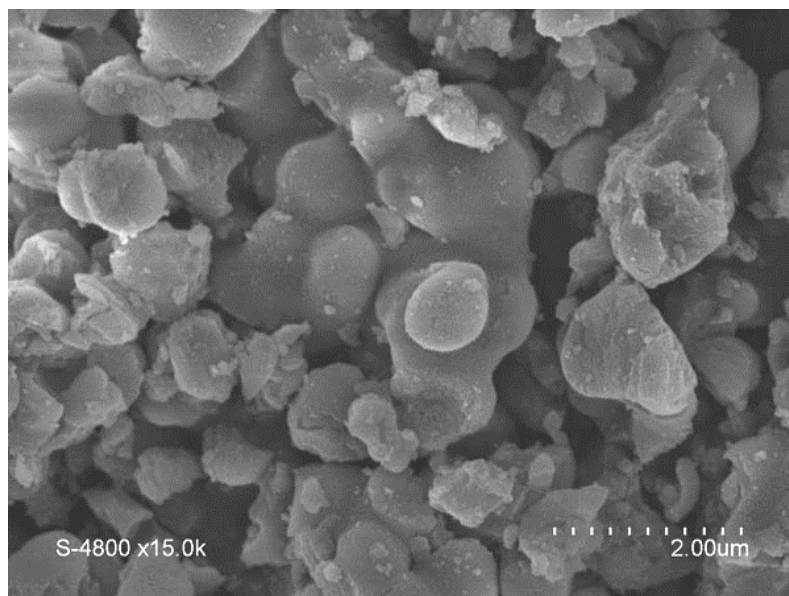


Figure III-22 : Analyse MEB de la poudre calcinée obtenue après élimination de la matière organique PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC lors d'une calcination à 550°C 8h.

L'image de MEB à grossissement plus important (Figure III-23) montre que la mésoporosité est présente dans l'intégralité de la particule. De plus, cette porosité est accessible à partir de l'extérieur des particules.

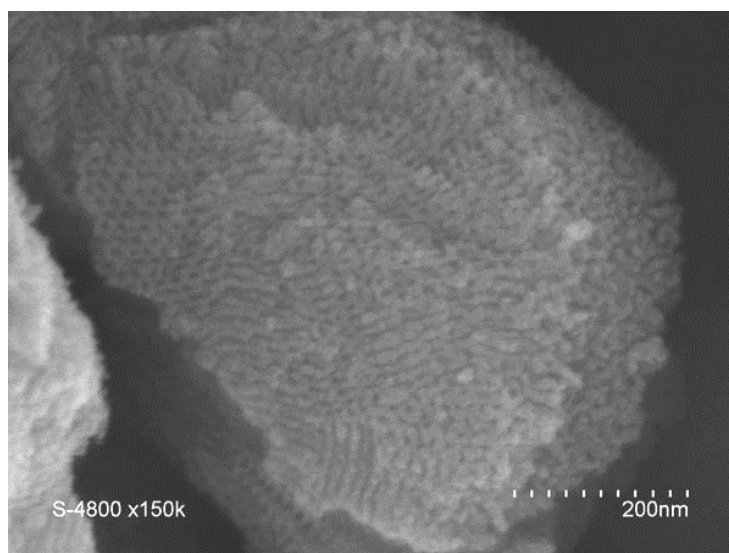


Figure III-23 : Analyse MEB à grossissement plus important de la poudre calcinée obtenue après élimination de la matière organique PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC, lors d'une calcination à 550°C 8h.

III.2.2.2.1.b. Analyse MET

La poudre de matériau calciné a été immobilisée dans une résine de poly(acide acrylique) très fluide au départ pour pénétrer dans les macropores puis est réticulée fortement pour avoir une dureté très importante pour faciliter les coupes. Sur le matériau calciné, de coupes fines d'une épaisseur de 70 nm ont été réalisées avec un ultra microtome.

Les images de la MET (Figure III-24) d'une coupe d'un matériau calciné présentent un meilleur contraste (polymères dans les pores éliminés), la structure interne est conservée et n'est pas affectée par le traitement thermique. Les cassures observées, sont dues à la coupe des particules lors de la préparation des échantillons MET car lorsque le matériau est calciné, il devient plus difficile à couper.

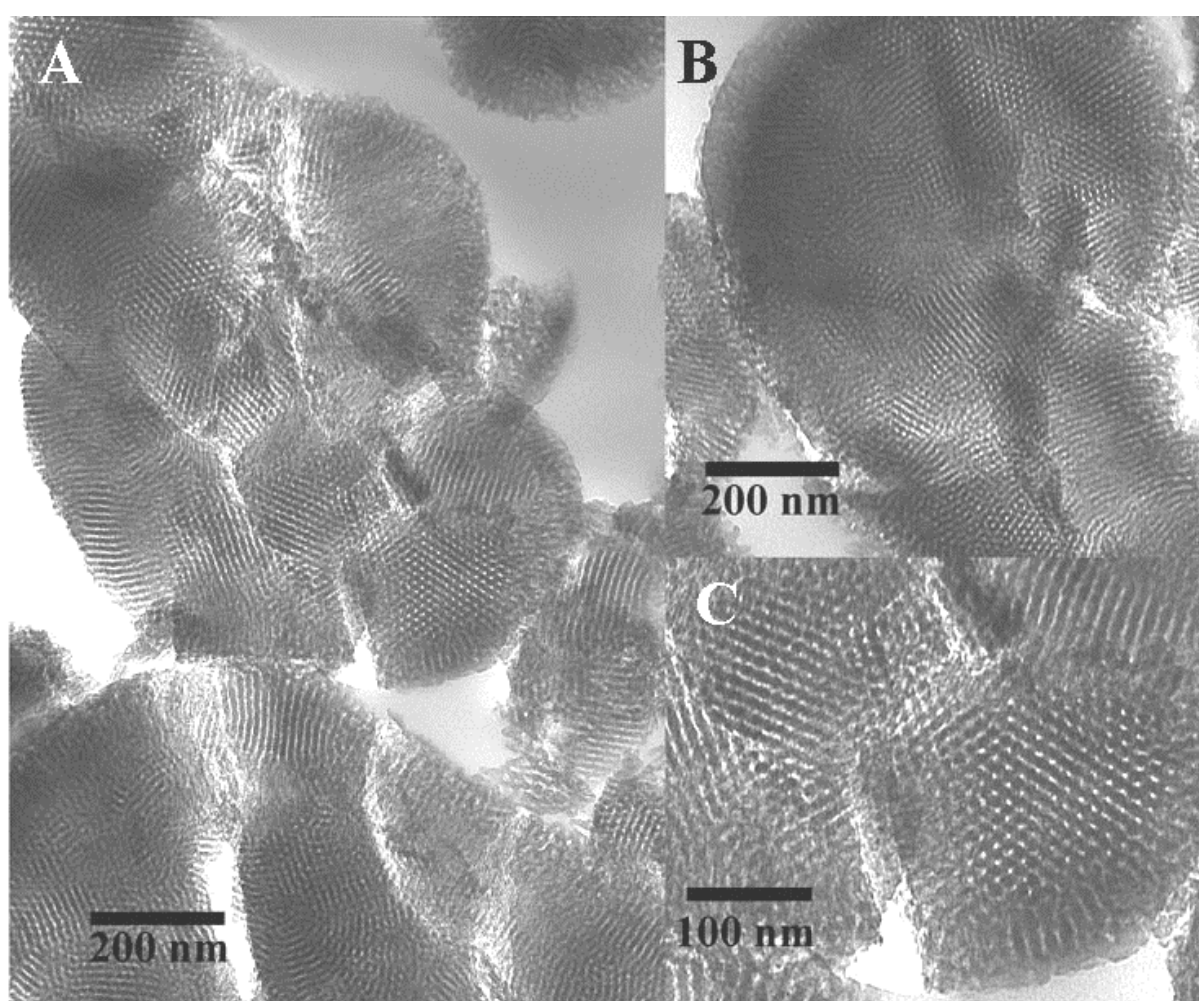


Figure III-24 : Images MET obtenue de coupes ultramicrotomées du matériau calciné issu du système PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC.

Un ensemble de réseaux hexagonaux organisés d'orientations différentes est observé. L'analyse aux rayons X donne des résultats qui moyennent toutes les directions de ces réseaux et il n'est pas toujours évident d'extraire des tailles. Avec la MET, des informations locales sont disponibles et le traitement de l'image C de la Figure III-24 par transformée de

Fourier (Figure III-25) donne accès aux caractéristiques structurales. Les distances suivantes ont été déterminées : $d_{0(\text{MET},\text{F})}=11,9$ nm, $d_1=6,7$ nm, $d_2=5,8$ nm, $d_3=4,4$ nm, ce sont les distances inter-plan caractéristiques d'un réseau hexagonal. Comme la zone exploitée est bien organisé, la FFT de l'image C montre même des distances à 3,8 nm et 2,9 nm qui sont des multiples de d_0 . La distance centre à centre de pores passe alors de 15 nm pour le matériau hybride à 13,7 nm pour le matériau calciné. Cette rétraction du réseau est due à une condensation plus importante des silanols encore présents à la surface de la porosité.

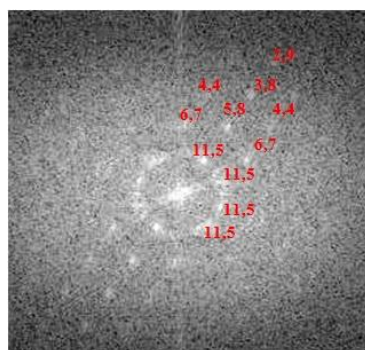


Figure III-25 : FFT de l'image C effectuée en MET sur le matériau calciné.

		d_0	d_{c-c}	d_{pore}	Ep. murs
		(nm)			
Hybride	MET	13	15	9	6
	SAXS	15,4	17,8	/	/
Calciné	MET	11,9	13,7	6	7,7

L'observation de la surface extérieure de la particule de la Figure III-26, permet de constater que la porosité est accessible directement. Ce matériau serait aussi un bon candidat pour adsorber des espèces qui ont des tailles inférieures à la porosité. À noter aussi que la structure de ce matériau avec une accessibilité de l'extérieur semble favorable à une extraction douce de la matière organique par une étape de lavage du matériau hybride.

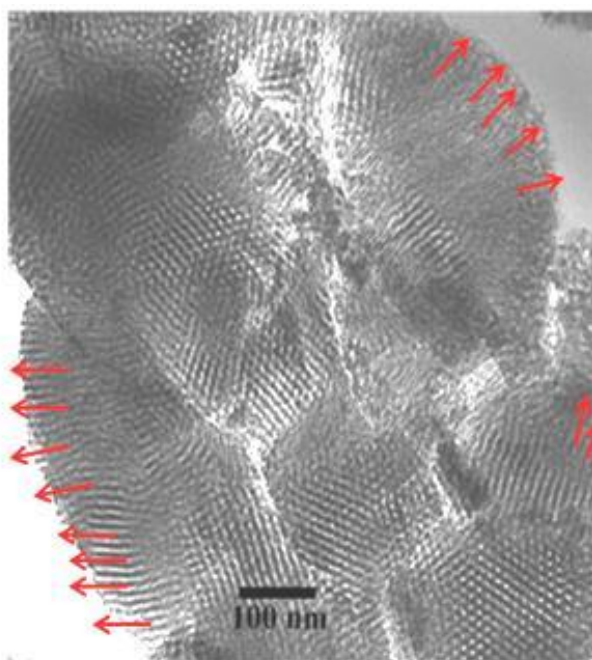


Figure III-26 : Accessibilité de la porosité à partir de la surface de la particule.

III.2.2.2.1.c. Analyse SAXS

Après élimination de l'agent structurant, en SAXS, les pics sont plus intenses, car le contraste est meilleur une fois que le polymère n'est plus au sein des pores (Figure III-27). C'est pourquoi, sur le diffractogramme du matériau calciné, il est possible de voir deux pics de corrélations supplémentaires qui sont typiques d'un réseau cylindrique hexagonal. Ces pics sont caractéristiques des plans (110) et (210), soit respectivement d_1 (7,2 nm) et d_3 (4,7 nm) avec $d_0/d_1=1,736$ et $d_0/d_3=2,66$.

La comparaison des profils SAXS du matériau hybride et du matériau calciné, amène aussi à constater une réduction des distances caractéristiques (Figure III-27). En effet, durant l'étape de calcination, deux choses se produisent. D'une part, l'agent organique se volatilise et libère le pore et d'autre part, la silice augmente son degré de condensation, et comme les silanols du matériau sont majoritairement à l'interface du pore il y a un retrait de la porosité et une rétraction du réseau. Après calcination, en SAXS, la période caractéristique $d_0(100)$ passe de 15,4 à 12,5 nm. La distance centre à centre du réseau hexagonal de pores passe, elle, de 17,8 nm à 14,4 nm.

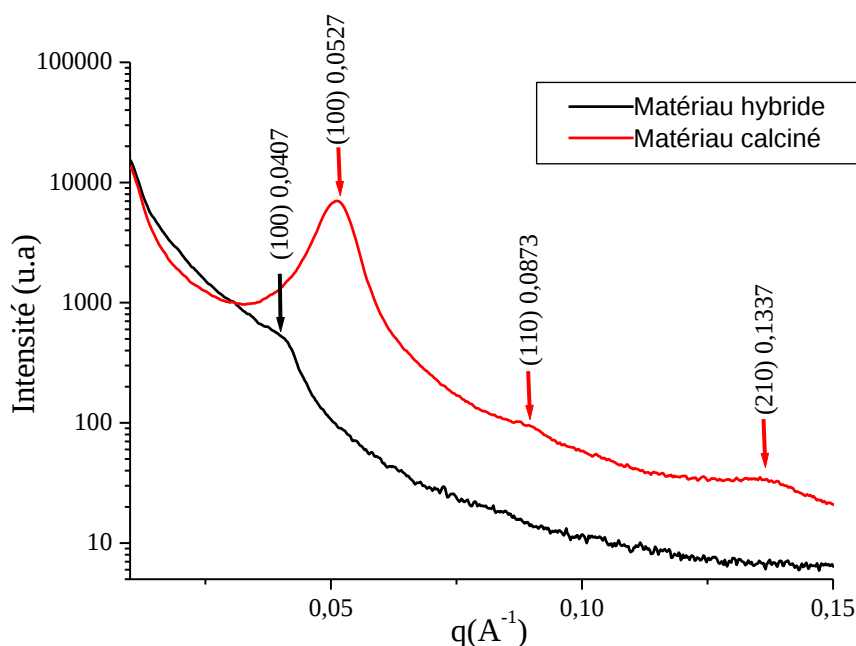


Figure III-27 : Profil de diffusion réalisé en SAXS des matériaux hybride et calciné obtenu avec le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC. L'intensité est ici tracée en fonction du vecteur d'onde q en $\text{\AA}^{-1}$.

III.2.2.2.1.d. Analyse à volumétrie à l'azote à 77K

Avec le matériau calciné, comme la porosité est libérée il est possible d'obtenir des informations supplémentaires sur le matériau en adsorbant un gaz inerte comme l'azote. Avant la mesure d'adsorption à l'azote, l'échantillon calciné est dégazé sous vide 6 h, à 250°C, pour éliminer des espèces comme l'eau qui s'adsorbent facilement.

Les isothermes d'adsorption et de désorption en Figure III-28 du matériau calciné montrent une courbe d'hystérésis qui s'étend sur une gamme de pression P/P_0 comprise entre 0,5 et 0,8. C'est un isotherme de type IV dans la classification IUPAC, caractéristique de matériaux mésoporeux tels que le MCM-41 ou le SBA-15. Une marche bien définie sur les courbes d'adsorption et de désorption est de type H1 selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). La surface spécifique issue de l'application de la méthode BET aux basses pressions est de 467 m²/g. Ensuite la distribution de taille des pores qui est calculée selon la branche de désorption par la méthode DFT est centrée sur un diamètre de 7,5 nm. Le volume poreux est de 0,383 cm³/g avec un volume microporeux de 0,097 cm³/g.

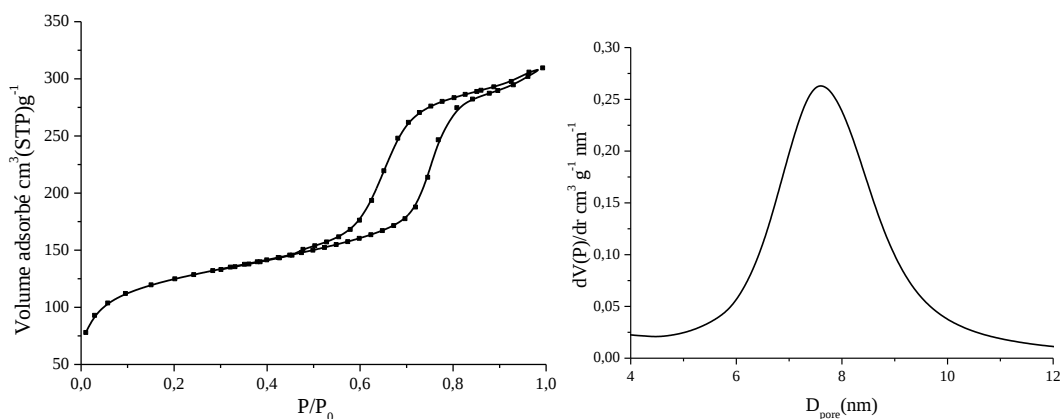


Figure III-28 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote d'un matériau organisé obtenu à partir du système PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC après calcination à 550°C 8h, associées à la distribution de la taille des pores.

Le Tableau III-4 récapitule les caractéristiques des différentes mesures effectuées sur les matériaux. Il y a donc bien une rétraction du réseau inorganique et une diminution de la taille des pores après l'étape de calcination.

Tableau III-4 : Caractéristiques de la texture des matériaux hybride et calciné.

Matériau	d ₀ (nm)		d _{c-c} (nm)		d _{pore} (nm)		Ep. murs (nm)	
	MET	SAXS	MET	SAXS	MET	BET	MET	BET
Hybride	13	15,4	15	17,8	9	/	6	/
Calciné	11,5	12,5	13,7	14,4	6	7,5	7,7	6,2

III.2.3 Matériaux lavés

Au point III.1, ont été étudiés les micelles PIC pouvant se dissocier dans l'eau lors d'une variation de pH ou avec une augmentation de la force ionique. Des matériaux hybrides nano-structurés à base de silice ont pu être obtenus à partir de ces micelles PIC, c'était l'objet du point III.2.1. Une étape de calcination à haute température a permis d'éliminer toute la matière organique et ainsi de libérer la porosité (III.2.2). Le point III.2.3 traite d'un des objectifs de ce travail qui d'exploiter la réversibilité du processus de formation de micelles à base de DHBC, afin d'éliminer les polymères de la matrice de silice par une étape de lavage en milieu aqueux et dans des conditions douces de pH et de température.

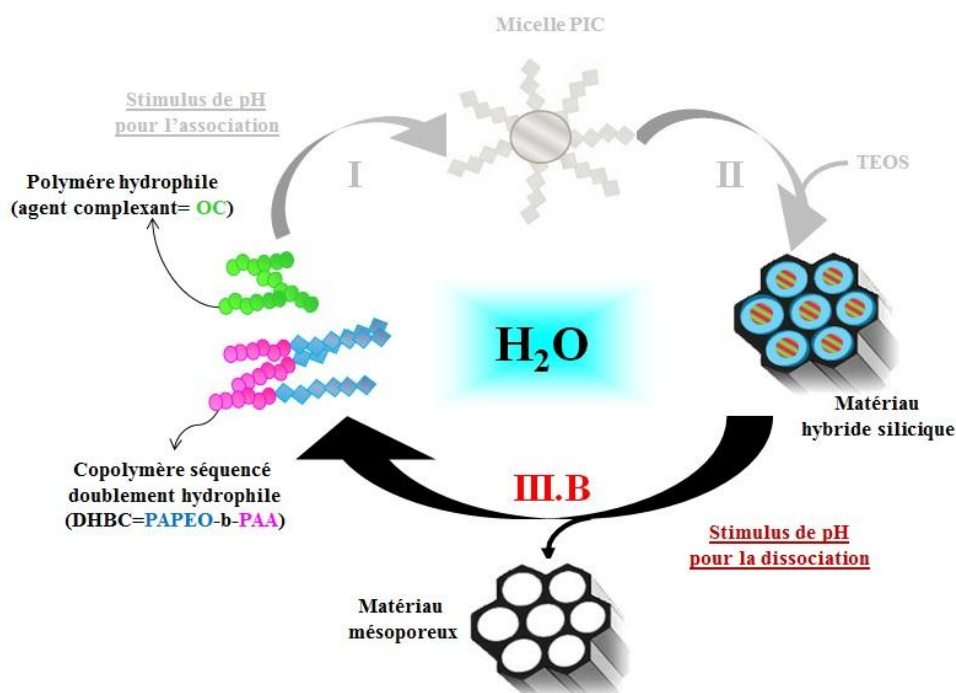


Figure III-29 : Mise en évidence de l'étape III.B de la stratégie générale : extraction de la matière organique et libération de la porosité après une étape de lavage dans des conditions douces de pH et température.

Pour rappel, la formation de ces micelles est basée sur l'assemblage réversible des DHBC par changements de pH. Le pH optimal de formation des micelles est égal à 5,5. Il a été montré précédemment qu'en solution, une variation inverse du *stimulus* conduit à la dissociation des micelles et à la solubilisation des polymères dans la solution aqueuse à pH acide et à pH basique.

Pour le système PEO-b-PAA/OC, un lavage en milieu acide ne permet pas de récupérer les polymères. Lorsque le pH est inférieur à 3, proche du point isoélectrique de la silice (pH=2), les groupes silanols à la surface des pores sont sous leur forme neutre. Les liaisons hydrogène entre les séquences PEO, PAA et les groupes silanols retiennent l'agent structurant au sein de la matrice, à la surface de la silice. J.Reboul a montré, effectivement qu'un lavage

à pH=8 est efficace pour éliminer une fraction très importante des polymères (Figure III-30) [199].

À pH=8, les groupes silanols sont sous leur forme ionique et sont chargés négativement. Il n'y a plus d'interaction possible entre les séquences PEO et la surface des pores. Les polymères peuvent être éliminés plus facilement jusqu'à l'extérieur du matériau.

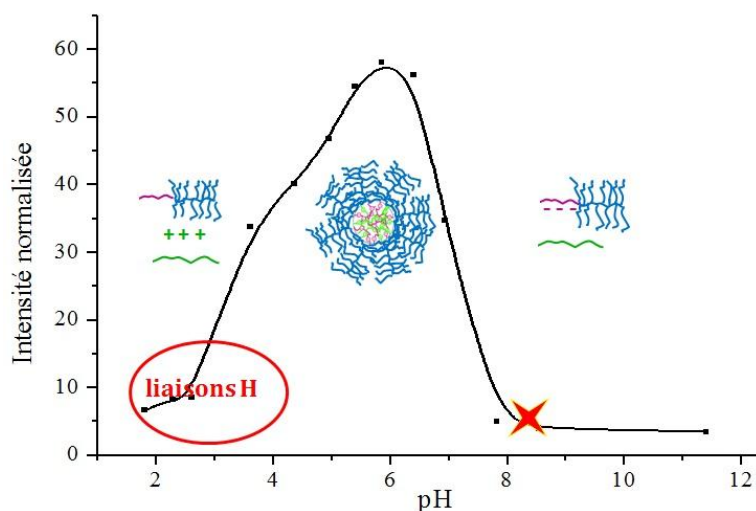


Figure III-30 : DDL, intensité en fonction de pH : dissociation des micelles en milieu acide ou basique.

III.2.3.1 Partie expérimentale

Les lavages des matériaux hybrides ont été effectués selon deux méthodes :

- **Ex-situ** : lavage du matériau hybride séché (Série A).

Dans 15 ml d'eau désionisée, 100 mg du matériau hybride préalablement séché à 40°C durant 48 h sont ajoutés. Selon l'expérience, une quantité de NaCl est également ajoutée. Le pH est ajusté à 8 (pH de dissociation des micelles, Figure III-30) avec des ajouts de NaOH 0,5 M. Le tout est laissé sous agitation magnétique durant 48 h.

- **In-situ** : lavage du matériau hybride uniquement centrifugé et non séché (Série B).

Une fois le matériau fraîchement synthétisé, il est récupéré par centrifugation, sans attendre, le lavage est effectué de la même façon que le lavage *ex-situ*.

Pour faciliter la dissociation, comme il a été montré que la force ionique joue un rôle dans les phénomènes de complexation électrostatique des polyions, l'influence d'une variation de la force ionique a été étudiée sur les lavages. La température a été variée également, car une

température plus élevée facilite la diffusion des molécules et pourrait ainsi favoriser l'extraction des molécules organiques.

III.2.3.2 Résultats et discussion

Dans un premier temps, les résultats du lavage sont quantifiés, en combinant les analyses thermogravimétriques avec les analyses élémentaires. Ensuite, la texture et la morphologie des matériaux sont caractérisés par MEB, MET et volumétrie à l'azote à 77K. Les analyses SAXS des matériaux hybrides n'ont pas été effectuées car cette méthode d'analyse n'était pas disponible lors de cette étude.

III.2.3.2.1. Efficacité du lavage

Les analyses ATG des matériaux avant lavage et après lavage (courbes respectivement en noir et en rouge, Figure III-31) permettent de connaître les pourcentages en matière organique et inorganique. Dans différentes conditions (A1 à A5 et B1, B2) données sur la Figure III-31, le lavage entraîne une perte de matière organique qui varie en fonction des conditions de lavages utilisées.

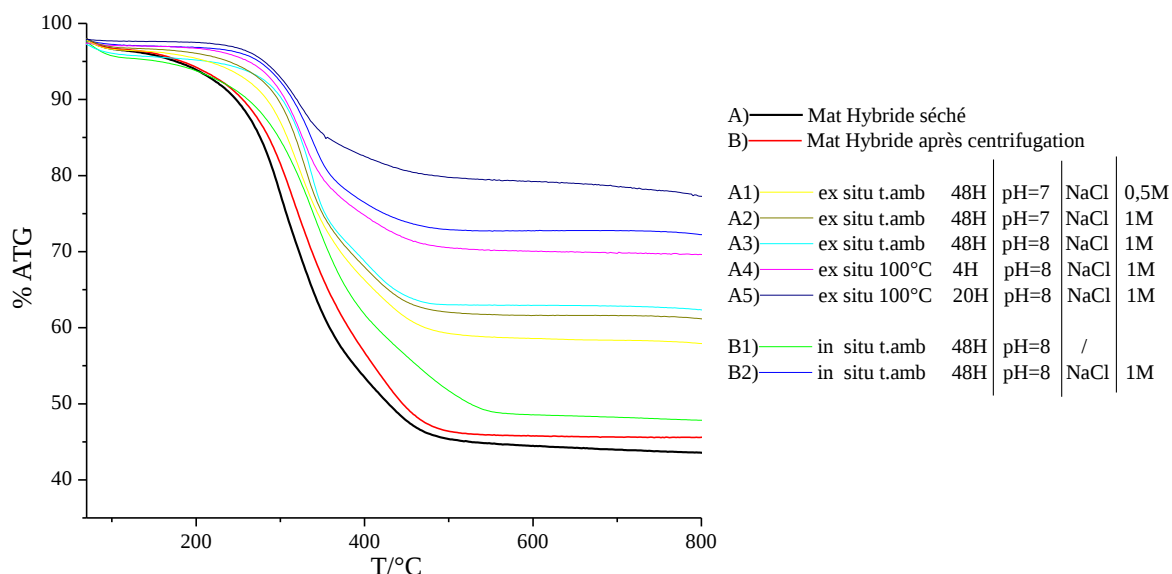


Figure III-31 : ATG des série A et B de matériaux avant lavage et après lavage dans différentes conditions.

En combinant les analyses des courbes ATG avant et après lavage, il est possible, dans un premier temps, de calculer le pourcentage en poids de matière organique extrait du matériau hybride après le lavage par la relation suivante :

$$\%Mat.Orga_{extrait} = 1 - \frac{(\%m_{Mat.Orga} / \%m_{SiO_2})_{Ap.L}}{(\%m_{Mat.Orga} / \%m_{SiO_2})_{Av.L}} \times 100 \text{ (par ATG)}$$

où les $\%m_{Mat.Orga}$ et les $\%m_{SiO_2}$ avant et après la lavage ont été déterminés à partir des courbes d'ATG.

Pour connaître séparément les pourcentages extraits en DHBC (PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀) et en OC, il faut calculer les pourcentages massiques en DHBC et OC dans les matériaux avant et après lavage à partir des pourcentages massiques en C et en N obtenus en analyses élémentaires (procédure effectuée au point III.2.1.2.1.b) et en utilisant les relations suivantes :

$$\%DHBC_{Extrait} = \frac{\left(\frac{\%m_{DHBC}}{\%m_{SiO_2}}\right)_{Av.L} - \left(\frac{\%m_{DHBC}}{\%m_{SiO_2}}\right)_{Ap.L}}{\left(\frac{\%m_{DHBC}}{\%m_{SiO_2}}\right)_{Av.L}}$$

$$\%OC_{Extrait} = \frac{\left(\frac{\%m_{DHBC}}{\%m_{SiO_2}}\right)_{Av.L} - \left(\frac{\%m_{DHBC}}{\%m_{SiO_2}}\right)_{Ap.L}}{\left(\frac{\%m_{DHBC}}{\%m_{SiO_2}}\right)_{Av.L}}$$

Tous les résultats d'extraction de la matière organique (MO) obtenus aussi bien par ATG que par AE sont repris dans le Tableau III-5.

Tableau III-5: Résultats combinés d'AE et d'ATG pour les différents lavages effectués sur le matériau récupéré par centrifugation après séchage (méthode A) et sur le matériau centrifugé et séché (méthode B).

Conditions du lavage					ATG (%)		MO extr. (%)		Composants extr.(%)		AA/N
T (°C)	Tps (h)	pH	C _{NaCl} (M)		MO	SiO ₂	ATG	AE	Copo	OC	
A1	r,T	48	7	0,5	38	58	46	42	34	59	1.3
A2	r,T	48	7	1	35	61	52	50	39	76	2.09
A3	r,T	48	8	1	33	63	56	64	52	91	4.27
A4	100	4	8	1	27	70	68	66	54	94	6.58
A5	100	20	8	1	18	78	81	76	66	100	∞
B1	r,T	48	8	/	47	48	12	12	4	34	1.33
B2	r,T	48	8	1	24	73	70	71	60	100	∞

Avec :

Composition des matériaux simplement centrifugés (in-situ) et séchés (ex-situ)

Hybride in situ : %orga=51% et % SiO₂= 46%

Hybride ex situ : %orga=52% et % SiO₂=45%

Plusieurs paramètres contribuent à l'extraction de la matière organique. Ils sont présentés un à un :

Effet du pH : Pour les échantillons A2 et A3, tous les paramètres sont identiques sauf le pH. À pH 8, 52% du DHBC et 91% de l'OC sont extraits pour 39% et 76% respectivement à pH 7. La courbe de la Figure III-30, permet de constater qu'à pH 7, les micelles ne sont pas complètement dissociées, alors qu'à pH 8 l'intensité diffusée est minimum. Il semble donc nécessaire d'être à pH 8 pour mieux extraire la matière organique.

Effet de la force ionique : La comparaison des échantillons A1 et A2 (Tableau III-5), où la concentration en NaCl passe de 0,5 M à 1 M montre qu'une augmentation de la force ionique améliore les pourcentages d'extraction organique puisque l'extraction du DHBC passe de 34 à 39 % et que l'extraction de l'OC passe de 59 à 76%. La contribution du sel pour extraire l'organique est même très importante car à l'observation de l'échantillon B1 pour lequel aucun sel n'est ajouté, bien qu'à pH=8, seulement 4 % de DHBC et 34 % pour l'OC sont extraits. Le milieu salin semble donc essentiel pour pouvoir améliorer les pourcentages d'extraction.

Effet de la température : La comparaison des échantillons A3 et A5, permet de mettre en avant que l'élévation de la température à 100°C améliore encore de quelques pourcents l'extraction du DHBC de 52% à 61% et permet d'extraire tout l'OC du matériau hybride A (*ex-situ*). La température favorise certainement une mobilité des chaînes, une meilleure diffusion.

Effet du temps : Ce paramètre a été très peu exploité mais, dans l'optique d'extraire une grande quantité de polymère rapidement, après seulement 4 h à 100°C (A4) 54% du DHBC peuvent être déjà extrait et pratiquement la totalité de l'OC.

Effet de la procédure « *ex-situ* et *in-situ* » : Lorsque le lavage est effectué directement après la synthèse du matériau, l'extraction est encore meilleure et il n'est même pas nécessaire de chauffer pour éliminer tout l'OC (B2), alors qu'il en reste encore 9% d'OC pour le lavage d'un matériau séché (A3) dans les mêmes conditions. Le pourcentage de DHBC extrait est également meilleur puisqu'il atteint 60% pour le B2 et 52% pour l'A3. Après la procédure de séchage, il semblerait que le PAPEO-b-PAA soit plus emprisonné dans les murs.

De manière générale, l'oligochitosane s'extrait plus facilement du matériau que le copolymère séquencé. Il peut même être extrait totalement pour les lavages A5 et B2. Le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀ est plus difficile à extraire mais pour l'échantillon B2, sans chauffer, environ 60 % du DHBC ont pu être extrait. Il en reste donc encore presque 40% dans le matériau. La grande taille du copolymère réduit sa mobilité au travers du réseau inorganique. Il peut également être piégé dans les murs lors de la synthèse après condensation de la silice. Cette incorporation se voit après calcination du matériau hybride, car une microporosité observée en volumétrie d'azote est responsable de l'occlusion des séquences PAPEO dans la matrice de silice [200]. Cependant bien qu'emprisonnés, les PAPEO-b-PAA sont accessibles

car la totalité de son agent complexant, l'OC, peut s'extraire et toute la matière organique est donc accessible.

Ce matériau devient alors un matériau fonctionnel qui devrait être un bon candidat pour piéger ou complexer des cations. Au chapitre V, ce résultat est exploité pour encapsuler un anesthésique local chargé positivement comme la procaine.

III.2.3.2.2. Analyse à volumétrie à l'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption et de désorption du matériau structuré par le système PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC lavé sont présentées en Figure III-32. Ces courbes sont comparées à celles du matériau calciné. L'hystérésis du matériau lavé est de type IV, et est caractéristique de matériaux mésoporeux avec une marche abrupte due à la condensation capillaire sur la branche d'adsorption et une boucle d'hystérésis étroite sur la gamme de pression partielle 0,6-0,9. Son allure est typique d'une porosité monodisperse en taille.

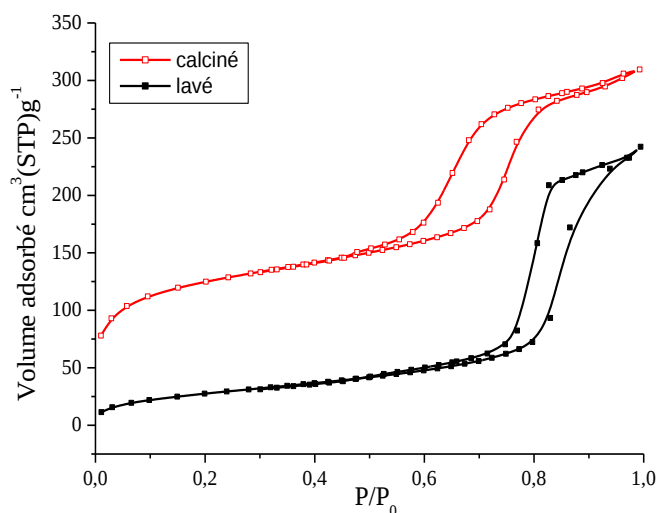


Figure III-32 : Isothermes d'adsorption-désorption du matériau structuré avec le système PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC après calcination ou lavage (échantillon B2 : in-situ, pH=8, NaCl 1M, 48h).

La comparaison avec les isothermes d'adsorption et de désorption du matériau calciné montre que les deux techniques d'élimination de l'agent structurant conduisent à deux types de porosités bien différentes.

Tout d'abord à $p/p_0 < 0,2$, la marche d'adsorption observée sur l'isotherme du matériau calciné est plus grande que celle observée sur l'isotherme du matériau lavé. Ceci indique que la calcination conduit à une libération plus élevée de la microporosité que le lavage. La libération d'une microporosité lors de la calcination appuie l'hypothèse selon laquelle les chaînes de PAPEO d'une partie des copolymères sont prisonnières des murs de silice après structuration. Il a été observé précédemment que lors du lavage, une partie des copolymères reste "bloquée" dans le matériau. Les copolymères dont les séquences PAPEO sont

profondément intégrés dans la matrice inorganique ne peuvent pas être éliminés facilement par un lavage. La calcination, par contre, élimine toutes les entités organiques présentes dans le matériau, dont les séquences PAPEO. La microporosité est ainsi libérée.

Ensuite, la marche d'adsorption due à la condensation capillaire se fait à des pressions partielles plus élevées dans le cas du matériau lavé ($0,7 < p/p_0 < 0,9$) que dans le cas du matériau calciné ($0,5 < p/p_0 < 0,7$). Ceci indique que le lavage mène à la formation de pores plus grands ($d_{\text{pore}} = 13 \text{ nm}$) que la calcination ($d_{\text{pore}} = 7,5 \text{ nm}$). Ces tailles de pores mesurées sont un peu supérieures mais toujours très proches de celles mesurées en MET, puisque par cette technique il sera mesuré 11 nm pour le diamètre des pores du matériau lavé et 6 nm pour le matériau calciné. La taille des pores du matériau lavé est toujours plus élevée que la taille des pores du matériau calciné pour deux raisons :

- L'augmentation de la taille des pores lors du lavage est peut-être due, pour une faible part, à une dissolution d'une partie du réseau de silice qui a lieu à la surface des pores libérés à $\text{pH} = 8$.
- Une diminution de la taille des pores lors de la calcination est due en grande partie au phénomène de retrait de la structure inorganique provoquée par la disparition exothermique brutale des agents structurants et par l'augmentation du degré de condensation du réseau de silice à température élevée.

La boucle d'hystérésis est plus étroite pour le matériau lavé que pour le matériau calciné, les pores sont donc mieux définis une fois que le matériau est lavé. À l'inverse du matériau calciné qui possède de la microporosité ($0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$), le matériau lavé ne contient pas de micropores ce qui suggère que les chaînes restantes sont bien emprisonnées dans les murs de la silice. La surface spécifique du matériau lavé ($108 \text{ m}^2/\text{g}$) est bien inférieure à la surface spécifique du matériau calciné ($467 \text{ m}^2/\text{g}$), mais ce dernier présente des pores plus petits et la présence de la microporosité augmente fortement la surface spécifique. La comparaison des volumes mésoporeux, $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le matériau calciné et $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le matériau lavé, montre que ces valeurs sont très proches et la différence est uniquement engendrée par des tailles de mésopores différentes. Le Tableau III-6 reprend les différents résultats obtenus après le traitement des courbes isothermes obtenues en volumétrie à l'azote à 77 K.

Tableau III-6 : Résultats issus d'un traitement des courbes isothermes de matériaux lavé et calciné de la Figure III-32.

Matériaux	V_{Total}	$V_{\text{més.}}$	V_{micro}	S_{BET}	d_{pore}
	(cm ³ /g)			(m ² /g)	(nm)
Calciné	0,38	0,28	0,10	467	7,5
Lavé	0,23	0,23	/	108	13

III.2.3.2.3. Analyse MET du matériau lavé

L'analyse par MET du matériau lavé en Figure III-33 (échantillon B2, pH=8, NaCl 1M durant 48h, à T.amb) montre un matériau mieux organisé que le matériau calciné ou même hybride.

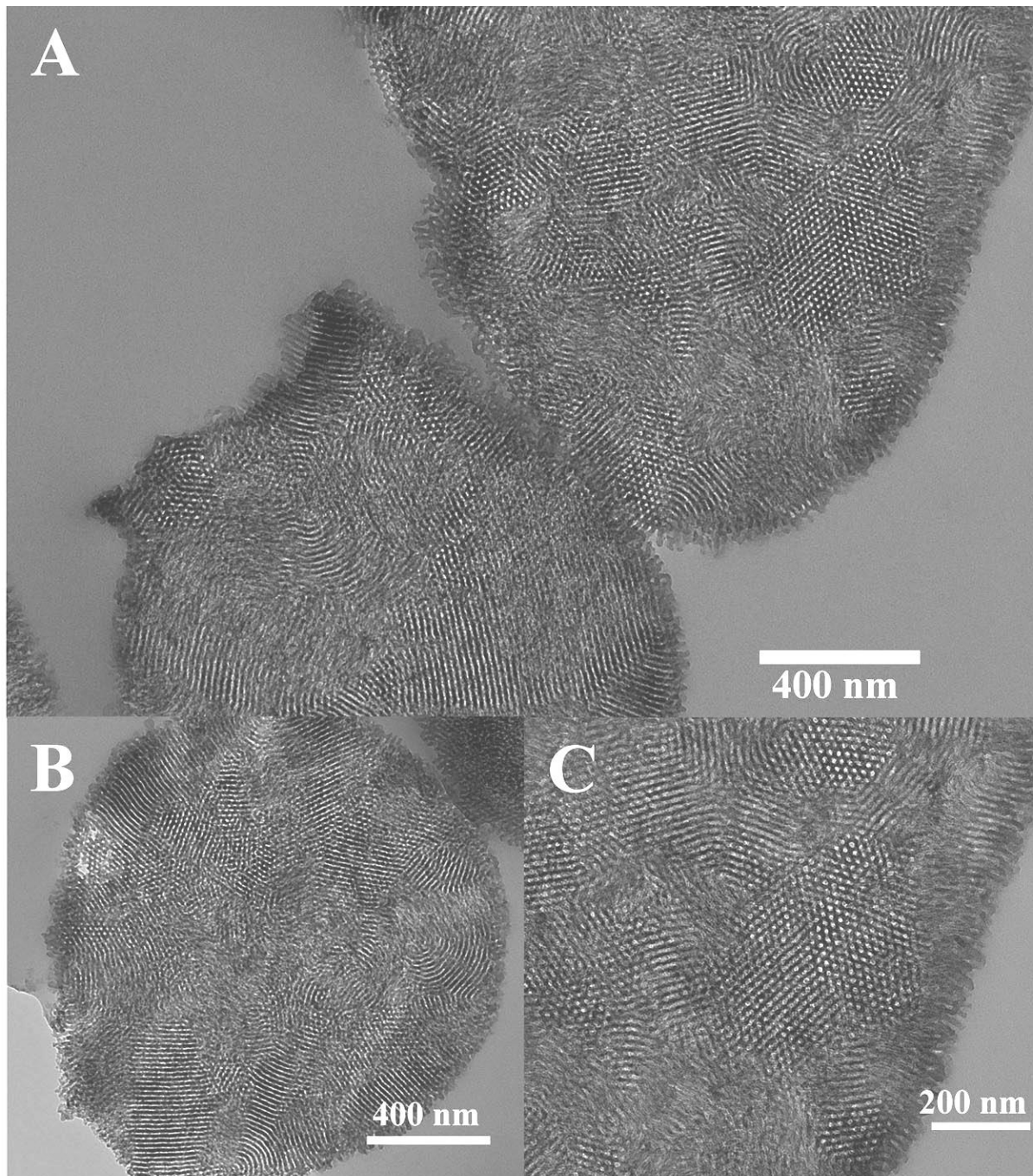


Figure III-33 : Images obtenues en MET du matériau lavé B2 (in-situ, pH=8 NaCl 1M, 48h, T ambiante).

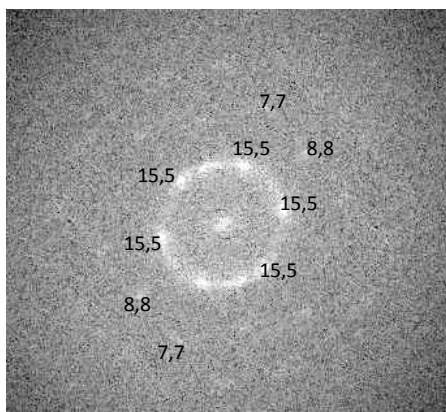


Figure III-34 : FFT de l'image C de la Figure III-33.

Après le traitement des images de MET du matériau lavé, les résultats obtenus sont repris dans le Tableau III-7 avec ceux des matériaux hybrides et calcinés.

Tableau III-7 : Caractéristiques de la texture des matériaux hybride, calciné et lavé.

Matériaux	d_0 (nm)		d_{c-c} (nm)		d_{pore} (nm)		Ep. murs (nm)	
	MET	SAXS	MET	SAXS	MET	BET	MET	BET
Hybride	13	15,4	15	17,8	9	/	6	/
Calciné	11,5	12,5	13,7	14,4	6	7,5	7,7	6,2
Lavé	15,5	/	17,9	/	11	13	5,9	/

L'observation du matériau lavé à haute température pendant une durée importante montre qu'après 20 h à 100°C, le lavage semble avoir affecté la silice. Les murs semblent s'être effondrés à certains endroits. Le traitement à haute température semble rendre le milieu salin à pH=8 trop agressif. Certaines zones plus denses sont par contre restées bien organisées.

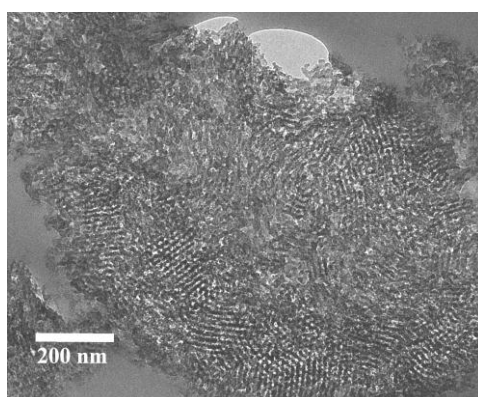


Figure III-35 : Image obtenue en MET du matériau A5 lavé à 100°C (ex-situ, pH=8, NaCl 1M, 20h).

III.2.3.2.4. Analyse MEB

Sur la Figure III-36, les agrégats de particules ont conservé le même aspect que le matériau hybride ou calciné, après la calcination. La similarité de la morphologie des particules montre une bonne stabilité au traitement du lavage (B2). Le matériau est également plus propre avec une surface plus lisse, les petits fragments qui étaient présents sur la Figure III-14 du matériau hybride et la Figure III-22 du matériau calciné ont été éliminés après l'étape du lavage.

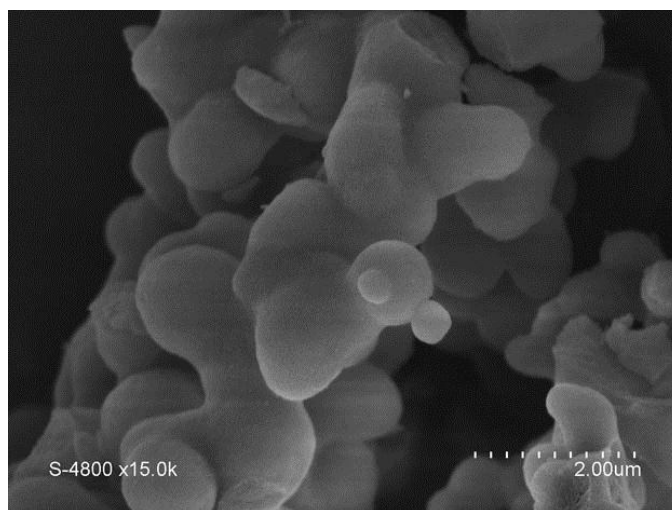


Figure III-36 : Analyse MEB de la poudre lavée (B2).

À grossissement plus important (Figure III-37), une porosité de symétrie hexagonale à deux dimensions et très accessible est observée. L'image D permet d'accéder à une taille de pore approximative de 10 nm et une épaisseur des murs de 6 nm qui sont en bon accord avec ce qui a été mesuré jusqu'à présent.

Par lavage, 100% de l'agent complexant OC nécessaire à la formation des micelles ont pu être extraits, ainsi qu'un maximum de 54 % du PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀ car certaines séquences PAPEO restent emprisonnées dans les murs siliciques. Cela conduit à l'obtention d'un matériau fonctionnel. Le copolymère restant (40 %) présente une séquence PAA, sensible au pH totalement libre dans les pores puisque toutes les molécules du complexant ont été extraites. Ce matériau fonctionnalisé avec des chaînes PAA devrait donc pouvoir jouer un véritable rôle d'« éponge » (Figure III-38), vis-à-vis de toutes molécules ayant une affinité forte pour des fonctions carboxylates.

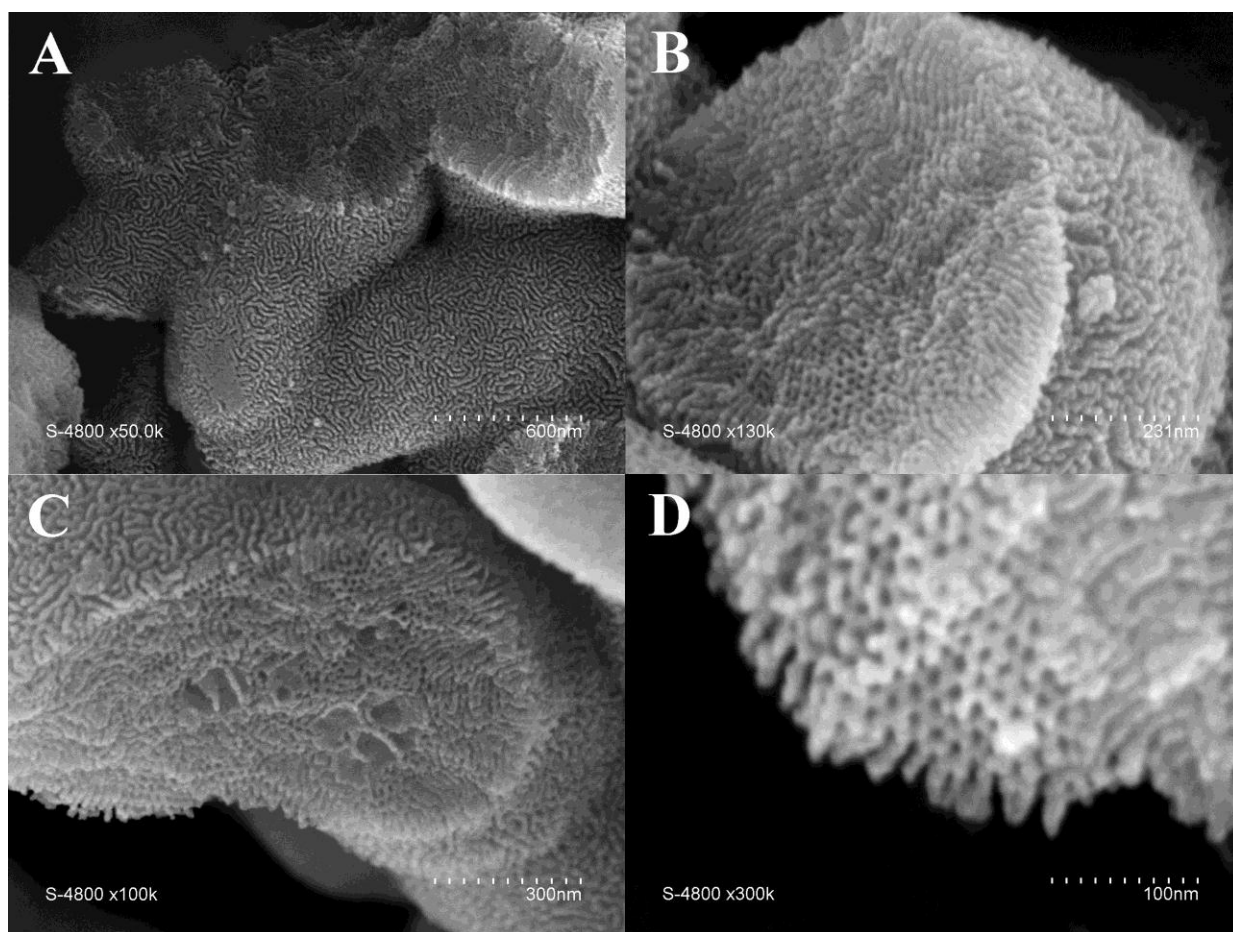


Figure III-37 : Images obtenues en MEB du matériau lavé B2 (in situ, pH=8 NaCl 1M, 48h, Tambiante).

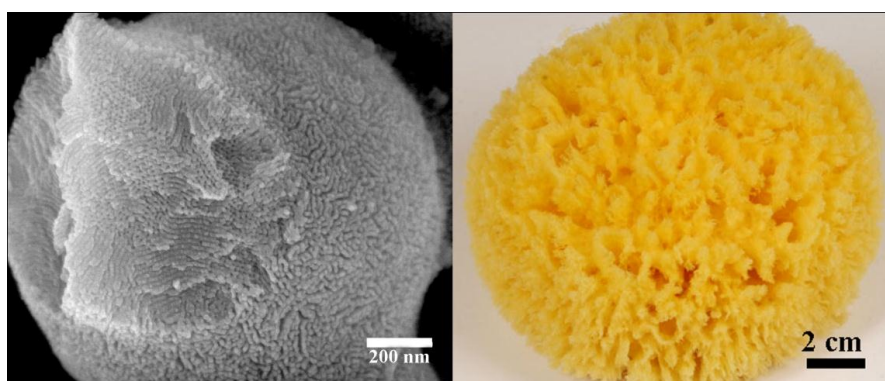


Figure III-38 : Matériau lavé fonctionnel et éponge des mers.

III.2.4 Conclusion

Il a été montré dans cette section III.2 que les micelles PIC à base de PAPEO-b-PAA/OC, pouvaient, comme les systèmes linaires (PEO-b-PAA/OC ou PEO-b-PMAA/OC), diriger la condensation inorganique et amener à des mésostructures hybrides organisées. Dans les deux cas, le mécanisme de synthèse est de type coopératif ou CSA « Cooperative Self Assembly », car le mélange initial composé de micelles sphériques n'est pas l'empreinte de la mésostructure inorganique finale obtenue, puisque les arrangements sont de type hexagonaux Figure III-39.

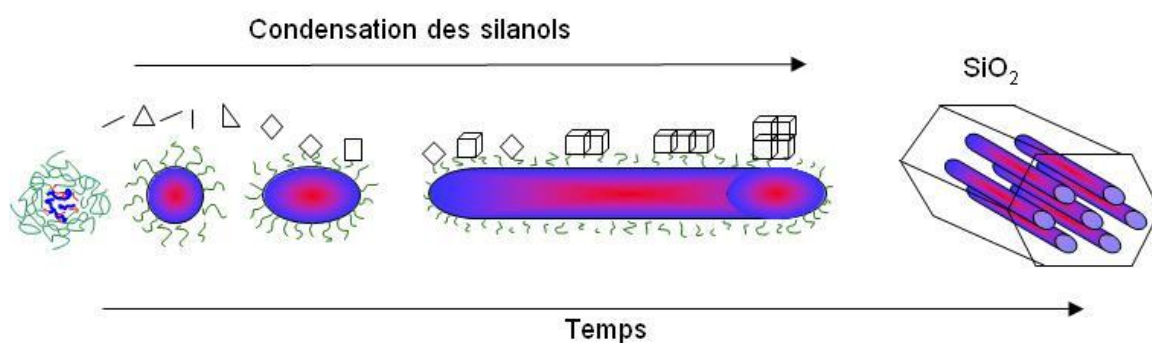


Figure III-39 : Représentation schématique pouvant expliquer l'organisation du matériau sous forme hexagonale cylindrique et non sphérique.

Pour les micelles PIC, d'abord avec les systèmes PEO-b-PAA/OC et PEO-b-PMAA/OC, puis ensuite avec le système PAPEO-b-PAA/OC, l'observation de ce changement de morphologie est tout à fait nouvelle. En effet, en l'absence de précurseurs de silice, dans tous les cas, uniquement des micelles sphériques PIC avaient été détectées et reportées dans la littérature. La démonstration de l'existence de morphologies différentes pour les micelles PIC est intéressante pour diverses applications, et à notre connaissance, les cylindres bien définis et les lamelles décrites au point suivant, n'ont jamais été observées pour des micelles PIC.

Les propriétés de sensibilité au pH et à la force ionique des micelles PIC ont été exploitées pour extraire la matière organique du matériau dans des conditions douces de pH et de température. Pour le mélange PAPEO-b-PAA/OC, à pH=8, NaCl 1M durant 48, à RT une grande partie de l'organique a pu être extraite avec la totalité de l'agent complexant polyaminé (OC) et 60% du DHBC. À quelques pourcents près, les résultats obtenus sont les mêmes que pour les systèmes linéaires (PEO-b-PAA/OC ou PEO-b-PMAA/OC). Il reste donc 40% de DHBC comportant une séquence fonctionnelle de PAA au sein de la porosité du matériau. Certes, toute la matière organique n'a pas été extraite, mais les matériaux fonctionnels obtenus sont très intéressants pour piéger ou complexer des espèces par interactions avec le PAA au sein de la porosité. D'autres part, jusqu'alors, peu de tests d'optimisation de l'extraction du copolymère ont été réalisés et il semble que cette extraction

peut être améliorée en jouant notamment sur les conditions de synthèse des matériaux hybrides de façon à moduler l'interaction entre les séquences neutres et les espèces silicates.

III.3 Influence de différents paramètres sur la synthèse des matériaux hybrides

Cette partie traitera tout d'abord des synthèses de matériaux hybrides avec tous les DHBC PAPEO-b-PAA synthétisés au chapitre II dans le but de voir si des variations de taille entre les séquences PAA et PAPEO ont un effet direct sur les mésostructures obtenues comme par exemple, des différences de taille ou d'organisation des pores.

Ensuite, des paramètres de synthèse comme le temps, la température ont été modifiés et leur influence sur le matériau hybride a été étudiée.

III.3.1 Influence de la taille des polymères PAPEO-b-PAA

Pour la synthèse des différents matériaux avec les PAPEO-b-PAA, le protocole du mélange PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC a été reproduit et quatre paramètres ont été fixés: AA/N=1, EO/Si=1, n_{H2O}/n_{DHBC}=59000 et pH_{synthèse}=5,5. Les matériaux hybrides obtenus sont ensuite caractérisés par MET, SAXS et volumétrie à l'azote.

III.3.1.1 Rendement des réactifs utilisés

Pour chaque poudre d'hybride récupérée, les rendements en réactifs ont été calculés. À partir des quantités de réactifs introduites dans le milieu réactionnel et de la masse de poudre récupérée, les analyses élémentaires combinées à l'analyse thermogravimétrique permettent, comme cela a été effectué précédemment (III.2.1.2.1), de déterminer les rendements en silicium, en copolymère et en polyamine séparément. Le Tableau III-8 permet de constater que la *quasi*-totalité du silicium introduit se retrouve au sein des matériaux finaux. Le rendement en copolymère varie entre 52 et 68% en fonction du DHBC ; le rendement en polyamine est, dans tous les cas, plus élevé, il varie entre 54 et 89%. Ceci se traduit par un rapport AA/N inférieur à 1 au sein des matériaux.

Tableau III-8 : Rendements en Si, copolymère et polyamine calculés par analyse thermogravimétrique et analyses élémentaires.

	DHBC utilisés	Rendements (%)			AA/N
		Si	DHBC	OC	
A	PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	89	62	65	0,95
	PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	95	68	83	0,81
	PAPEO ₂₇₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	92	62	87	0,71
B	PAPEO ₁₆₃₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	92	64	81	0,75
	PAPEO ₂₀₉₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	89	54	80	0,66
C	PAPEO ₈₈₀₀ -b-PAA ₅₀₀₀	91	52	89	0,53
	PAPEO ₆₄₀₀ -b-PAA ₁₄₄₀	82	56	54	0,97

Dans le tableau ci-dessus, les matériaux hybrides sont séparés en trois séries. Les séries A et B ont des séquences de PAA de mêmes tailles alors que la série C est un peu aléatoire aussi bien pour le PAA que pour le PAPEO. Pour ces deux séries, plus la taille du PAPEO augmente, plus le rapport AA/N diminue. Cela pourrait provenir d'une accessibilité plus difficile aux PAA lorsque la séquence PAPEO est plus grande. Une fraction d'OC non complexée au DHBC, interagirait avec une partie de la silice chargée négativement à pH=5,5, conduisant à de l'OC en excès dans le matériau, en plus des micelles DHBC/OC structurants, ce qui donnerait un rapport final AA/N finalement inférieur à 1.

III.3.1.2 Analyse MET

Chacune des poudres obtenues avec les différents PAPEO-b-PAA sont observées en MET. Les textures apportées par chacun des DHBC sont montrées en Figure III-40 et Figure III-41. Ces matériaux ont été classés en trois séries, selon le rapport AA/EO, car AA fait partie du volume hydrophobe (au cœur de la micelle) et EO du volume hydrophile (en couronne de la micelle). Pour rappel, le polymère PAPEO de configuration peigne possède des unités acrylates (APEO), constituées de 7 à 8 unités EO.

Pour la série A, reprise dans le Tableau III-9 avec les images correspondantes en Figure III-40, lorsque $0,15 \leq \text{AA/EO} \leq 0,2$, les matériaux sont bien organisés de type vermiculaire lorsque AA/EO se rapproche de 0,198, mais d'organisation hexagonale pour AA/EO = 0,15.

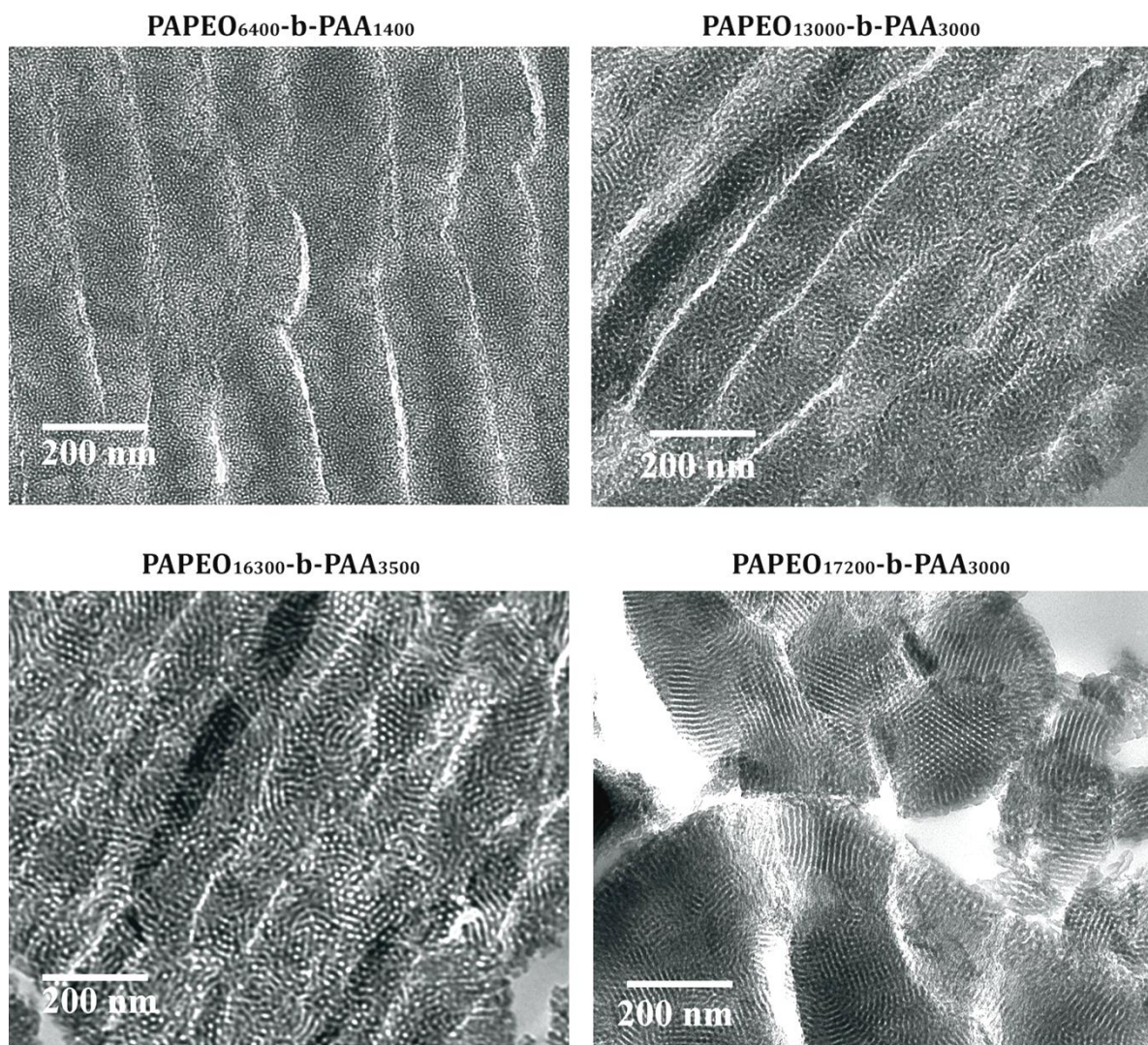


Figure III-40 : Images obtenues en MET de matériau de la série A sur des coupes fines par ultramicrotomie.

Tableau III-9 : Mésostructures (déterminées par MET) des matériaux calcinés à partir de systèmes présentant des rapports AA/EO variables.

Séries	DHBC	AA/EO	Structures
A	PAPEO ₆₄₀₀ -b-PAA ₁₄₄₀	0,19	Vermiculaire
	PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	0,20	Vermiculaire
	PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	0,18	Vermiculaire/Hexagonal
	PAPEO ₁₆₃₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	0,15	Hexagonal
B	PAPEO ₂₀₉₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	0,13	Vermiculaire
	PAPEO ₂₇₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	0,09	Vermiculaire
C	PAPEO ₈₈₀₀ -b-PAA ₅₀₀₀	0,48	Lamellaire
	PAPEO ₃₇₀₀ -b-PAA ₈₄₀₀	1,95	Non organisé

Pour la série B, lorsque la partie hydrophile augmente et donc que le rapport AA/EO diminue et est compris entre 0,13 et 0,09, l'organisation est plutôt vermiculaire.

Pour la série C, qui présente les rapports AA/EO les plus élevés, si les séquences se rapprochent de la symétrie avec un rapport de 0,48 pour PAPEO₈₈₀₀-b-PAA₅₀₀₀, le matériau obtenu est d'organisation lamellaire. À partir du moment où la séquence PAA (considérée ici comme hydrophobe car étant dans le cœur du complexe) est plus imposante que la séquence hydrophile (PAPEO₃₇₀₀-b-PAA₈₄₀₀) avec un rapport AA/EO=1,95, les matériaux obtenus ne sont plus organisés.

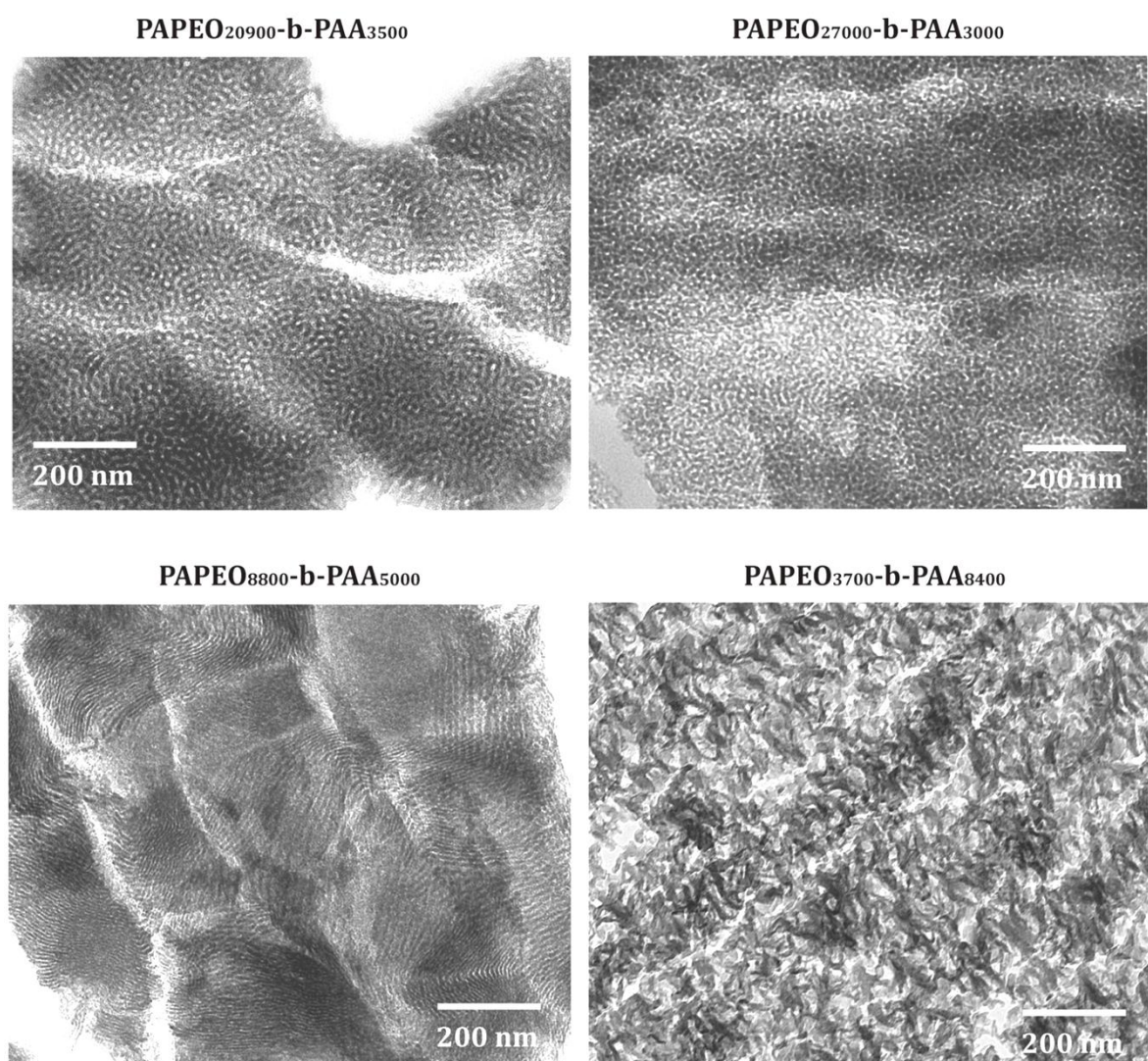


Figure III-41 : Images de MET des matériaux calcinés obtenus à partir des différents PAPEO-b-PAA.

Comme pour le système linéaire PEO-b-PAA/OC repris dans le Tableau III-10, il est donc possible aussi de modifier l'organisation des mésostructures avec le système PAPEO-b-PAA, juste en variant la taille relative entre les séquences.

Tableau III-10 : D'après les résultats de J.Reboul pour le système linéaire PEO-b-PAA/OC.

DHBC	AA/OE	structure
PEO ₅₀₀₀ AA ₃₀₀	0,03	pas de structuration
PEO ₅₀₀₀ AA ₁₁₀₀	0,13	vermiculaire/hexagonale
PEO ₅₀₀₀ AA ₁₆₀₀	0,19	hexagonale
PEO ₅₀₀₀ AA ₂₄₀₀	0,3	lamellaire
PEO ₂₀₀₀ AA ₆₅₀	0,2	désordonnée
PEO ₂₀₀₀ AA ₄₆₀₀	1,4	lamellaire

III.3.1.3 Analyse à volumétrie à l'azote à 77K

Après calcination des matériaux, et analyses par volumétrie à l'azote à 77 K, les isothermes d'adsorption et désorption diffèrent d'un matériau à l'autre et sont significatives de porosités différentes, mais également de morphologies différentes. Pour bien les distinguer, les matériaux ont été classés de la même façon que pour les analyses texturales en MET. Pour la série C, la BET du PAPEO₃₇₀₀-b-PAA₈₄₀₀ n'a pas été effectuée car, comme cela a été observé en MET, ce matériau n'est pas organisé.

La série A :

Les isothermes d'adsorption d'azote des matériaux calcinés obtenus à l'aide des copolymères PAPEO₆₄₀₀-b-PAA₁₄₄₀, PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀, PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀ et PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ sont similaires (Figure III-42) et ont des allures caractéristiques de silices mésoporeuses (isothermes de type IV selon l'IUPAC). Pour le PAPEO₆₄₀₀-b-PAA₁₄₄₀, l'hystérésis est de type H2 avec des pores de type « bouteille » car la désorption est catastrophique à $P/P_0=0,42$. L'ouverture de ces pores peut être comprise entre 2 et 4,9 nm, car pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,1 et 0,4, le volume adsorbé augmente. Pour le matériau A1 (Tableau III-11) obtenu avec le PAPEO₆₄₀₀-b-PAA₁₄₄₀ la taille des pores est calculée selon la branche d'adsorption. Pour les autres DHBC de la série de type IV, les boucles d'hystérésis sont de type H1 sur des gammes de pressions variables s'étalant entre 0,45 et 0,9 et la taille des pores est calculée selon la branche de désorption. Cette série A permet de bien mettre en évidence l'influence de la taille du DHBC sur la taille des pores (Tableau III-11). Après calcination, la taille des pores varie de 4,7 nm pour le plus petit polymère, à 8,6 nm pour le plus grand. Il est également à mettre en avant que le volume microporeux augmente avec la taille de la séquence PAPEO. La comparaison entre les matériaux A2 et A3 qui ont tous deux une séquence de PAA identique mais une séquence de PAPEO de taille différente, révèle que c'est bien le PAPEO qui est responsable de la

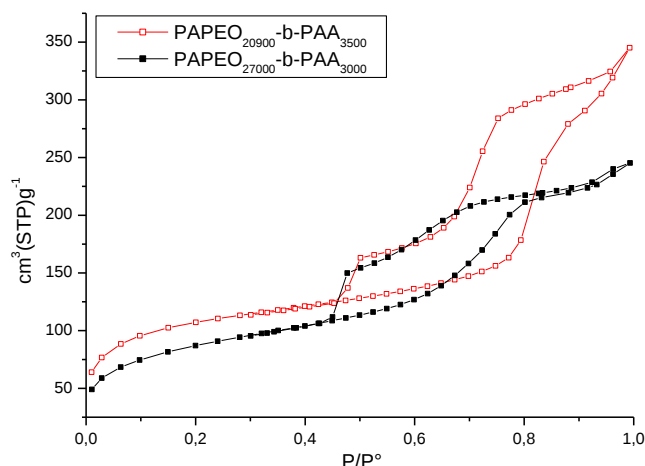


Figure III-43: Isothermes d'adsorption/désorption à azote à 77K pour la série B.

Tableau III-12: Résultats ici du traitement des courbes isothermes d'adsorption/désorption à l'azote à 77K pour la série B.

Série B	DHBC utilisés	S_{BET}	V_{total}	V_{micro}	$V_{\text{mésos}}$	d_{pore}
		(m^2/g)	(cm ³ /g)			nm
B1	PAPEO ₂₀₉₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	404	0,408	0,089	0,320	9,3 et 5,4
B2	PAPEO ₂₇₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	316	0,271	0,039	0,233	7,1 et 5,1

Parmi tous les copolymères PAPEO-b-PAA, ce sont les copolymères avec les séquences de PAPEO les plus longues qui conduisent à cette double mésoporosité. C'est interprété de la façon suivante : le PAPEO est un polymère greffé de PEO, il a donc une configuration de peigne. Comparée à un système linéaire, la densité atomique de la séquence en peigne est plus élevée. Les séquences en peigne entourent donc le cœur complexe de OC/PAA avec une couronne assez compacte. Si la taille de ces séquences est augmentée, elles peuvent être comparées à des cylindres longs et épais qui vont créer des interstices entre les séquences PAPEO. Lorsque les micelles à long bras PAPEO sont utilisées comme agent structurant, de la silice va pouvoir se condenser dans ses interstices (Figure III-44) et une fois que le matériau est calciné, tout l'organique est éliminé et la silice qui remplissait les espaces entre les séquences de PAPEO crée des bouchons. Entre ces bouchons, des pores dont les tailles sont caractéristiques de petits mésopores apparaissent.

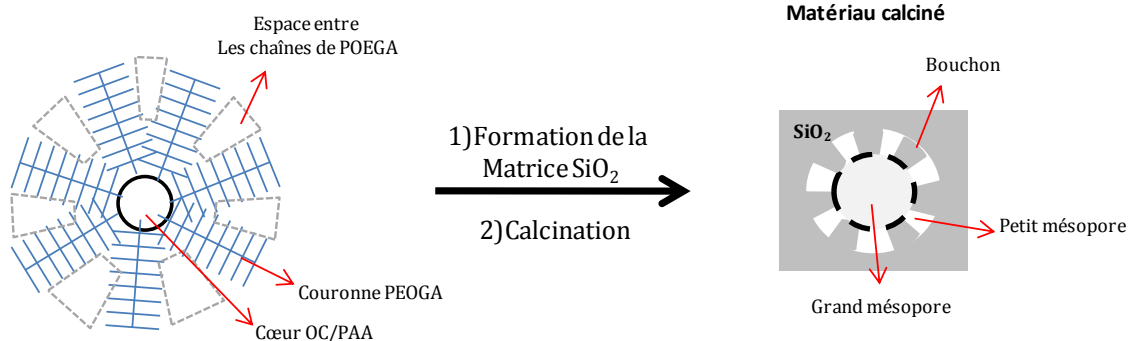
Micelle avec de longues chaînes de POEGA

Figure III-44 : Schéma illustrant la présence d'une double mésoporosité pour la série B.

Série C :

L'isotherme issue du matériau préparé à partir du $\text{PAPEO}_{8800}\text{-b-PAA}_{5000}$, la boucle d'hystérésis s'étale sur une grande gamme de pression partielle ($0,4 < p/p_0 < 1$), l'allure de cette courbe isotherme d'adsorption est caractéristique d'un matériau dont la mésostructure est lamellaire en parfait accord avec l'observation par MET.

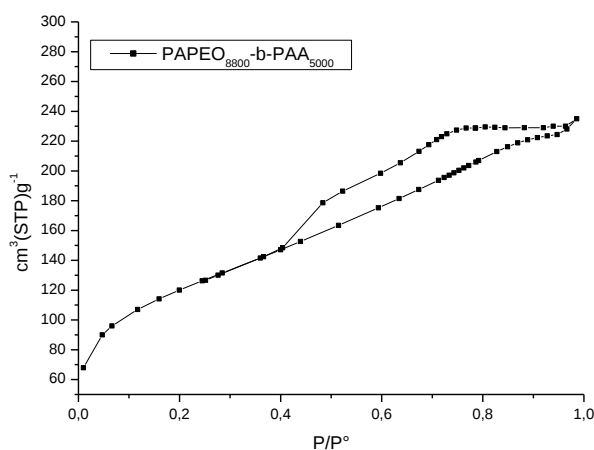


Figure III-45 : Isothermes d'adsorption/désorption à l'azote à 77K pour le $\text{PAPEO}_{8800}\text{-b-PAA}_{5000}$.

Tableau III-13 : Résultats du traitement des isothermes d'adsorption/désorption à azote à 77K pour le $\text{PAPEO}_{8800}\text{-b-PAA}_{5000}$.

Série C	DHBC utilisé	S_{BET}	V_{total}	V_{micro}	$V_{\text{mésO}}$
		(m^2/g)	(cm ³ /g)		
C1	$\text{PAPEO}_{8800}\text{-b-PAA}_{5000}$	429	0,348	0,024	0,324

III.3.1.4 Analyse SAXS

Les profils SAXS (Figure III-46) ont été enregistrés sur les matériaux hybrides. Comme il a déjà été constaté, le contraste est nettement inférieur à celui d'un matériau calciné mais, à ce moment-là, seuls des matériaux hybrides étaient à notre disposition. Des profils $I(q)$, il ne pourra être extrait que la première distance caractéristique d_0 . Comme pour la MET et l'analyse à volumétrie à l'azote, les échantillons sont regroupés en différentes séries.

Pour la série A comprenant le PAPEO₆₄₀₀-b-PAA₁₄₄₀, le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀, le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀ et le PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀, une augmentation de la distance caractéristique est observée avec l'augmentation de la taille des agents structurants. La valeur du PAPEO₆₄₀₀-b-PAA₁₄₄₀ qui est de $d_0=8,9$ passe à $d_0=17,8$ nm pour le PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀. Malheureusement, avec un seul pic caractéristique à d_0 il n'y a pas d'information sur le type de texture obtenue. Mais au point III.3.1.2, les analyses MET ont permis d'observer des organisations hexagonales en totalité ou en partie pour les échantillons PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀ et PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀. Pour ces deux échantillons, uniquement, il est donc possible de calculer la distance centre à centre par la formule d'un réseau hexagonal ($d_{c-c} = (2/\sqrt{3})d_0$). Et par une soustraction de cette distance centre à centre à la taille des pores obtenue en volumétrie à l'azote, l'épaisseur des murs est obtenue dans le tableau ci-dessous.

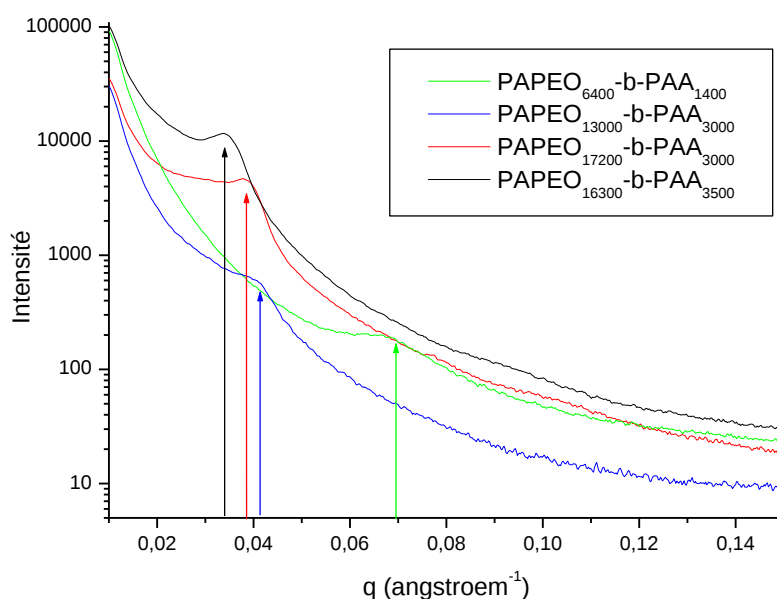


Figure III-46 : Profils de diffusion réalisés en SAXS des matériaux hybrides de la série A.

Tableau III-14 : Résultats SAXS et de volumétrie à l'azote des matériaux hybrides pour la série A.

Série A	DHBC	$q^*(\text{\AA}^{-1})$	d_0	d_{c-c}	$d_{\text{pore(BET)}}$	$E_p.\text{murs}$
			(nm)			
A1	PAPEO ₆₄₀₀ -b-PAA ₁₄₄₀	0.071	8,9	/	4.9	/
A2	PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	0.042	15,1	/	6.3	/
A3	PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	0,041	15,4	17,8	7.5	10,3
A4	PAPEO ₁₆₃₀₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	0.035	17,8	20,6	8.6	12

La Figure III-47 montre les profils SAXS de la série B avec le PAPEO₂₇₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀ et le PAPEO₂₀₉₀₀-b-PAA₃₅₀₀. Les pics sont cette fois-ci très larges, ceci est en accord avec les résultats d'adsorption d'azote où deux types de mésoporosité avaient été observés. Pour le matériau synthétisé avec le PAPEO₈₈₀₀-b-PAA₅₀₀₀ qui apparaît lamellaire en MET, il n'était pas possible d'extraire une distance entre lamelles vu la polydispersité des distances caractéristiques et l'absence d'organisation de celles-ci. Cependant, cet échantillon montre un pic caractéristique peu intense qui correspond à une distance d'environ 15,3 nm.

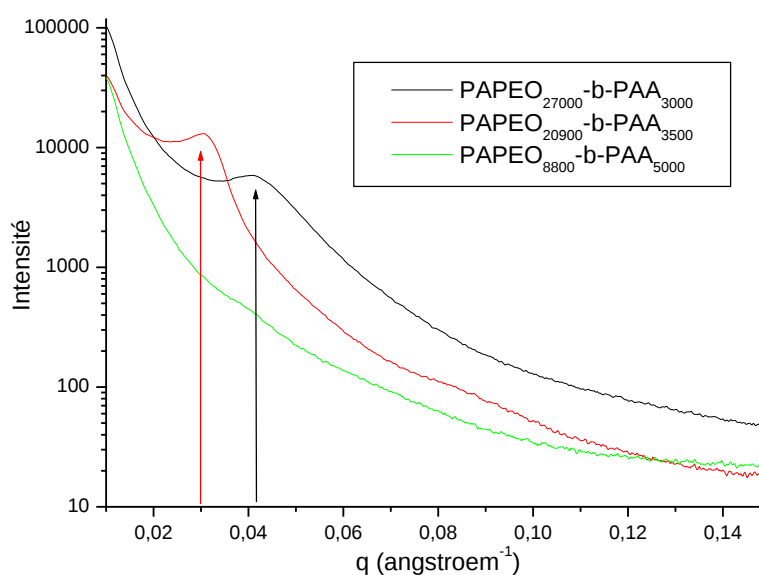


Figure III-47 : Profils de diffusion réalisés en SAXS du matériau hybride de la série B.

Tableau III-15 : Résultats SAXS des matériaux hybrides pour la série A.

Série	DHBC	$q^*(\text{\AA}^{-1})$	d_0 (nm)
B1	PAPEO ₂₀₉₀₀ -b-PAA ₃₅₀₀	0.030	20,9
B2	PAPEO ₂₇₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	0.042	14,9
C1	PAPEO ₈₈₀₀ -b-PAA ₅₀₀₀	0.041	15,3

III.3.2 Effet du procédé d'ajout du précurseur de silice

Dans cette partie, l'influence du procédé d'ajout du précurseur de SiO₂ inorganique a été étudiée.

La procédure de synthèse utilisée jusqu'à présent utilise le précurseur alkoxysilane TEOS. Dans ce mode opératoire, l'étape d'hydrolyse du TEOS à pH=2, ainsi que l'étape de condensation par élévation du pH à une valeur finale de 5,5 s'effectuent dans le même récipient en présence des polymères structurants.

Ici, dans une procédure alternative, le TEOS est hydrolysé à part, préalablement (« réaction en 2 récipients ») et il est ensuite ajouté aux mélange de polymère.

III.3.2.1 Réaction en 1 ou 2 récipients

Pour cette synthèse, le TEOS seul est hydrolysé en 20 min à pH=2, le pH a été ensuite élevé rapidement au même pH que la solution micellaire, soit un pH de 5,5. Cette solution de précurseur est alors ajoutée très rapidement à la solution de micelles de PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC dont le pH a aussi été ajusté à 5,5 sous agitation. Les matériaux obtenus sont analysés en volumétrie à l'azote après calcination et les résultats des deux méthodes sont présentés sur la Figure III-48 et dans le

Tableau III-16. Une diminution de la microporosité est observée lorsque la synthèse est effectuée « en deux récipients ». Cela peut s'expliquer de la façon suivante : il est connu que les liaisons hydrogènes sont favorisées en milieu acide et lorsque la synthèse est effectuée « en 1 récipient » à pH=2, en milieu acide, les silanols issus de l'hydrolyse interagissent fortement avec les oligomères de PEO par liaison hydrogène. Il n'est donc pas étonnant que le PEO soit plus emprisonné dans les murs de la silice lorsque les polymères et les précurseurs de silice sont mis en contact dès pH=2. C'est lors de l'analyse d'adsorption/désorption d'azote sur le matériau calciné que se révèle cette microporosité.

Non seulement, le volume microporeux est plus faible lorsque deux récipients sont utilisés mais le volume mésoporeux est également un peu plus faible. Lorsque les interactions sont moins favorisées entre l'organique et l'inorganique à pH=5,5, il semblerait que moins d'organique soit incorporé dans la matrice inorganique, les murs sont alors plus épais et le volume mésoporeux diminue.

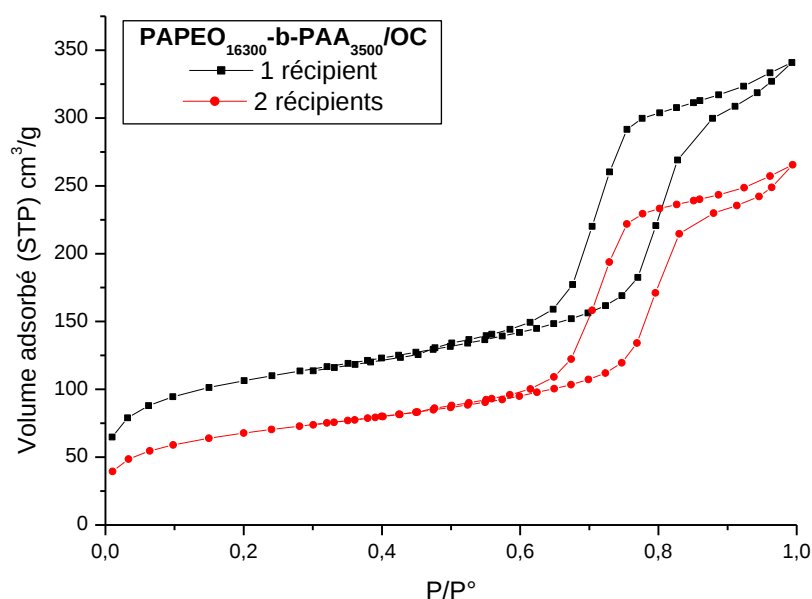


Figure III-48 : Comparaison des isothermes d'adsorption/désorption d'azote en fonction de la préparation du précurseur de TEOS.

Tableau III-16 : Résultats issus du traitement des isothermes d'adsorption/désorption à azote à 77K des matériaux obtenus selon deux méthodes de préparation différente.

Matériaux	V_{total}	V_{meso}	V_{micro}	S_{BET}
	(cm ³ /g)			(m ² /g)
1 récipient	0,394	0,336	0,058	388
2 récipients	0,298	0,268	0,030	241

Les images MET obtenues à partir des coupes des matériaux hybrides obtenues en « un ou deux récipients » montrent des matériaux organisés (Figure III-49). Cependant, pour la méthode en un récipient le matériau présente des zones mieux organisées. Il semblerait donc qu'un passage en milieu acide où les interactions organiques/inorganiques sont favorisées, amène à une organisation supérieure à la méthode « en deux récipients ».

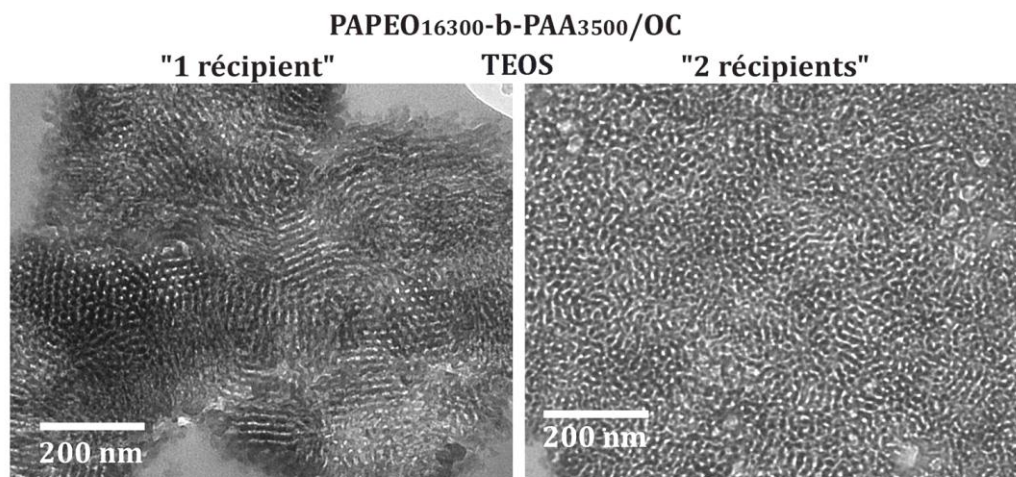


Figure III-49 : Images de MET des matériaux hybrides obtenus en « 1 ou 2 récipients ».

III.3.2.2 Analyse élémentaire

Lorsque le calcul du rapport molaire AA/N est effectué à partir des pourcentages massiques en C et en N donnés en analyse élémentaire, que ce soit en « un ou deux pots », le rapport est inférieur au rapport initial de 1 avec un léger excès de chitosane dans le matériau final.

Tableau III-17 : Résultats d'AE en fonction du précurseur et du mode de préparation.

Méthode	Précurseurs	AA/NH
1 récipient	TEOS	0,86
2 récipients	TEOS	0,83

III.3.3 Effet du temps

Dans le protocole de synthèse du matériau hybride à partir de PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, le pH du milieu réactionnel est élevé à 5,5, puis l'échantillon est laissé 24 h sous agitation à une température de 30 °C, avant d'arrêter la réaction et de récupérer le précipité. Mais c'est rapidement, après l'augmentation du pH qu'un précipité macroscopique est observé. Il a donc été comparé par RMN du ²⁹Si une synthèse effectuée en 24 h et un échantillon obtenu avec une synthèse arrêtée après 1h. Dans les deux cas, la poudre récupérée par centrifugation a été séchée à 40 °C durant 48 h.

Avant d'effectuer la RMN ²⁹Si des échantillons récupérés après 1h et 24h de synthèse, une analyse d'adsorption à l'azote de ces deux matériaux calcinés a été effectuée. Les courbes isothermes (Figure III-50) sont alors pratiquement identiques, avec un volume poreux légèrement supérieur pour le matériau qui a été synthétisé pendant un temps de synthèse long.

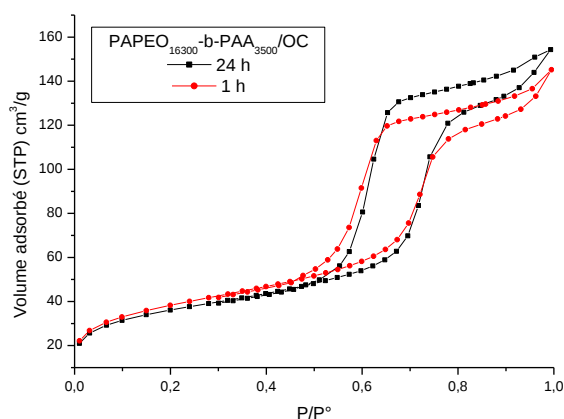


Figure III-50 : Courbe isotherme d'adsorption/désorption d'azote des matériaux obtenus après 1 h et 24 h.

Les matériaux étant *quasi* identiques par volumétrie à l'azote (mais aussi par MET, images non présentées), le taux de condensation des deux échantillons a été analysé pour savoir si après 1 h le matériau est réellement formé avec un degré de condensation de la silice aussi élevé qu'après 24 h. Pour vérifier cela, la RMN du ^{29}Si a donc été utilisée et les spectres des deux hybrides ont été comparés avec un autre matériau calciné anciennement obtenu à partir de POE-b-PAA. Pour la RMN du ^{29}Si , il faut regarder les bandes dites Qx (Q pour quatre, car l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène) (Figure III-51). La notation classique des groupements en RMN est la suivante : un atome de silicium du réseau SiO_2 engageant 4 liaisons siloxane Si-O-Si est noté Q4 (déplacement chimique -109 ppm), en présence d'un silanol Si-OH, on a des sites Q3 (-100 ppm), et avec deux silanols $\text{Si}(\text{OH})_2$ on a des sites Q2 (-94 ppm).

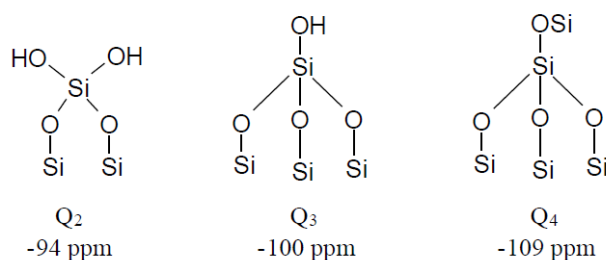


Figure III-51 : Attributions des bandes Qx en RMN ^{29}Si .

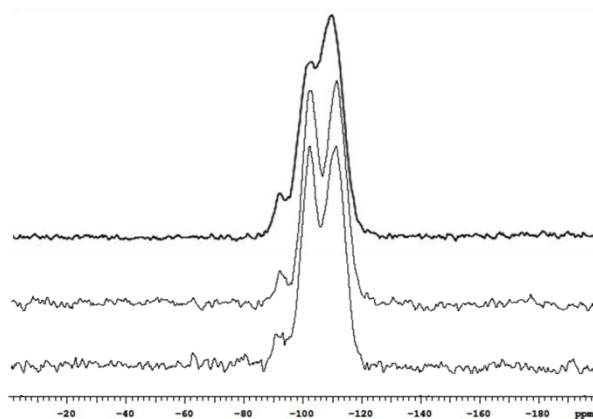


Figure III-52 : Spectres RMN ^{29}Si MAS : de haut en bas ; matériau calciné $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PMA}_{2100}/\text{OC}$ (J.Reboul), du matériau hybride en 24h et enfin en 1h avec le $\text{PAA}_{3500}\text{-b-PAPEO}_{16300}/\text{OC}$.

III.3.4 Effet de la température de synthèse

Pour modifier la température de synthèse, il a fallu adapter notre mode opératoire. Pour rappel, les synthèses des matériaux hybrides présentés ici se réalisent toujours de cette façon : une première étape à $\text{pH}=2$ en présence de tous les constituants pour hydrolyser le précurseur, une deuxième étape d'élévation progressive du pH à $\text{pH}=5,5$ pour induire la condensation et former les micelles PIC. Une troisième et dernière étape consiste à placer un pilulier fermé dans un bain à température de 30°C durant 24 h.

L'expérience qui montre l'influence de la température sur la texture de nos matériaux hybrides avec l'agent structurant $\text{PAPEO}_{16300}\text{-b-PAA}_{3500}/\text{OC}$ a été réalisée. Pour la température de 30°C , c'est la méthode classique. À 75°C , le pilulier est simplement placé dans un bain. Pour les deux autres, afin d'éviter que les piluliers en verre n'exploient sous la pression car la température d'ébullition de l'eau est atteinte, les piluliers ont été remplacés par des petits réacteurs en acier qui peuvent supporter des pressions autogènes. Ces autoclaves sont ensuite placés dans des étuves à 100 et 130°C . Après les 24 h, les poudres obtenues sont filtrées et séchées.

III.3.4.1 Analyses par volumétrie à l'azote à 77K

Après une étape de calcination pour éliminer toutes les espèces organiques, les poudres obtenues sont analysées à différentes températures avec la volumétrie à l'azote à 77K.

Pour ces matériaux, les plus grands pores sont obtenus à plus hautes températures de synthèse, comme le témoigne le déplacement vers les plus hautes pressions relatives de l'étape de remplissage des pores des isothermes de la Figure III-53. Le diamètre des pores en fonction de la température, reporté au Tableau III-18 et en Figure III-54C augmente de façon continue avec la température, de $7,5\text{ nm}$ (pour la synthèse à 30°C) à 19 nm (pour la synthèse à

130°C). L'observation de cette augmentation de la taille des pores correspond aux propriétés bien connues des chaînes PEO. En augmentant la température de synthèse, le PEO se déshydrate et diminue le volume de la couronne hydrophile (et diminue donc la surface de la partie hydrophile de la micelle). Le volume du cœur de la micelle augmente et contribue à augmenter la taille du pore. Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'équation BET, et sont reportées dans le tableau III.18. Une surface de 250 m²/g est mesurée pour la synthèse à 30°C puis elle diminue avec la température jusqu'à atteindre 148 m²/g à 130°C. Si la taille des pores augmente, il est normal que la surface spécifique diminue. De plus, cette surface spécifique diminue d'autant plus si la microporosité disparaît à cause de la rétraction des chaînes de PAPEO à plus haute température. Les paramètres C_{BET} obtenus de l'équation BET sont aussi reportés dans le Tableau III-18 ci-dessous. Ce paramètre est caractéristique des interactions entre adsorbat et adsorbant. Même si les différences ne sont pas importantes, le paramètre C est plus élevée à 30°C qu'à 75, 100 et 130°C du paramètre C_{BET} . Cela met en évidence que les molécules d'azote sont plus en interactions avec la silice hydroxylée en surface à 30 °C qu'aux températures supérieures. Ceci peut-être relié au degré de condensation de la silice plus important à haute température conduisant à une silice plus hydrophobe et à une diminution des interactions entre les molécules d'azote et la silice quand la température augmente.

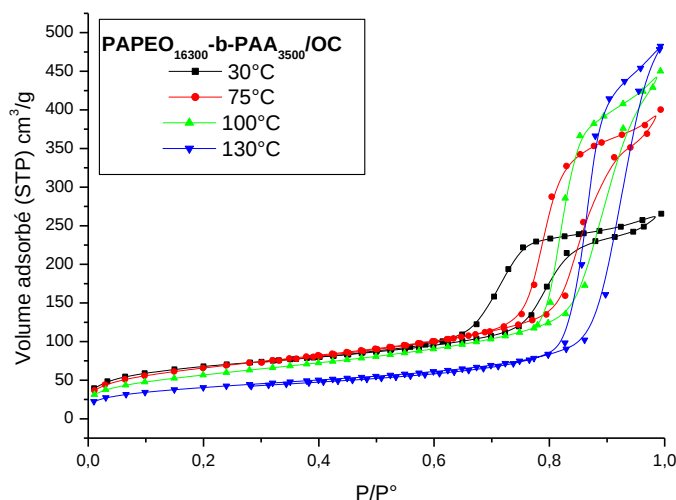


Figure III-53 : Évolution de la température de synthèse du matériau (PAA₃₅₀₀-b-PAPEO₁₆₃₀₀/OC) sur les courbes isothermes d'adsorption/désorption.

Tableau III-18 : Résultats obtenus à partir des courbes isothermes de la Figure III-50 montrant l'effet de la température sur la porosité.

T (°C)	S(BET) (m ² /g)	V _{total}	V _{micro}	V _{méso}	C _{BET}	D _{pore} (nm)
		(cm ³ /g)				
30	248	0,341	0,0320	0,308	140	8.2
75	242	0,489	0,004	0,485	96	12
100	208	0,530	0,001	0,529	90	16
130	149	0,572	0,002	0,570	94	25

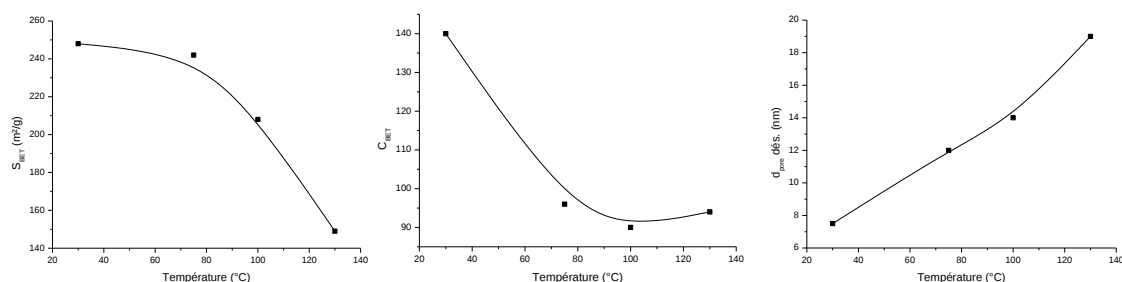


Figure III-54 : En fonction de la température de synthèse, les graphiques suivants montrent l'évolution de trois paramètres : a) SBET, b) paramètre C et c) taille des pores.

Des résultats similaires ont été montrés par Galarneau et coll. avec le Pluronic P123 [(EO)20(PO)70(EO)20] où la taille des pores augmentait de 5,5 nm à 9,2 nm en passant d'une température de 35°C à 130°C. Ils ont également discuté de la microporosité due au PEO emprisonné dans les murs. Ce n'est apparemment qu'à partir de 130°C qu'il n'y a plus de microporosité car le PEO devient complètement insoluble et se rétracte vers le pore, augmentant ainsi son volume.

III.3.4.2 Analyse MET

Des coupes de ces matériaux hybrides obtenus à différentes températures ont également été observées en MET (Figure III-55). Tous les matériaux sont bien organisés, sauf l'échantillon dont la température de synthèse est la plus élevée. Ce dernier matériau obtenu à 130°C présente des zones non organisées qui semblent s'être écroulées.

Il a été vu par volumétrie à l'azote que la taille des pores augmente avec la température. Cette tendance est également observée en MET avec une taille de pore qui passe de +/- 7 nm à +/- 14 nm lorsque la température de synthèse augmente de 30 à 130°C. La taille a alors presque doublé. La transformée de Fourier a été effectuée sur les images de droite de la Figure III-55, et le même paramètre de maille a été trouvé soit $d(100)=16$ nm. Ce réseau hexagonal est mis en évidence par la présence des hexagones et des canaux sur les images. La distance centre à centre mesurée en MET avec la FFT est alors de 18,5 nm. Ce qui est en

accord avec la distance centre à centre de 20,6 nm obtenue par SAXS avec le copolymère PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ au point III.3.1.4. L'épaisseur des murs reprise dans le Tableau III-19 varie alors, selon les méthodes, de 11,5-11 nm pour 30°C à 4,5-6,5 nm pour 100°C. Cependant, à 130°C, il n'est pas possible de connaître l'épaisseur des murs à partir de la volumétrie à l'azote, car la distance centre à centre calculée selon la MET est inférieure à la taille des pores mesurés selon l'isotherme de désorption en volumétrie à l'azote. Pour cet échantillon à 130°C, en MET ce sont les zones les mieux organisées du réseau qui sont observées, alors que l'analyse à volumétrie à l'azote traite l'ensemble de l'échantillon ; donc à la fois les parties écroulées et organisées.

Tableau III-19 : Caractéristiques des matériaux obtenus en fonction de la température.

T (°C)	d _{pore} (nm)		Ep. murs (nm)	
	MET	BET	MET	BET
30	7	7,5	11,5	11
75	11	12	7,5	6,5
100	12	14	6,5	4,5
130	14	19	4,5	/

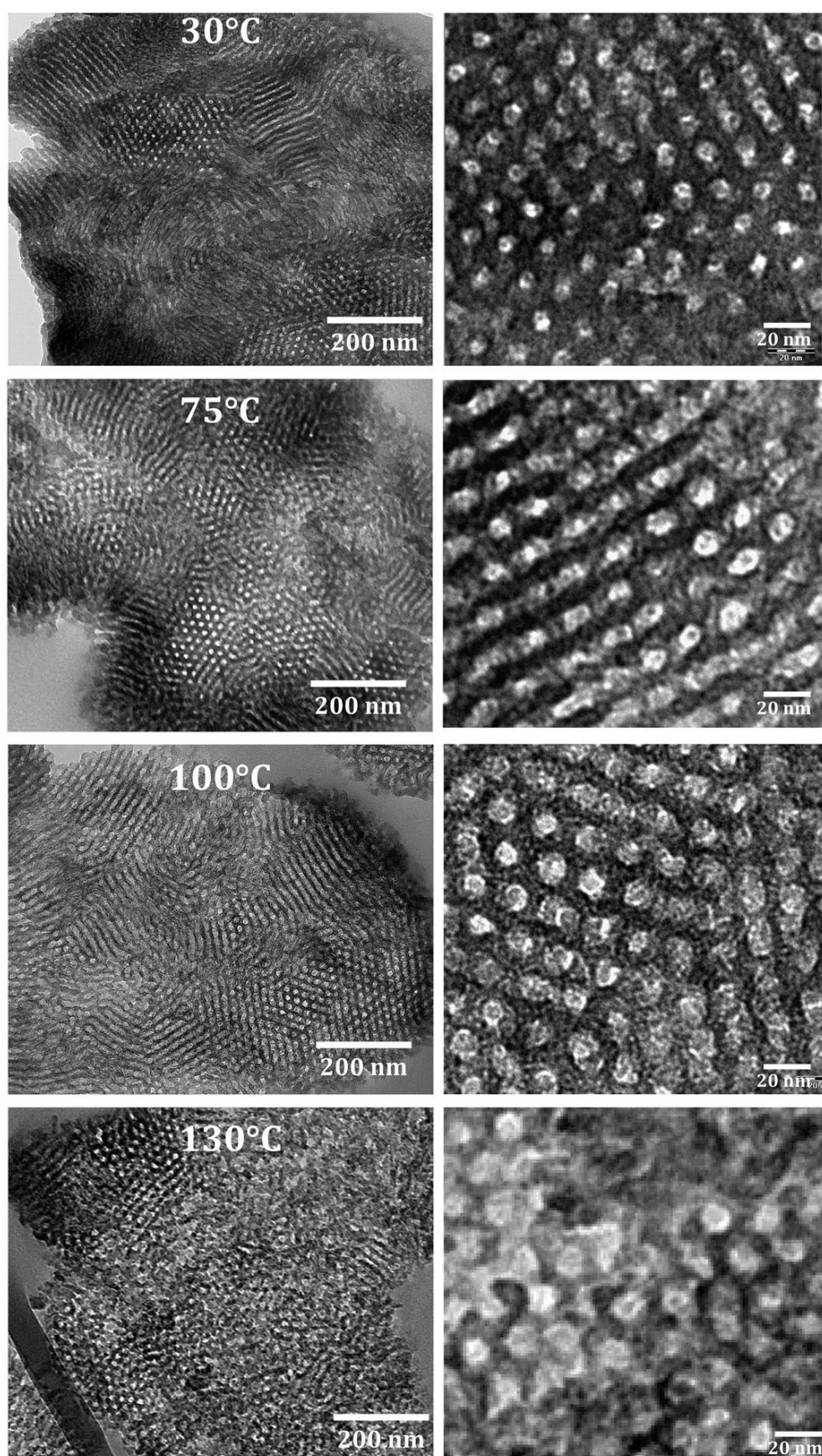


Figure III-55 : Images de MET des matériaux hybrides obtenus à différentes températures présentées à deux grossissements différents.

III.3.4.3 ATG et Analyses élémentaire

Après séchage des échantillons hybrides obtenus à différentes températures, les différentes pertes de masse ont été mesurées en fonction de la température, avec une rampe de température de 10°C/min (Figure III-56). La perte d'eau est calculée jusqu'à 110°C. Plus la température de synthèse est élevée et moins le matériau contient d'eau. La perte de masse organique est calculée entre 110°C et 550°C, et la masse de silice est obtenue à 800°C. À l'observation du Tableau III-20, il est facile de constater que les pourcentages massiques en matière organique diminuent avec la température alors que les pourcentages massiques en silice augmentent. Les rapports entre les deux diminuent. La quantité molaire initiale en silicium se retrouve toujours totalement dans le matériau final. La quantité de silice est donc constante pour les différents matériaux obtenus à différentes températures. C'est donc la quantité d'organique dans le matériau qui diminue avec la température. L'agent structurant change de propriété avec la température, car les chaînes PAPEO deviennent insolubles dans l'eau au-delà d'une certaine température. Comme le PAPEO devient insoluble à plus haute température, il y a une diminution des interactions organiques/inorganiques et ainsi moins de matière organique dans le matériau final.

L'analyse élémentaire donne les pourcentages massiques en carbone et en azote contenu dans notre échantillon. Le rapport AA/N est bien dans tous les cas inférieur au rapport initial de 1, car l'OC non complexé peut interagir avec la silice au pH de synthèse de 5,5. Cependant ce rapport molaire AA/N diminue avec la température de 0,86 à 30°C à 0,77 à 130°C. En effet, les interactions organiques/inorganiques diminuant avec la température, moins de copolymères se retrouvent dans le matériau et il se peut donc que la fraction d'OC interagissant avec la silice augmente.

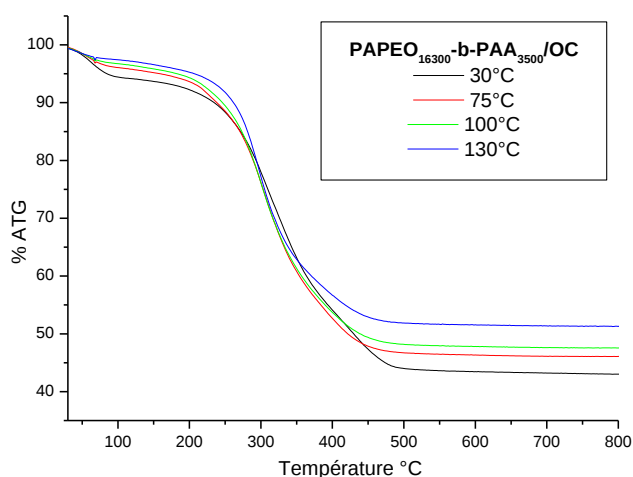


Figure III-56 : ATG des matériaux hybrides obtenus à différentes températures.

Tableau III-20 : Résultats obtenus en ATG et analyses élémentaires.

T°C	AA/NH	ATG (%)			m _{orga} /m _{SiO₂}
		0-110°C	110 – 550°C	800°C	
30	0.86	5	51	44	1.17
75	0.87	4	50	46	1.14
100	0.82	3	49	48	1.03
130	0.77	2	47	51	0.94

III.3.5 Influence du groupement terminal du DHBC

Comme présenté lors de la synthèse du PAPEO-b-PAA au chapitre II, la méthode de synthèse de ce copolymère entraîne la présence d'un groupement trithiocarbonates alkylé en C₁₂H₂₅ du côté du PAPEO. Il est néanmoins important de vérifier si ce groupement hydrophobe en bout de chaîne du copolymère peut avoir une influence sur l'organisation du matériau car, même si ce groupement représente peu de carbone par rapport au copolymère, conceptuellement le PAA-b-PAPEO-b-C₁₂H₂₅ est un copolymère triséquencé.

Pour étudier l'influence de la chaîne alkyle, les matériaux hybrides obtenus à partir de l'agent structurant contenant la chaîne en C₁₂H₂₅ ont été comparés aux matériaux hybrides obtenus à partir de l'agent structurant sans le bout de chaîne en C₁₂H₂₅. Le polymère utilisé pour réaliser cette expérience est le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀.

III.3.5.1 Analyse MET

Des coupes des particules des matériaux obtenus avec et sans C₁₂H₂₅ sont analysées en MET (Figure III-57). Il semblerait que le matériau hybride sans le groupement terminal présente une meilleure organisation, car certaines zones présentent des canaux avec une tendance vers la structure hexagonale cylindrique sur certaines zones. L'échantillon avec le groupement terminal est, lui, complètement vermiculaire.

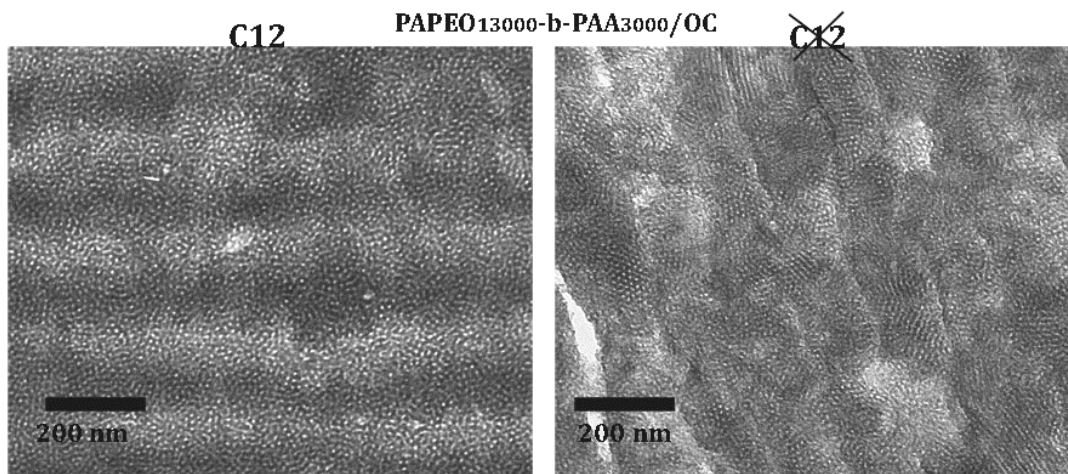


Figure III-57 : Images de MET des matériaux hybrides avec et sans C12.

III.3.5.2 Analyse à volumétrie à l'azote à 77K.

L'analyse par volumétrie à l'azote du matériau montre dans les deux cas une porosité de type IV H2 (Selon IUPAC) à cause de la désorption catastrophique, les pores sont de type bouteille dans les deux cas, avec et sans $C_{12}H_{25}$ (Figure III-58). L'unique différence c'est que le matériau sans C12 présente moins de microporosité (Tableau III-21). Le groupement en $C_{12}H_{25}$ doit être emprisonné dans les murs, ce groupement étant relié à trois atomes de soufre qui peuvent peut-être avoir une bonne interaction avec les silanols lors de la condensation de la silice par des liaisons hydrogène.

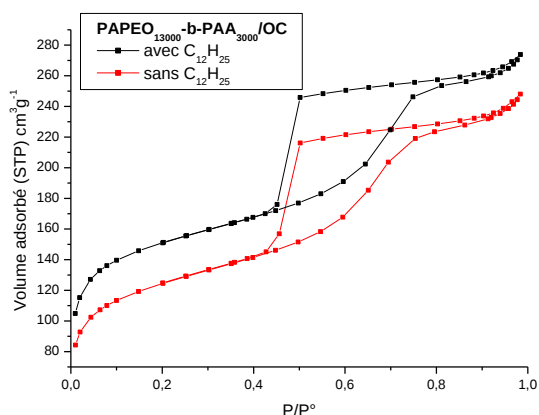


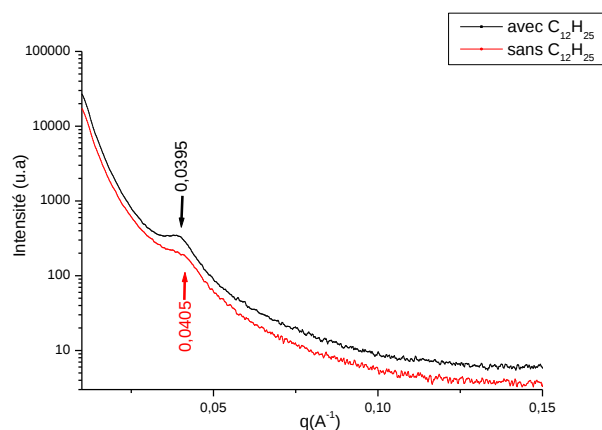
Figure III-58 : Analyse par volumétrie à l'azote d'un matériau obtenu avec le DHBC contenant le C12 ou non.

Tableau III-21 : Résultats obtenus à partir des courbes isothermes avec et sans C12.

Matériaux	V _{total}	V _{meso}	V _{micro}	S _{BET}
	(cm ³ /g)			(m ² /g)
Sans C ₁₂ H ₂₅	0,322	0,232	0,090	458
Avec C ₁₂ H ₂₅	0,335	0,206	0,128	511

III.3.5.3 Analyse SAXS

Des analyses SAXS des matériaux hybrides obtenus avec le PAPEO-b-PAA/OC sont effectuées avec et sans son groupement terminal C₁₂H₂₅ et une légère différence est observée en Figure III-59. Le pic est plus intense pour le composé avec C12. En MET, le composé avec C12 est entièrement organisé de type vermiculaire alors que celui sans C12 est majoritairement vermiculaire mais également un peu hexagonal. Cette double organisation doit être responsable de l'intensité moindre du premier pic caractéristique du réseau. Les premières distances caractéristiques $d(100)$ pour le composé avec C12 et sans C12 sont très proches et respectivement de 15,9 et 15,5 nm. Le groupement terminal influence donc très légèrement l'organisation des mésostructures obtenues dans le cas du polymère PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀.

Figure III-59 : Profils SAXS $I(q)$ des matériaux hybrides avec et sans C12.

III.3.6 Conclusion

Dans cette section, il a été mis en évidence qu'une variation de la taille relative des séquences PAPEO-b-PAA constituant les micelles PIC, peut conduire à l'obtention de mésostructures différentes. Lorsque le rapport AA/EO augmente, c'est-à-dire lorsque le volume hydrophobe augmente, les mésostructures passent par des organisations différentes. Successivement est alors observé : une organisation hexagonale pour PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC (AA/EO=0,15), vermiculaire pour le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC (AA/EO=0,20), lamellaire pour le PAPEO₈₈₀₀-b-PAA₅₀₀₀/OC (AA/EO=0,48) et aucune organisation lorsque le volume hydrophobe devient trop important PAPEO₃₇₀₀-b-PAA₈₄₀₀/OC (AA/EO=1,95). Le

rapport des volumes "partie hydrophile/partie hydrophobe" (V_H/V_L) de chaque copolymère utilisé est responsable de la formation des différentes mésophases. Plus ce rapport est élevé, plus les micelles présentent un rapport surface/volume élevé et donc plus les mésophases ont des courbures importantes.

Il a été également constaté qu'il n'est pas nécessaire d'attendre 24 h, après l'élévation du pH. Puisque à pH 5,5, la vitesse de condensation est très rapide, il a été montré par RMN ^{29}Si qu'en 1 h, le matériau obtenu présente le même degré de condensation qu'en ayant attendu 24h. La synthèse du matériau est donc très rapide comparée aux synthèses classiques en milieu acide avec les Pluronic où plusieurs heures voire même jours sont nécessaires pour obtenir des matériaux organisés car en milieu acide et surtout proche du pKa de la silice (2) l'hydrolyse est très rapide mais la cinétique de condensation est très lente.

Par ailleurs, une simple élévation de la température de synthèse permet de doubler la taille des pores de 7 à 14 nm. Pour l'agent structurant PAPEO-b-PAA/OC, lorsque la température augmente, le PAPEO devient insoluble et il y a alors une diminution du rapport surface/volume de la micelle associée à une augmentation du nombre d'agrégations dans le cœur de la micelle, le volume de la micelle augmente et contribue à augmenter la taille du pore. Il semble qu'au environ de 130°C, la séquence en couronne des micelles PIC devient insoluble, et le matériau obtenu ne présente alors que peu d'organisation car la couronne composée de PEO n'interagit plus suffisamment avec la silice.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, le DHBC neutre-anionique PAPEO-b-PAA ou poly(acrylate methoxy poly(oxyde d'éthylène))-b-poly(acide acrylique) a été étudié. La séquence PAA est un polyacide faible dont le degré d'ionisation dépend du pH. En solution aqueuse et pour un pH bien choisi, l'association de ce copolymère à une polybase faible une polyamine (l'oligochitosane) de charge opposée à celle du PAA conduit à la formation de micelles complexes de polyions (PIC) sphériques de type cœur/couronne.

Ces micelles PIC peuvent conduire à la formation de matériaux mesostructurés inorganiques hautement organisés. En jouant sur les tailles relatives des séquences du PAPEO-b-PAA, ces mésostructures peuvent être hexagonales, lamellaires, vermiculaires.... Ces synthèses peuvent être réalisées en 1 h et une simple élévation de la température de synthèse permet d'augmenter la taille des pores.

Pour obtenir les matériaux poreux, nous avons effectué des lavages de la matière organique dans l'eau avec des conditions douces en utilisant la réversibilité des assemblages micellaires. Des matériaux mésoporeux ont ainsi été obtenus, ils présentent une excellente organisation de leur structure et une distribution de tailles de pores très étroite. Ainsi, il a été

possible d'éliminer 100 % de l'oligochitosane, mais reste encore du DHBC comportant une séquence fonctionnelle de PAA au sein de la porosité du matériau. Certes, toute la matière organique n'a pas été extraite, mais les matériaux mésoporeux fonctionnels obtenus sont très intéressants pour piéger ou complexer des espèces par interactions avec les chaînes PAA au sein de la porosité. En modifiant les conditions de lavage, il semble même possible de pouvoir « contrôler » le taux d'extraction des espèces organiques.

Chapitre IV : Influence de la nature de l'agent complexant polyaminé sur la nanostructuration des matériaux

Il a été montré jusqu'à présent que, les agents structurants sensibles au pH à base d'un DHBC neutre-polyacide associés à un agent complexant peuvent conduire à la formation de matériaux mésoporeux bien organisés. Les systèmes sensibles au pH, jusqu'à présent exploités, sont composés d'un DHBC de type PEO-b-PAA ou PAPEO-b-PAA et PEO-b-PMAA et d'un polyélectrolyte biosourcé tel qu'un oligochitosane, polyamine comportant des fonctions amines primaires d'un pKa de 6,5. De par sa faible masse moléculaire (<5000 g/mol) l'oligochitosane est soluble sur toute la gamme de pH. Mais, il existe un grand nombre d'autres agents de micellisation pouvant complexer le DHBC PAPEO-b-PAA. Une diversification des agents structurants en changeant uniquement l'agent de micellisation complexant est tentée ici en utilisant des polyamines de natures différentes avec des pKa et des structures différentes. Un des intérêts est d'avoir accès à d'autres gammes de pH de micellisation, ce qui pourrait être intéressant pour l'étape ultérieure de formation de la silice structurée.

Pour ce faire, ce chapitre est divisé en deux parties. La première sera consacrée à l'étude physico-chimique des nouveaux agents structurants sensibles au pH qui sont composés d'un DHBC associé à différents agents complexants polyaminés. Des techniques diverses comme la DDL, le SAXS, la RMN, la fluorescence sont utilisées pour caractériser la gamme de micellisation, la taille, la nanostructure des micelles ainsi que les propriétés du cœur complexe de polyélectrolytes des micelles. La deuxième partie est consacrée à l'utilisation de ces divers agents structurants sensibles au pH pour nanostructurer la silice. Un autre objectif abordé dans cette deuxième partie est aussi d'élucider les mécanismes de formation des matériaux et de comprendre le rôle des différentes interactions entre les entités (DHBC, homopolyélectrolyte, espèces siliciques) dans la formation des mésostructures hybrides.

IV.1 Etude physico-chimique des mélanges PAPEO-b-PAA /Polyamines

IV.1.1 Les différentes polyamines utilisées

Les polyamines utilisées sont différentes de par leur nature, car elles sont composées d'amines primaires, secondaires ou tertiaires. Elles ont également des masses moléculaires et

des encombrements stériques différents. Pour avoir une idée du volume de chaque amine, sur les Figures 1 à 6 sont représentés les différentes polyamines utilisées, avec leurs représentations 3D : en bâtonnets et en remplissage de l'espace par les tailles réelles des atomes les uns par rapport aux autres pour deux unités monomériques successives dans chacune des polyamines. Pour les configurations en 3D, il y a abstraction des atomes d'hydrogène et pour le code couleur, le rouge correspond à l'oxygène, le bleu à l'azote, le gris au carbone et le rose est utilisé pour les extrémités des deux unités montrées. Chaque polyamine est décrite de la façon suivante :

- **La poly(2vinyl-pyridine) ou P2VP**

La P2VP est une chaîne qui présente des amines tertiaires de pKa 5. Achetée chez Sigma Aldrich (sous sa forme neutre), elle a une masse moléculaire de 4100 g/mol[127,128].

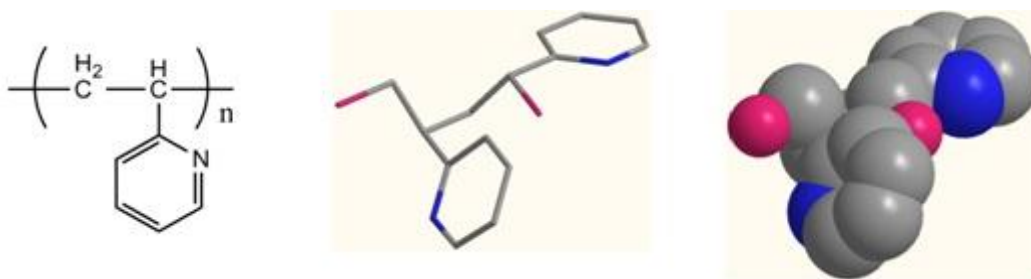


Figure IV-1 : P2VP, formule topologique et représentation 3D de 2 unités en bâtonnets et en remplissage 3D de l'espace.

- **La poly(éthylène imine) ou PEI**

Il existe deux formes de PEI, la PEI(l) (linéaire) et la PEI(b) (branchée) et chacune d'elles est utilisée dans ce travail.

La forme branchée contient des amines primaires, secondaires et tertiaires, correspondant à trois unités répétées différentes qui ont des masses moléculaires de 44, 43 et 42 g/mol, chacune ayant la capacité d'être protonée. Achetée chez Sigma-Aldrich, elle est de faible masse moléculaire, sous sa forme basique (~700 g/mol), c'est un liquide visqueux incolore. Dans la littérature, le pKa moyen est généralement de 6,5 [201,202].

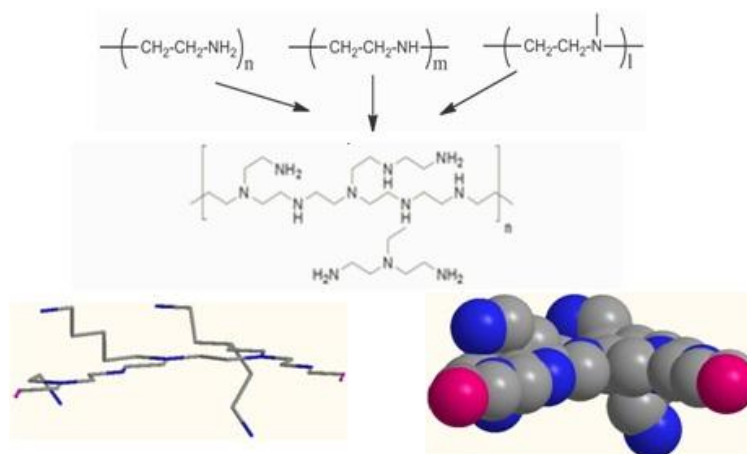


Figure IV-2 : PEI(b), formule topologique et représentation 3D de plusieurs unités en bâtonnets et en remplissage 3D de l'espace.

La forme linéaire des PEI est une répétition d'amines secondaires, qui est vendue par Polyscience sous forme acide hydrochloré avec une masse moléculaire $M_w=4000$ g/mol (2500 g/mol sous sa forme basique). C'est une poudre blanche. Elle est plus acide que la PEI(b) car elle ne possède pas d'amine primaire. Son pKa déterminé dans la littérature est alors de 5,5.



Figure IV-3 : PEI(l), formule topologique et représentation 3D de 2 unités en bâtonnets et en remplissage 3D de l'espace.

Toutes les charges de la PEI(l) sont positionnées directement sur la chaîne principale du polymère, ce qui n'est pas commun pour les polyélectrolytes. La distance entre des charges voisines est considérablement plus petite que dans les autres polyélectrolytes sur lesquels les charges sont habituellement situées sur un groupement substituant. Les PEI sont donc des polyamines très hydrophiles lorsqu'elles sont chargées car elles ont une densité de charge importante.

- **La poly(allyle amine) ou PALA**

C'est une polyamine qui a une chaîne principale hydrophobe avec des amines primaires pendantes séparées par un groupement méthylène. Les amines sont donc nettement plus basiques ($pK_a = 8,8$ [201,203]) que les PEI qui sont des amines secondaires. Achetée chez Polyscience, elle est vendue en solution (15 % en masse) sous sa forme basique et la masse moléculaire choisie est de 1000 g/mol.



Figure IV-4 : PALA, formule topologique et représentation 3D de plusieurs unités en bâtonnets et en remplissage 3D de l'espace.

• La polylysine ou PLL

C'est un polypeptide composé de l'acide aminé L-lysine. Sa chaîne principale est constituée de liaisons peptidiques. Ce polypeptide est composé d'amines primaires, car le groupement R de la L-Lysine est un $C_4H_8-NH_2$. La fonction aminée est donc pendante à la chaîne principale. Son pKa est de 10,2. Ce produit est Acheté chez Sigma Aldrich d'une masse moléculaire comprise entre 15000 et 30000 g/mol.



Figure IV-5 : PLL, formule topologique et représentation 3D de plusieurs unités en bâtonnets et en remplissage 3D de l'espace.

Et pour rappel, l'oligochitosane ou OC

C'est un polysaccharide biosourcé (issu de la chitine des cuticules, des carapaces des arthropodes ou encore des champignons) composé d'unités D-glucosamine liées en β (1-4). Il est vendu par Sigma Aldrich sous forme de poudre orangée dans son état acide avec un contre-ion lactate et est désacétylé à plus de 90%. Il possède des amines de type primaire avec un pKa de 6,5. Ce pKa est assez bas pour une amine primaire, il est proche des pKa des amines secondaires. C'est un oligomère car sa masse moléculaire est inférieure à 5000 g/mol. À la différence des plus grands chitosanes, l'oligochitosane est soluble dans l'eau sur toute la gamme de pH, et ce en raison de sa faible masse moléculaire.

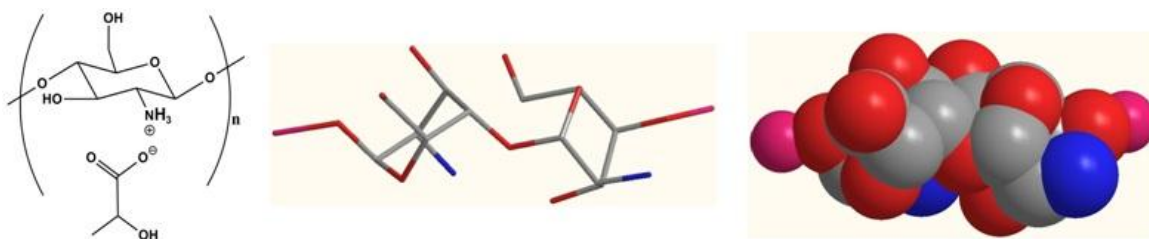


Figure IV-6 : OC, formule topologique et représentation 3D de plusieurs unités en bâtonnets et en remplissage 3D de l'espace.

Tableau IV-1 : Description des polyamines.

Polyamines	pKa	Natures	Mw (g/mol)	Fournisseurs
P2VP	5	tertiaire	4100	Aldrich
PEI(l)	5,5	secondaire	2500	Polyscience
PEI(b)	6,5	Tertiaire	700	Aldrich
		Secondaire		
		Primaire		
OC	6,5	Primaire	<5000	Aldrich
PALA	8,8	Primaire	1000	Polyscience
PLL	10,2	Primaire	15000-30000	Aldrich

IV.1.2 Étude de DDL des mélanges PAPEO-b-PAA/Polyamine

IV.1.2.1 Effet du pH

Les polyamines ou agents complexants présentés précédemment ont tous des pKa différents. Il convient d'abord d'étudier le comportement en solution de ces agents complexants avec le DHBC PAPEO-b-PAA en fonction du pH du milieu.

La diffusion dynamique de la lumière (DDL), déjà utilisée au chapitre précédent, est une technique facile à mettre en œuvre pour suivre l'association et la dissociation de polyélectrolytes en fonction du pH.

Pour caractériser par DDL le mélange de polymères sur toute la gamme de pH, deux méthodes sont possibles :

La première, utilisée au chapitre III, consiste à préparer une solution contenant les deux polyélectrolytes. Cette solution est filtrée sur un filtre en nylon d'une porosité de 0,22 μm . Le pH de départ est ajusté, par exemple, à un pH acide. Ensuite le pH est augmenté progressivement à l'aide d'une solution de soude. Sur une solution unique, après chaque

augmentation de pH est effectuée une mesure de DDL pour suivre l'évolution de l'intensité diffusée avec le pH. Cette méthode nécessite beaucoup d'attentes et de manipulations. Elle présente aussi un risque de contamination par des poussières, à chaque variation de pH, sachant qu'une filtration supplémentaire du milieu peut induire des pertes de polyélectrolytes sur le filtre entraînant alors des modifications de l'intensité observée. Pour cette méthode, il faut donc être très minutieux.

La deuxième méthode utilisée peut être décrite de cette manière : préparer plusieurs tubes et y verser la même solution de mélange de polymères (DHBC + polyamine) préalablement filtrée sur 0,22 μm . Ajuster ensuite le pH de chaque solution au pH désiré de façon à obtenir suffisamment de points pour dessiner la courbe montrant l'intensité diffusée I en fonction du pH. Une fois toutes les solutions préparées, elles sont laissées sous agitation 24 h pour favoriser les conditions d'équilibre avant d'effectuer les analyses de DDL. De cette façon, après préparation de toutes les solutions, l'obtention des résultats est plus rapide, avec des solutions de pH variables. De plus, les risques de contamination par des poussières sont moins importants, car le pH n'est ajusté qu'une seule fois pour chaque solution. Cette méthode conduit à des résultats très reproductibles.

Lors de cette étude, pour que l'association entre le PAA du DHBC et la polyamine soit maximale, il est impératif de toujours être dans un rapport de fonction acide(AA)/fonction basique(NH) égal à l'unité. Les courbes obtenues avec chacune des polyamines et le PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ sont superposées en Figure IV-7. Les intensités diffusées exprimées sont des intensités relatives à l'intensité du toluène utilisé comme référence. Elles sont également corrigées par la concentration massique des polymères (DHBC + polyamine) exprimée en g/L.

À première vue, les tendances générales des variations d'intensités en fonction du pH pour chaque mélange sont comparables : il existe une gamme de pH où un maximum d'intensité diffusée est observé. Au chapitre précédent pour le cas du mélange PAPEO-b-PAA/OC, il est montré que cette gamme de pH correspond à la gamme de formation des micelles complexes.

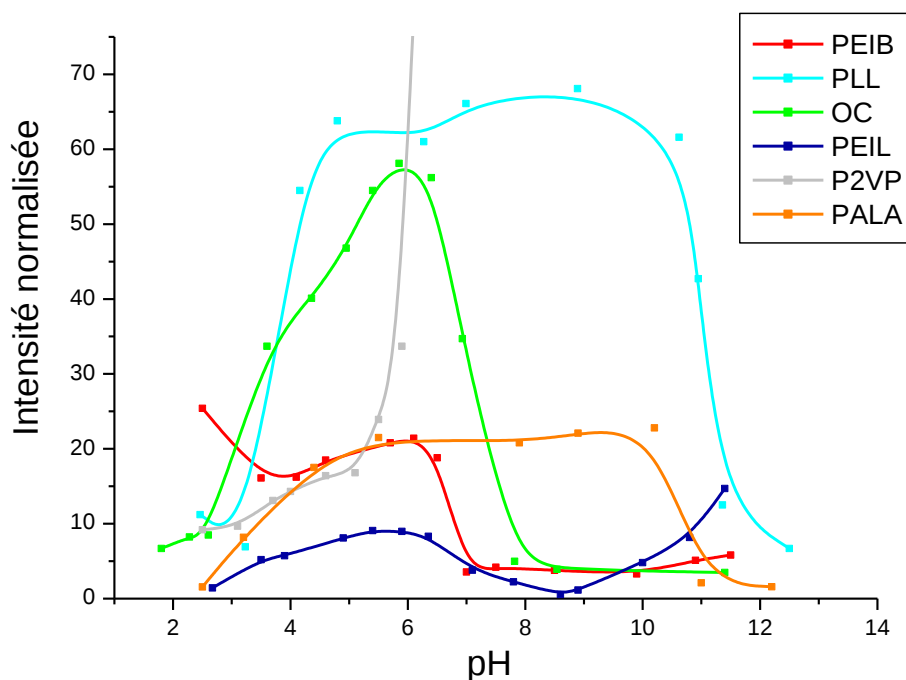


Figure IV-7 : Superposition des courbes obtenues en DDL présentant l'intensité diffusée en fonction du pH pour les systèmes composés du PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ et de chacune des polyamines. L'intensité diffusée est corrigée par la concentration totale en polymères.

Avec plus de précisions, chacun des mélanges est expliqué au cas par cas en partant du milieu acide vers le milieu basique. Le dernier cas, celui de l'OC, déjà décrit au chapitre III sert ici uniquement de référence.

Système PAPEO-b-PAA/PLL :

Pour un pH inférieur à 3, en milieu acide, avec des intensités faibles, la PLL est chargée positivement alors que le PAPEO-b-PAA n'est pas chargé, les polymères sont solubles et il n'y a pas de micelles. Ensuite, est observée une augmentation brusque de l'intensité sur une petite zone de pH située entre 3 et ~4. À ce pH, le PAA commence à se charger et des interactions entre les polyélectrolytes peuvent avoir lieu. L'intensité élevée obtenue, stable sur 7 unités de pH, entre 4 et 11, montre la formation des micelles PIC avec un $Dh_{cum} = 79$ nm. (Il y a donc bien la formation d'un complexe électrostatique insoluble issu de la complexation des polyélectrolytes PAA/PLL où le PAPEO joue le rôle de stabilisant et forme la couronne des objets). Enfin, l'intensité chute fortement au-delà de pH 11 jusqu'au pH 12, montrant une dissociation des micelles, car cette fois-ci, alors que le PAPEO-b-PAA reste chargé négativement, c'est la PLL qui libère ses protons et voit sa charge diminuer. Elle ne joue plus son rôle de complexant électrostatique, mais reste néanmoins soluble, car aucun précipité n'est observé.

Système PAPEO-b-PAA/P2VP :

À pH acide ($\text{pH} \leq 3$), l'intensité diffusée est faible : tout est soluble, la P2VP est chargée, et le PAPEO-b-PAA est neutre. Ensuite, à partir de pH 3, l'intensité augmente petit à petit pour croître fortement au-delà de pH 5,5. À cet instant, la formation d'un précipité qui n'est autre que la P2VP est constatée, car contrairement à la PLL et l'OC, une fois qu'elle devient neutre, la P2VP n'est plus soluble dans l'eau. Par contre, des objets monodisperses, d'un $Dh_{\text{cum}} = 36$ nm sont obtenus entre pH 3 et 5, une zone où le PAA et la P2VP, même partiellement chargés, peuvent amener à la formation d'un complexe insoluble stabilisé par les chaînes PAPEO de configuration peigne.

Système PAPEO-b-PAA/PALA :

Avec des intensités moins importantes, car les objets sont plus petits ($Dh_{\text{cum}} = 43$ nm), la courbe du système PAPEO-b-PAA/PALA montre la même allure que le premier système présenté avec la PLL. À pH basique, on peut noter que la dissociation du complexe PAA/PALA se produit à un pH un peu plus bas (proche de 10) que dans le cas de la PLL.

Système PAPEO-b-PAA/PEI(b) :

Pour ce système, une intensité déjà importante dès pH 2,4 avec des agrégats mal définis, de grandes tailles, et qui ne précipitent pas de façon macroscopique est observée. Le PAPEO-b-PAA pourrait être susceptible de former les liaisons hydrogène entre le PAA et les PEO des PAPEO et donc conduire à des agrégats inter copolymères, mais ce phénomène n'est pas constaté de façon aussi marquée avec les autres systèmes. Il se peut donc que la PEI(b) soit impliquée aussi dans la formation de ces agrégats à bas pH, certainement entre le copolymère et la PEI(b). Lorsque le pH augmente, l'intensité diminue jusqu'à pH 3,5, puis elle augmente pour passer par un maximum à pH 6 avec comme conséquence la présence d'objets monodisperses d'un $Dh_{\text{cum}} = 59$ nm. Au-delà de pH 6,5, les objets se dissocient, l'intensité faible prouve que les polymères sont tous solubles à pH basique.

Système PAPEO-b-PAA/PEI(l) :

Contrairement au cas avec la PEI(b), l'intensité est faible à pH acide avec l'absence d'objets diffusants de grande taille. L'intensité augmente progressivement, à partir de $\text{pH}=3$ et passe par un maximum à $\text{pH}=6$. La formation d'objets micellaires monodisperses d'un $Dh_{\text{cum}} = 31$ nm est observée. Ensuite l'intensité diminue montrant la dissociation des micelles au-delà de pH 7. Enfin, au-delà de pH 9, une augmentation de l'intensité qui est due à la précipitation de la PEI(l) est remarquée, car contrairement à la PEI(b), la PEI(l) précipite à pH basique. Une fois que la PEI(l) est non chargée, il semblerait que l'organisation de ses chaînes linaires conduise à une précipitation macroscopique de la PEI(l).

À la vue de ces résultats, en suivant la courbe des pH acides vers les pH basiques, c'est à une unité de pH avant le pKa du polyacide ($\text{pKa}=5$) du PAPEO-b-PAA (on a alors 10 % des

fonctions sous forme carboxylate) que le début de la formation des micelles PIC a lieu. Le PAA, dès qu'il libère ses protons se charge négativement et peut entrer en interaction avec les polyamines chargées positivement pour amener à la formation des micelles PIC. En revanche, pour la fin de la gamme de micellisation, c'est le pKa des polyamines qui semble fixer la limite haute de la zone de pH. La polyamine, dès qu'elle libère ses protons, devient neutre, et ne peut plus interagir avec le PAA chargé négativement, la dissociation des micelles PIC a alors lieu. Dans certains cas, comme avec la P2VP et la PEI(l), la polyamine peut même précipiter.

À une concentration massique en polymère constante, plus la masse moléculaire d'un objet est grande et plus l'intensité est grande. L'analyse des intensités au maximum de micellisation de chacun des mélanges (Figure IV-7) montre des variations importantes en fonction des systèmes, ce qui traduit la présence d'objets de masses moléculaires différentes. Les mélanges qui ont les masses moléculaires par fonction amine, les plus grandes comme ceux de la PLL et de l'OC, présentent les intensités normalisées les plus grands avec $I=68$ et 58 , respectivement. Le mélange avec la PEI(l), qui a la masse moléculaire la plus faible, a quant à lui une intensité de 9 . Les autres ont des intensités comprises entre 16 pour la P2VP et 21 pour la PALA. Comme ces intensités sont corrigées par la concentration massique totale en polymères, les intensités présentées ici sont directement proportionnelle à la masse des objets diffusés. Les masses moléculaires des différentes polyamines influence donc directement les intensités mesurées en DDL, mais il y a aussi le nombre d'agregation, c'est-à-dire le nombre de chaîne polymère de PAPEO-b-PAA neutralisée par la polyamine au sein d'une micelle qui influence la masse moléculaire de l'objet micellaire. Ce nombre d'agregation pour chacun des systèmes micellaires peut être estimé en divisant l'intensité maximale de la courbe (Figure IV-7) (proportionnelle à la masse d'une micelle) par l'intensité minimale (proportionnelle aux unimères PAPEO-b-PAA et OC). En faisant cette estimation, le plus grand nombre d'agregation obtenu est de 29 pour les micelles avec l'OC, alors que le plus faible est de 14 pour le système avec la PEI(l). Mais ces valeurs avancées sont approximative et sont à prendre avec précautions, car les valeurs minimales de l'intensité prises à pH basique (ou acide pour la P2VP) varient d'un système à l'autre et la précision de leur mesure n'est pas optimale. L'idéal serait peut-être de comparer l'intensité diffusée par les micelles à la somme des intensités diffusées du PAPEO-b-PAA seul et de la polyamine seule au pH de micellisation, mais ces calculs n'ont pas été réalisés dans le cas présent.

Néanmoins, même si les valeurs de nombres d'agregation données ci-dessus sont approximatives, il est possible d'affirmer que les micelles formées avec la PLL et l'OC sont de masses molaires beaucoup plus élevées que celles des micelles à base de PALA, P2VP et PEI(b), elles-même de masse plus élevées que celles de la PEI(l). Les résultats sont en parfait accord avec les valeurs relatives des diamètres hydrodynamiques pour les différents systèmes. Masse, D_h : PLL, OC > PALA, PEI(b) > P2VP > PEI(l).

Tableau IV-2: Zones de formation des PIC micelles avec les différentes polyamines associées au PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ ainsi que d'autres informations complémentaires comme les Dh, les indices de Pd et les pKa des polyamines.

Polyamines des micelles	pKa	Gammes de pH des micelles PIC	I norm. point.max.	Dh _(cum.) (nm)	Pdi
OC	6,5	4 < pH < 7	58	65	0,22
PLL	10,2	4 < pH < 11	68	79	0,51
P2VP	5	4 < pH < 5	16	36	0,28
PALA	8,8	4 < pH < 10	21	42	0,25
PEI(b)	6,5	4 < pH < 7	22	59	0,42
PEI(l)	5,5	3,5 < pH < 7	9	31	0,29

IV.1.2.2 Effet d'une variation de force ionique

Les interactions électrostatiques qui ont lieu entre les fonctions carboxylates présentes sur les séquences PAA des copolymères et les fonctions amines protonnées sur les polyamines constituent une des forces motrices principales de la formation des micelles. Au chapitre III, pour le système PAPEO-b-PAA/OC, il a été possible d'induire la dissociation des micelles complexes électrostatiques en augmentant la force ionique du milieu ($C_{\text{NaCl}}=0,7\text{M}$). La maîtrise de la dissociation des micelles constitue un objectif important de cette thèse, dans le but de libérer la porosité de matériaux inorganiques structurés dans des conditions de pH et de températures douces. À ce titre, la connaissance des valeurs précises de force ionique à ajuster pour conduire à la dissociation des micelles est précieuse, c'est pourquoi une étude de l'influence de la force ionique des différents systèmes micellaires en solution est réalisée.

Pour faire cette étude avec chacun des systèmes PAPEO-b-PAA/Polyamine, la préparation de différentes solutions contenant les micelles préformées à un pH=5,5 (excepté pour la P2VP où le pH=4,5) est effectuée. À ces solutions sont ajoutées des quantités croissantes de solution concentrée de NaCl (4M). Après avoir laissé les solutions sous agitation 24 h les intensités diffusées sont mesurées en diffusion de la lumière.

Sur la Figure IV-8, les résultats obtenus sont superposés pour chacun des mélanges. Les intensités exprimées sont des intensités relatives à l'intensité du toluène utilisé comme référence. Elles sont également corrigées par la concentration massique en polymère (DHBC + polyamine) exprimée en g/l. Au vue de ces résultats, il est possible de diviser ces systèmes en deux groupes :

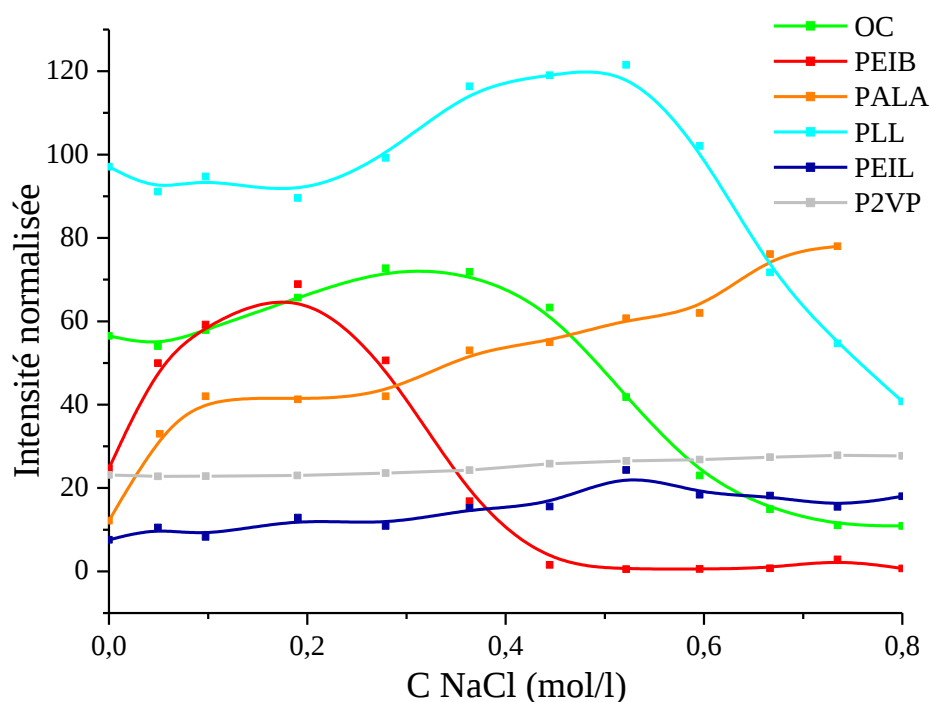


Figure IV-8 : Superposition des courbes obtenues en DDL présentant l'intensité diffusée en fonction de concentration en NaCl pour les systèmes composés du PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ avec de chacune des polyamines.

Systèmes PAPEO-b-PAA/(PEI(b), OC ou PLL)

Le comportement est similaire pour ces trois polyamines associées au DHBC. À faible force ionique, l'intensité augmente progressivement. Cette augmentation est due probablement à un gonflement du cœur en raison d'une hydratation plus importante au début du phénomène d'écrantage des charges par les ions Na^+ et Cl^- . Ensuite survient une diminution de l'intensité, attribuée à la dissociation des micelles induite par l'écrantage total des charges portées par les polyélectrolytes. À la comparaison des trois mélanges, il faut moins de sel pour dissocier les complexes formés avec la PEI(b) ($\sim 0,4\text{M}$) qu'avec l'OC ($\sim 0,6\text{M}$) et il faut augmenter davantage la concentration en ions monovalents pour dissocier les micelles avec la PLL ($\sim 0,8\text{M}$). Au laboratoire, A.Boudier a déjà montré que le mélange PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀/PLL était très stable en milieu physiologique, par contre lorsque l'OC était utilisé, une concentration de 0,15 M en NaCl suffisait à dissocier les micelles à base de PEO-b-PMAA [204]. Les micelles PIC avec la PEI(b) se dissocient à une force ionique plus faible, peut-être en raison de la masse moléculaire de la PEI(b) qui est plus faible que celle de l'OC, qui elle-même est inférieure à celle de la PLL.

Systèmes PAPEO-b-PAA/(PEI(l) PALA et P2VP)

Pour ces trois systèmes, l'intensité augmente légèrement et continûment sur toute la gamme de pH jusqu'à une concentration de 0,8M. Ces systèmes semblent donc très stables en milieu salin, du moins jusqu'à 0,8M. Malheureusement, il n'y a pas eu d'augmentation

suffisante de la concentration en sel pour observer si la dissociation pouvait se produire à plus forte force ionique. Ces expériences ont été réalisées plusieurs fois et confirment qu'elles sont bien reproductibles. De plus, les systèmes analogues formés avec des DHBC PEO-b-PAA linéaires montrent qualitativement les mêmes tendances.

En conclusion, si l'on classe les complexes PAPEO-b-PAA/Polyamine du plus résistant au sel au moins résistant, le résultat est: PEI(l) = P2VP > PALA > PEI(b) > OC > PLL.

IV.1.3 Étude SAXS des micelles PIC (PAPEO-b-PAA/Polyamine)

Une étude en SAXS des solutions composées des différents mélanges PAPEO-b-PAA/polyamine a été effectuée, et les profils $I(q)$ obtenus sont superposés sur la Figure IV-9. L'objectif est de caractériser la structure et la morphologie des objets formés avec le PAPEO-b-PAA et chacune des polyamines de la même façon qu'au chapitre III. La courbe SAXS du mélange PAPEO-b-PAA/OC est donc superposée avec les autres pour avoir un point de comparaison.

Pour chacune des courbes, l'intensité diffusée diminue constamment et aucun maximum n'est observé, il n'y a donc pas de facteur de structure, aucune interaction entre les micelles. Les solutions sont donc suffisamment diluées pour que les objets soient traités individuellement. Une autre remarque intéressante est que les intensités diffusées aux valeurs de q les plus faibles (à $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$) sont en accord avec les résultats précédents donnés par diffusion de la lumière. Les intensités sont plus élevées pour les systèmes avec la PLL et l'OC, ce qui signifie encore une fois que les micelles ont les masses les plus grandes.

Après examen des différents domaines caractéristiques des différentes interfaces où l'intensité varie comme $q^{-\alpha}$, deux domaines apparaissent. Le premier $0,02 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,35 \text{ \AA}^{-1}$, caractérise l'interface entre le cœur et la couronne. Et le second entre $0,035 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ caractérise l'interface entre le nanoagrégat et le solvant. Dans le Tableau IV-3, sont reprises les différentes valeurs mesurées à partir des courbes de diffusion des rayons X.

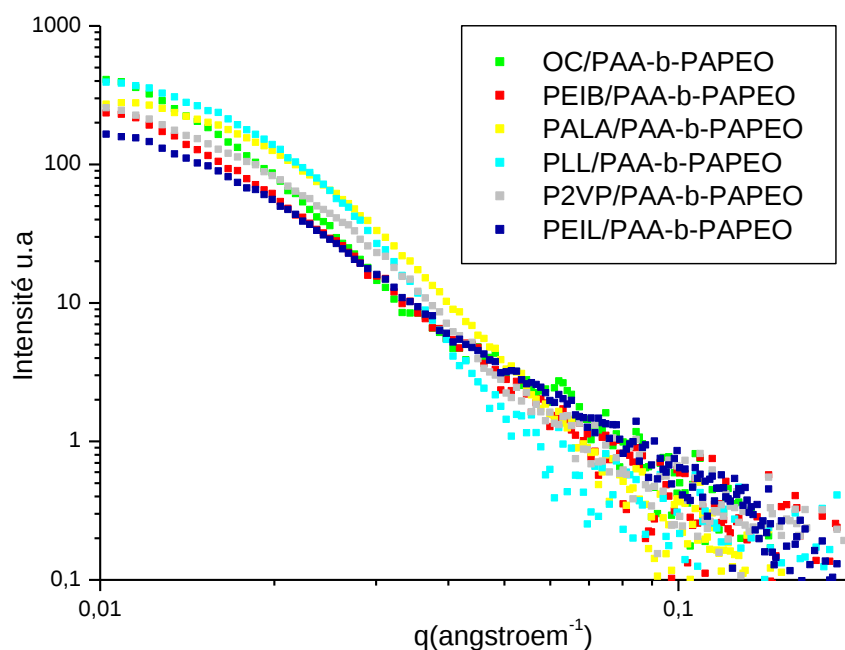


Figure IV-9: Profils de diffusion SAXS des mélanges obtenus avec le $\text{PAPEO}_{16300}\text{-b-PAA}_{3500}$ et les différentes polyamines.

Sur le premier domaine $0,02 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ caractéristique de l'interface cœur/couronne des micelles PIC, pour la PALA, la PLL et la P2VP et comme déjà remarqué pour l'OC, la loi de puissance $q^{-\alpha}$ obtenue conduit à un exposant de puissance α légèrement supérieur à 4 (L'exposant -4 étant obtenu pour des particules compactes présentant une surface lisse). Cela suggère donc une interface abrupte entre la couronne et le cœur des objets micellaires. En d'autres termes, le cœur de ces micelles PIC formés d'un complexe électrostatique insoluble est bien plus dense que la couronne de l'objet constituée des séquences PAPEO. Par contre, les mélanges avec la PEI(b) et la PEI(l) semblent avoir des interfaces moins marquées, avec un cœur moins dense puisque l'exposant vaut alors, respectivement 3,5 et 3,2. Ces exposants sont néanmoins caractéristiques d'interfaces bien définies entre le cœur et la couronne.

Le deuxième domaine, $0,04 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, caractérise l'interface entre le nano-objet et le solvant. Des chaînes de conformation de statistique gaussienne conduiraient à un exposant α de 2. Or, des exposants α compris entre 2,2 (pour la PLL) et 2,8 (pour l'OC) semblent indiquer que la couronne de PAPEO est plus dense qu'une couronne formée de chaînes de conformation gaussienne. Les objets sont composés d'une couronne de polymères de type peigne, c'est pourquoi l'interface entre le nano-objet et le solvant est majoritairement plus dense qu'un polymère linéaire PEO-b-PAA où α est égal à 2,4

Tableau IV-3 : Valeurs mesurées en SAXS des exposants caractéristiques des lois de puissance interfaces cœur/couronne et objet/solvant.

Polyamines des micelles	Exposants de l'interface <u>cœur/couronne</u>	Exposants de l'interface <u>objet/solvant</u>
OC	4,2	2,8
PEI(b)	3,5	2,5
PALA	4,3	2,6
PLL	4,8	2,2
P2VP	4,2	2,7
PEI(l)	3,2	2,4

Pour chacun des nano-agrégats, aux faibles valeurs de vecteur de diffusion ($q < 0,015 \text{ \AA}^{-1}$) dans la représentation de Guinier $\log(I)$ en fonction de q^2 , le rayon de giration peut être mesuré par la pente de la partie linéaire en utilisant la formule ci-dessous. Les rayons de giration ainsi que le rapport R_g/R_h (ou R_h a été déterminé en DDL) donnent des informations sur les tailles et morphologies des agrégats.

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right)$$

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{R_g^2 q^2}{3}$$

Le rapport R_g/R_h est utilisé pour caractériser la nanostructure de l'objet diffusant. Deux valeurs particulières sont communément prises comme références : 0,77 pour une sphère homogène et 1,50 pour un polymère linéaire avec une statistique gaussienne. Ces valeurs représentent les rapports R_g/R_h respectivement et.

Pour les nano-agrégats étudiés ici, les valeurs de R_g/R_h données dans le Tableau IV-4 varient avec la nature de la polyamine. Pour le système avec la PLL, la valeur est de 0,28, pour la PEI(l) de 0,67, les autres systèmes sont compris entre 0,44 et 0,48.

Classiquement, les valeurs de R_g/R_h obtenues pour des micelles sphériques de copolymères séquencés amphiphiles sont comprises entre 0,3 et 0,77. La nanostructure des micelles PIC semble être proche de celle des systèmes amphiphiles ; les micelles PIC de cette section sont sphériques de type cœur/couronne.

Tableau IV-4 : Valeurs des différents rayons R_h et R_g mesurés pour les PIC micelles, ainsi que les rapports R_g/R_h .

Polyamines des micelles	R_{hDDL} (nm)	R_{gSAXS} (nm)	R_g/R_h
OC	32	14	0,44
PEI(b)	29	13	0,45
PALA	21	10	0,48
PLL	39	11	0,28
P2VP	20	11	0,55
PEI(l)	15	10	0,67

IV.1.4 Analyse RMN 1H des micelles PIC (polyamine/PAPEO-b-PAA)

La Figure IV-10 présente les spectres RMN 1H dans le D_2O à pH=5,5 (excepté avec la P2VP où le pH est de 4,5 pour éviter sa précipitation) du copolymère PAPEO-b-PAA, des différentes polyamines et des micelles PIC obtenues par complexation.

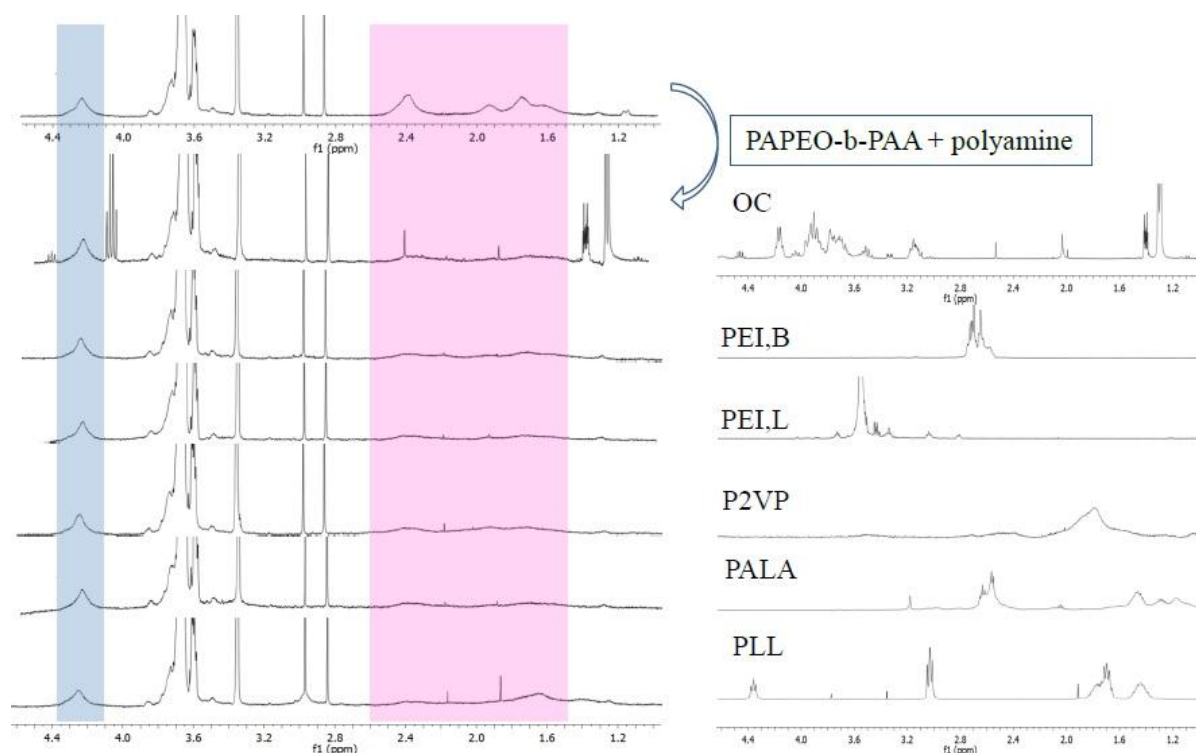


Figure IV-10 : Superposition des spectres RMN 1H du PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ (en haut à gauche), des différentes polyamines (à droite) et de leurs mélanges respectifs (à nouveau sur la gauche).

Après comparaison des mélanges polyamines/DHBC avec le copolymère et les polyamines une à une, il est tout d'abord observé une diminution des signaux caractéristiques des $\underline{CH}$ et $\underline{CH_2}$ de la chaîne principale du PAPEO-b-PAA entre 2,6 et 1,5 ppm. Les signaux à

3,3-3,6 et 4,25 ppm caractéristiques du PAPEO restent indemnes et ne diminuent pas en intensité. Il apparaît (Figure IV-10) que les signaux des protons des polyamines diminuent également. Dans l'exemple de l'OC, même si la majorité des signaux des protons apparaissent dans le même domaine que ceux des CH₂ du PEO, les protons à 3,9 et 3,1 ppm disparaissent. Les signaux restants de cette polyamine sont dus aux contre-ions lactates des ammoniums de l'OC à 1,3 et 4,15 ppm mais également à des impuretés. Il est à signaler ici que les signaux correspondant aux ions lactates sont aussi fins dans la solution micellaire que dans la solution d'OC seul, ce qui implique que les ions lactates gardent la même mobilité et donc ne sont vraisemblablement pas inclus dans le cœur de la micelle.

L'atténuation de signaux RMN est ici attribuée à la diminution de la mobilité des protons correspondants. Dans le cas des systèmes étudiés, vu que ce sont les signaux du PAA et de la polyamine qui sont affectés, la RMN ¹H permet de montrer qu'il y a bien complexation entre les deux polyélectrolytes. À elle seule, cette technique montre uniquement qu'il y a bien une complexation entre le PAA et la polyamine mais la RMN ¹H ne permet pas de confirmer la présence de micelles. Les résultats obtenus en SAXS et en DLL ont confirmé la formation de micelles PIC, où les polyélectrolytes associés forment le cœur non soluble stabilisé par une couronne de PAPEO hydrosoluble. Les cœurs sont vraisemblablement denses pour créer cette diminution de mobilité des protons. Pour compléter cette étude sur les cœurs de nos micelles, la section suivante tentera de déterminer la microviscosité des cœurs en y incorporant une sonde de fluorescence particulière.

IV.1.5 Analyse des cœurs micellaires par spectroscopie de fluorescence

Actuellement il semble que très peu d'études ont été réalisées sur les micelles PIC en ce qui concerne la caractérisation de leurs cœurs formés d'un complexe électrostatique neutre insoluble. L'objectif est ici d'utiliser la spectroscopie de fluorescence pour caractériser le cœur des micelles, et si possible classer les micelles préparées avec un même DHBC et une série de polyamines différentes en fonction de la microviscosité de leur cœur. Il serait effectivement intéressant d'étudier l'effet de la nature de la polyamine sur les caractéristiques du cœur.

Pour procéder, une sonde cationique est utilisée, la 4,4'-(imidocarbonyl)bis(*N,N*-diméthylamine) monohydrochlorée (Auramine O, AO) qui présente la particularité d'être sensible à son environnement direct. Cationique, l'Auramine O devrait pouvoir être complexée par les charges négatives du polyélectrolyte de PAA, (de la même façon que l'est la polyamine) et devrait alors se retrouver au sein même du cœur des micelles PIC. Dans le cœur des micelles PIC, cette sonde devrait alors apporter une information directe sur leur microviscosité (Figure IV-11).

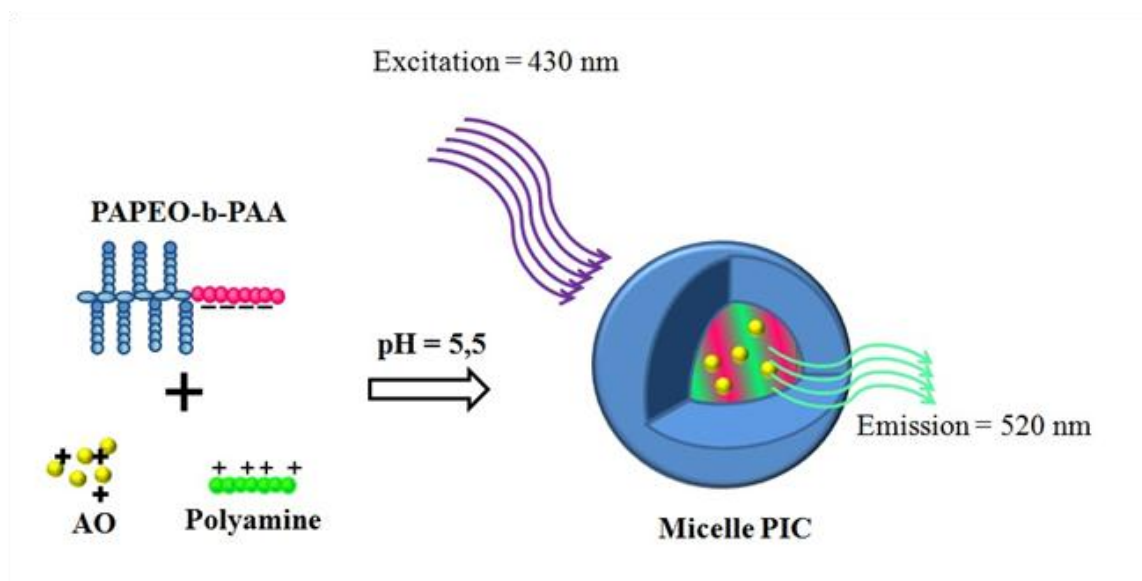


Figure IV-11 : Représentation schématique d'une micelle PAA-b-PAPEO/polyamine contenant de l'AO dans le cœur.

IV.1.5.1 Choix de la sonde d'Auramine O ; son état de l'art

La 4,4'-(imidocarbonyl)bis(*N,N*-diméthylamine) monohydrochlorée ou Auramine O (AO), représentée sur la Figure IV-12, est une sonde diphenylméthane cationique qui fluoresce faiblement dans des solvants non visqueux [205-207]. Son faible rendement quantique et sa durée de vie courte ($<10^{-12}$ s) sont liés aux mouvements de rotation des groupements phényles entraînant une désactivation non radiative importante de l'état excité de la molécule vers son état fondamental [205]. En d'autres termes, l'énergie lumineuse absorbée par la molécule va être davantage dissipée sous forme d'énergie mécanique de rotation que sous forme d'énergie lumineuse, telle que la fluorescence. Des exemples de spectres d'absorption et de fluorescence de l'AO sont montrés en Figure IV-13.

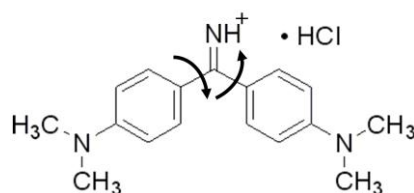


Figure IV-12 : Auramine O et rotations possibles des groupements phényles.

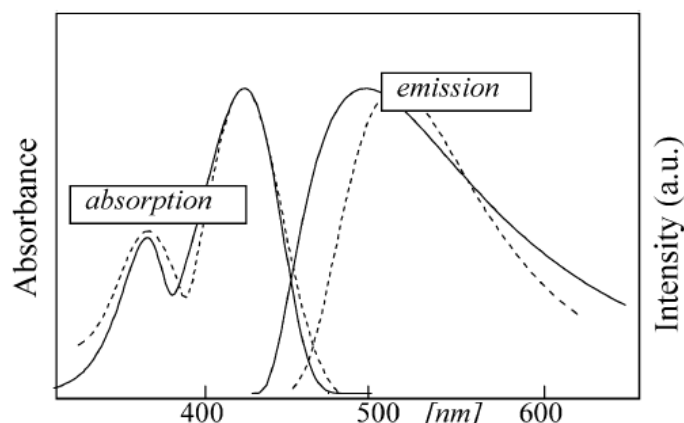


Figure IV-13 : Spectres d'absorption et d'émission stationnaire de l'Auramine O dissoute dans l'éthanol (courbe pointillée) et le décanol (courbe continue). Extrait de la revue de Glasbeek et coll. [205].

En raison des mouvements de rotation possibles dans la molécule, la durée de vie des états excités et le rendement quantique de fluorescence de l'Auramine O dépendent de la viscosité du solvant et de la température [206,207]. Dans des alcools, comme l'éthanol et le décanol, une dynamique de relaxation rapide de l'état singulet excité se produit. Elle se caractérise par une décroissance multi-exponentielle avec des durées de vie de quelques picosecondes (éthanol : $\tau_1=0,7$ ps (75%), $\tau_2=2,7$ ps (25%) et décanol : $\tau_1=0,9$ ps (35%), $\tau_2=16,5$ ps (40%) et $\tau_3=51,5$ ps (25%)) [208]. Dans des milieux plus visqueux, le rendement quantique et la durée de vie de fluorescence augmentent. Des durées de vie de quelques nanosecondes (3 ns) [196] sont même observées lorsque la sonde est adsorbée sur des polyanions comme l'ADN ou sur une enzyme comme la HLAD (Horse Liver Alcohol Dehydrogenase) [209]. Lorsque l'Auramine est dispersée dans un polymère solide [210] ou adsorbée dans des microcristallites de cellulose [211], un temps de vie de 2 ns est mesuré. Ces effets de viscosité sur les caractéristiques photophysiques de l'AO peuvent s'expliquer par des contraintes dans les mouvements de rotation de la molécule, favorisant ainsi la voie de désactivation radiative (fluorescence) par rapport à la voie de désactivation non radiative. En raison de cette dépendance avec la viscosité, cette molécule est utilisée pour sonder la viscosité locale au sein du système polymères ou micellaires [212-216]. C'est la raison pour laquelle cette sonde a été retenue pour caractériser le cœur des micelles PIC.

IV.1.5.2 Mode de préparation des solutions micellaires pour encapsuler la sonde

L'Auramine O (>96 % pure, Sigma Aldrich, poudre jaune), a été recristallisée à chaud dans l'éthanol [214,217].

Typiquement, pour encapsuler la sonde dans le cœur des micelles, le mode opératoire est le suivant : trois solutions mères, une solution de polyamine ($[NH]=1 \times 10^{-2}$ M), une de

PAA₃₅₀₀-b-PAPEO₁₆₃₀₀ ([AA] de 1×10^{-2} M) et une d'Auramine O ([AO]= $2,5 \times 10^{-4}$ M) sont initialement préparées dans l'eau.

50 µl d'AO sont d'abord introduits dans un tube à hémolyse. Sont ensuite ajoutés (sous agitation) 1,95 ml d'eau puis 250 µl de polyamine, et le pH est ajusté à 4,5. Sous agitation également, 250 µl de la solution de copolymère, dont le pH est préajusté à 6, sont ajoutés et le pH est porté à 5,5. Le rapport $R=AA/NH=1$ est respecté. Le volume final est de 2,5 ml. Les solutions sont laissées sous agitation 24 h à l'abri de la lumière avant d'être analysées pour se rapprocher au mieux d'un état d'équilibre entre les différentes espèces présentes en solution. (Remarque : Pour le système P2VP/PAPEO-b-PAA, les solutions micellaires sont formées à un pH de 4,5, car la P2VP commence à précipiter au-delà de son pKa qui est de 5).

Dans ce protocole, il est important que la sonde et la polyamine soient initialement chargées positivement et relativement diluées avant d'ajouter le DHBC préalablement chargé négativement. De cette façon, l'interaction entre les polyélectrolytes et la sonde devrait être maximale. Par ailleurs, le fait d'ajouter le DHBC dans un milieu plus dilué permet d'éviter la formation de gros agrégats qui peuvent précipiter. Finalement, les suspensions micellaires sont réalisées avec des concentrations de : [AA]= 1×10^{-3} M - [NH]= 1×10^{-3} M et [AO]= 5×10^{-6} M.

Toutes les mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible et de fluorescence sont effectuées dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique.

IV.1.5.3 Analyse par spectroscopie UV-visible des constituants

Les spectres d'absorption UV-visible (Uvikon XL, Bio-Tek instruments) de toutes les polyamines et du DHBC constituant les micelles PIC sont enregistrés, dans le but de déterminer une gamme spectrale dans laquelle seule l'AO absorbe, et ceci afin de limiter les effets de filtre interne au cours des mesures de spectroscopie de fluorescence. Sur la Figure IV-14, il apparaît que les polyamines et le copolymère n'absorbent pas, voire très peu en ce qui concerne l'OC et la PALA, au maximum d'absorption de l'AO. C'est donc à cette longueur d'onde d'absorption de l'AO (430 nm) que les suspensions micellaires vont être excitées.

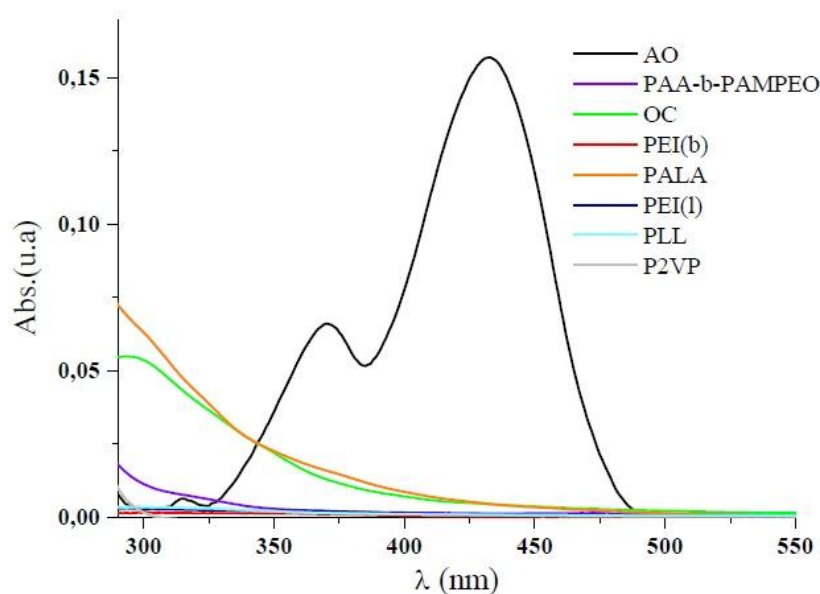


Figure IV-14 : Spectres d'absorption UV-visible de chaque molécule utilisée. Les concentrations sont les suivantes : $[NH] = 10^{-3} M$, $[AA] = 10^{-3} M$ et $[AO] = 5 \times 10^{-6} M$.

IV.1.5.4 Spectres d'émission de fluorescence stationnaire de l'AO dans les micelles polyamine/DHBC

Les mesures d'émission de fluorescence stationnaire des solutions micellaires précédentes ont été effectuées avec une excitation à $\lambda_{ex} = 430$ nm et en observant le signal sur une gamme de longueurs d'ondes allant de 460 à 600 nm par pas de 1 nm (spectrofluorimètre K2, ISS, Champaign, IL). Il est à noter que les intensités de fluorescence de toutes les solutions micellaires pourront être directement comparées car les mêmes quantités d'AO ont été utilisées. Afin de vérifier l'absence de fluorescence des micelles, en particulier pour celles constituées de PALA et OC qui montrent une faible absorption à la longueur d'onde d'excitation (430 nm, Figure IV-14), des spectres d'émission pour des solutions ne contenant pas d'AO (concentration identique en micelles) sont enregistrés. De façon surprenante, pour les micelles PAPEO-b-PAA/OC, des intensités de fluorescence sans AO similaires à celles observées avec l'AO sont obtenues. L'émission observée en absence d'AO dans la gamme spectrale 460 à 600 nm est donc produite par la molécule d'OC qui fluorescence dans le même domaine de longueur d'onde que l'AO (Figure IV-15). Les résultats sur la base des intensités de fluorescence pour les micelles PAPEO-b-PAA/OC ne peuvent donc pas être interprétés. Certaines autres espèces comme la PEI(b) ou la PALA produisent une légère fluorescence sans AO. Il faudra donc être vigilant quant à l'interprétation des résultats basés sur les intensités de fluorescence.

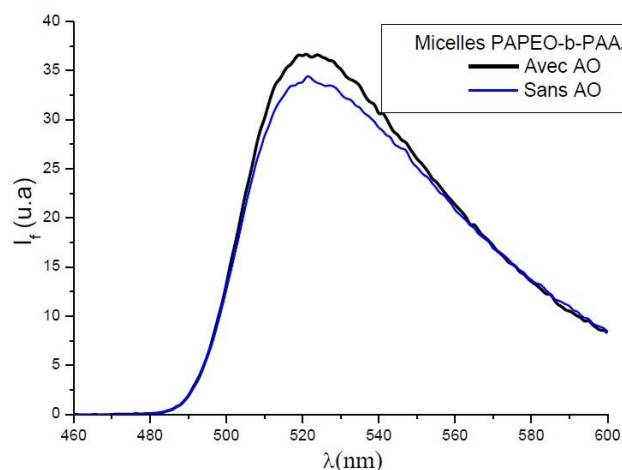


Figure IV-15 : Spectres d'émission de fluorescence de l'AO dans les micelles PAPEO-b-PAA/OC avec AO (noir) et sans AO (bleu). $\lambda_{ex}=430$ nm, filtre 3-70, fentes de 2 nm (excitation et émission).

Afin de limiter la diffusion Rayleigh due à la présence des micelles PIC, les spectres ont été enregistrés à travers un filtre passe-haut à l'émission (filtre 3-70, cut off 500nm) Kopp Glass, Pittsburgh, USA). La Figure IV-16 ci-dessous illustre l'effet du filtre sur le système PAPEO-b-PAA/PEI(b).

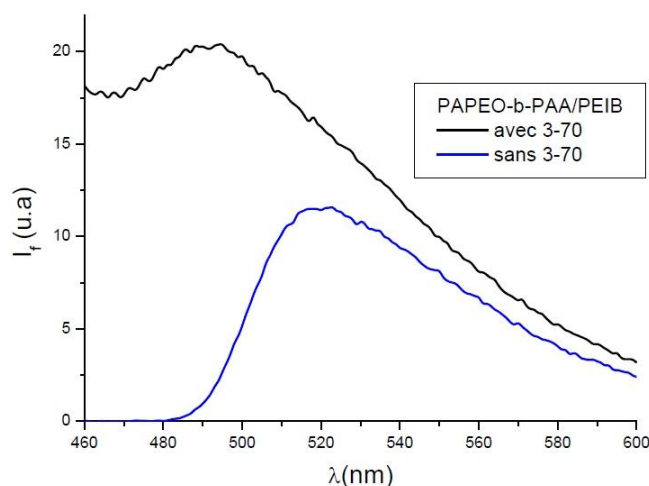


Figure IV-16 : Spectres d'émission de fluorescence de l'AO dans les micelles PAPEO-b-PAA/PEI(B) avec filtre (bleu) et sans filtre (noir). $\lambda_{ex}=430$ nm, filtre 3-70, fentes de 2 nm (excitation et émission).

La Figure IV-17 montre une superposition des spectres d'émission stationnaire obtenus pour toutes les micelles en présence d'AO. Il est important de noter qu'aucune émission de fluorescence n'a pu être détectée pour l'AO seule dans l'eau, car dans ce solvant le rendement quantique de fluorescence est particulièrement faible ($\Phi = 4 \times 10^{-5}$) [218]. Le spectre d'émission de l'AO dans le glycérol, milieu très visqueux, dans lequel l'AO présente un rendement quantique de fluorescence de 0,03 a également été mesuré en tant que référence [219].

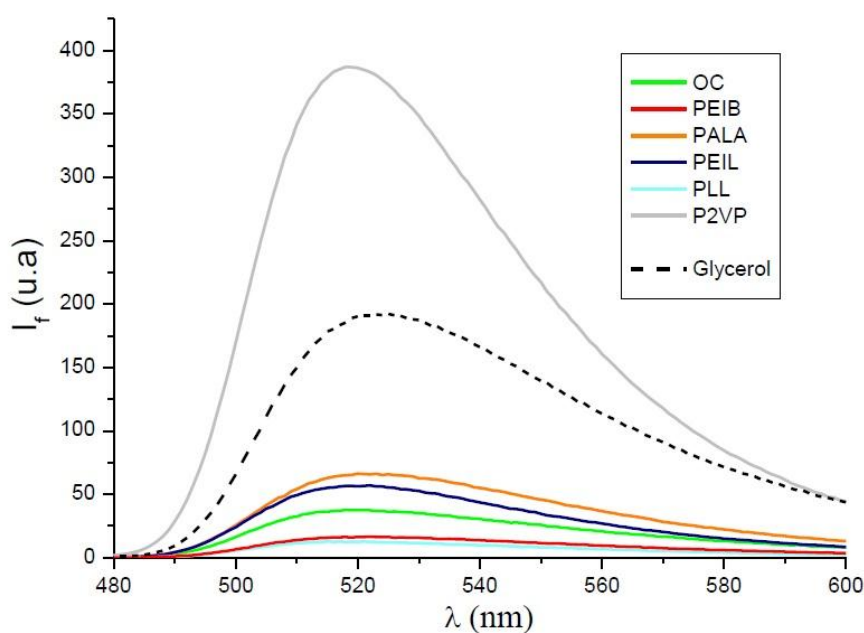


Figure IV-17 : Spectres d'émission des solutions micellaires PAPEO-b-PAA/polyamine contenant l'AO. $\lambda_{ex}=430$ nm, filtre 3-70, fentes de 2 nm (excitation et émission). $[AO]=5 \times 10^{-6} M$, $[AA]=[NH]=1 \times 10^{-3} M$. En pointillé, spectre d'émission de l'AO $[AO]=5 \times 10^{-6} M$ dans le glycérol.

Il faut constater que la sonde est bien incorporée dans toutes les micelles PIC. En effet, toutes les solutions micellaires présentent de la fluorescence, indiquant que la sonde n'est pas restée libre en solution (dans ce cas, il n'y aurait pas de fluorescence), mais interagit bien avec les micelles. Selon la nature de la micelle, des intensités de fluorescence variables sont constatées. Une émission plus importante que celle obtenue pour l'AO dans le glycérol est observée avec la P2VP, ce qui suggère un rendement quantique $>0,03$ pour ce système. Des intensités intermédiaires sont obtenues pour la PALA, la PEI(L) et l'OC, et des intensités encore plus faibles sont observées pour la PEI(b) et la PLL.

Compte tenu du fait que certaines solutions micellaires (PEI(b), PALA, OC) présentent une fluorescence en absence d'AO qui se situe dans le même domaine spectral que la fluorescence de l'AO dans les micelles, il faut chercher à connaître cette contribution par rapport à la fluorescence de l'AO pour pouvoir en déduire la part de fluorescence réellement due à l'AO en interaction. Pour cela, l'aire est intégrée pour les spectres obtenus avec et sans AO pour connaître les proportions exactes d'émission de fluorescence due à l'AO par rapport à la fluorescence totale de la solution. La contribution à la fluorescence de l'AO pour chacun des systèmes est donnée dans le Tableau IV-5 ci-dessous.

Tableau IV-5 : Pourcentages de fluorescence due à l'AO.

	% émis par l'AO
P2VP	89
PLL	81
OC	4
PEI(b)	52
PALA	51
PEI(l)	77

Etant donné la forte contribution de fluorescence par les polyamines OC, PEI(b) et PALA dans les systèmes micellaires, les résultats basés sur les intensités pour ces trois systèmes micellaires ne seront pas interprétés.

Par ailleurs, les intensités directement mesurées ne permettent pas d'effectuer un classement en fonction de la microviscosité du cœur micellaire des différents systèmes. En effet, l'intensité du spectre de fluorescence ne dépend pas uniquement de la microviscosité du milieu, mais dépend également de la quantité d'Auramine O réellement incorporée dans la micelle. Or cette incorporation peut être variable d'une micelle à l'autre. Etant donné qu'il est très difficile voire impossible de contrôler l'incorporation de l'AO dans les micelles, il faut s'orienter vers des techniques spectrofluorimétriques (mesures d'anisotropie de fluorescence et de durée de vie de fluorescence) indépendantes de la concentration en sonde.

IV.1.5.5 Mesures d'anisotropie stationnaire

Les mesures d'anisotropie stationnaire permettent d'accéder à des propriétés intrinsèques de l'AO, l'anisotropie de fluorescence (notée r) qui est indépendante de la concentration de la sonde, et qui est directement liée à son environnement. Ces mesures sont effectuées sur le même spectrofluorimètre après avoir introduit sur le trajet optique des polariseurs en excitation et en émission. Afin d'effectuer une mesure convenable, l'intensité n'est plus enregistrée à travers le monochromateur d'émission et le filtre passe-haut (3-70 Kopp Glass, Pittsburgh, USA), mais directement à travers le filtre.

Les mesures d'anisotropie sont effectuées en excitant les échantillons à $\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$ pour les micelles avec et sans Auramine O. D'après la loi d'additivité des anisotropies (Equation 1), et connaissant la contribution de l'AO à la fluorescence totale (Tableau IV-5), la valeur intrinsèque de l'anisotropie de l'AO dans les systèmes micellaires considérés comme non fluorescents se calcule de la manière suivante :

$$r = \sum_{i=1}^n r_i \times \%_i = r_1 \times \%_1 + r_2 \times \%_2 \text{ (Equation 1)}$$

$$r_2 = \frac{r - r_1 \times \%_1}{\%_2}$$

où r est l'anisotropie totale de la solution (micelle +AO), r_1 l'anisotropie mesurée pour les micelles sans AO, r_2 est l'anisotropie de l'AO, $\%_1$ est la contribution à la fluorescence de la solution micellaire sans AO et $\%_2$ est la contribution à la fluorescence de l'AO.

La Figure IV-18 représente un histogramme regroupant les anisotropies de l'AO obtenues dans les diverses solutions micellaires, ainsi que l'anisotropie de l'AO obtenue dans le glycérol. Les valeurs d'anisotropie varient de 0,31 pour PAPEO-b-PAA/P2VP à 0,17 pour PAPEO-b-PAA/PEI(l). Ces valeurs élevées indiquent que la sonde est située dans un milieu contraint qui gêne les mouvements de rotation des groupements phényle de l'AO. L'anisotropie des différents agents de micellisation est proche de celle observée dans le glycérol (0,35). Ceci montre que la sonde est localisée dans un milieu très visqueux, un milieu dense en polymères, constituant soit le cœur, soit l'interface entre le cœur et la couronne de la micelle. L'AO n'est pas dans la couronne diffuse de polymère car lorsque l'AO est dispersée dans un milieu de PEO à une concentration en EO égale à celle des EO du PAPEO utilisé pour former les micelles, elle n'émet aucune intensité (comme dans l'eau). Ces mesures mettent également en évidence que la PLL, qui présentait une faible intensité de fluorescence (Figure IV-17), possède une forte anisotropie. La faible fluorescence observée sur les spectres d'émission stationnaire résulte probablement d'une mauvaise incorporation de la sonde dans ce système micellaire.

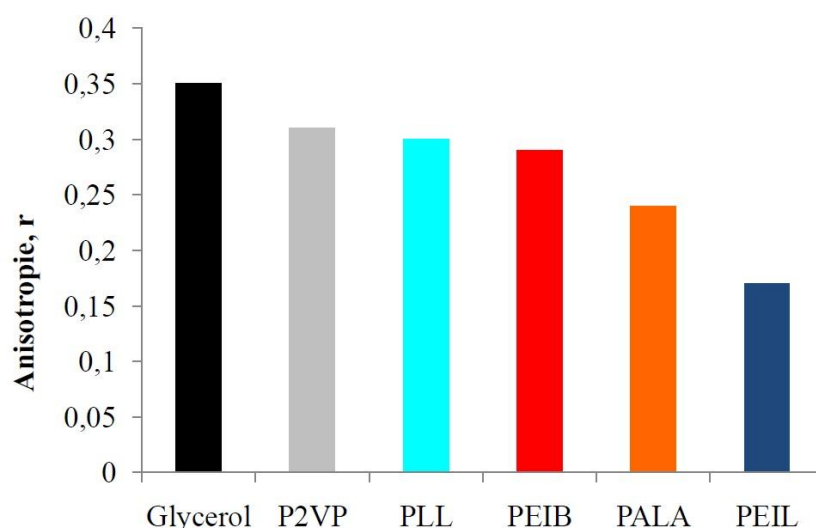


Figure IV-18 : Histogramme montrant les valeurs d'anisotropie obtenues pour chaque type de suspension micellaire. $\lambda_{ex} = 430\text{nm}$, fentes de 2 nm en excitation et en émission, filtre 3-70.

IV.1.5.6 Mesures des durées de vie

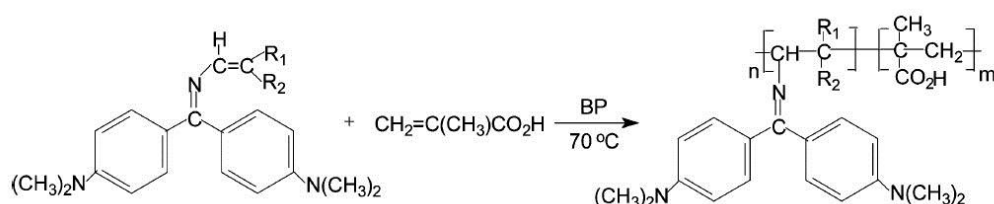
La durée de vie est une caractéristique importante d'une molécule fluorescente, qui dépend de son environnement. Pour déterminer la valeur des durées de vie (τ) de l'AO dans les différents échantillons, la technique de fluorimétrie de phase est utilisée (ANNEXE). Des mesures sur trois échantillons sont effectuées : l'AO dans le système micellaire PAPEO-b-PAA/P2VP, le système PAPEO-b-PAA/PEI(L) et aussi dans le glycérol.

Les résultats obtenus après traitement mathématique des courbes expérimentales sont rapportés dans le (Tableau IV-6).

Tableau IV-6 : Durée de vie de l'AO dans le glycérol, les systèmes micellaires PAPEO-b-PAA/P2VP et PAPEO-b-PAA/PEI(L).

Milieux :	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
Glycérol	0,22ns (38%)	1,90ns (62%)
PAPEO-b- PAA/P2VP	0,62ns (35%)	2,45ns (65%)
PAPEO-b-PAA/PEI(L)	0,65ns (34%)	2,59ns (66%)

Des déclins longs de fluorescence n'ont été signalés dans la littérature que pour l'Auramine O adsorbée dans des matrices solides. Comme signalé précédemment, lorsque l'Auramine est dispersée dans un polymère solide [210] ou adsorbée dans des microcristallites de cellulose [211], le temps de vie est de 2 ns. D'autre part, Pereira et coll.[216] ont modifié l'AO pour pouvoir la lier de façon covalente à des chaînes PMAA (Figure IV-19). À pH=2, lorsque le PMAA est hydrophobe, l'AO qui y est greffée présente une décroissance multi-exponentielle et trois durées de vie sont extraites, la plus longue de 2,2 ns (24%), une de 0,618 ns (43%) et une beaucoup plus rapide de 0,074 ns (33%) ($\lambda_{em}=540$ nm). Les résultats obtenus ici sur les deux micelles PIC étudiées sont très similaires à ceux obtenus sur le PMAA en milieu acide.



system	solvent	λ_{em} (nm)	τ_1 ps, (%)	τ_2 ps, (%)	τ_3 ns, (%)
PMA	pH = 2	540	74 (33)	618 (43)	2.2 (24)
	pH = 6	540	13 (85)	55 (14)	0.6 (1)

Figure IV-19 : Temps de vie extrait de la publication de Peirara pour un système où l'AO est greffée au sein même de la chaîne principale d'un poly(acide méthacrylique).

Il est donc possible de conclure que pour les micelles PIC, l'AO est dans un milieu très visqueux et dense en polymère. Le PMAA en milieu acide est rétracté sur lui-même, en configuration dense ; il semble que la configuration des polymères dans le cœur des micelles PIC soit très similaire au cas d'un polymère hydrophobe dans l'eau.

IV.1.5.7 Conclusion

Dans cette partie, des informations sur la microviscosité des cœurs des différentes micelles PIC PAPEO-b-PAA/polyamine en y encapsulant une sonde de fluorescence cationique. La sonde utilisée est l'Auramine O, elle a pu être complexée par les charges négatives du polyélectrolyte de PAA (de la même façon que l'est la polyamine) pour se retrouver au cœur (ou à l'interface cœur/couronne) des différentes micelles PIC. Ces résultats de fluorescence ont confirmé que la sonde était bien encapsulée, mais surtout que son environnement direct était très visqueux. Les mesures d'intensité de fluorescence, les temps de vie et les mesures d'anisotropie convergent vers la conclusion que les cœurs sont denses en polymère, qu'ils ne contiennent pas de domaines aqueux suffisamment grands pour solubiliser l'AO. De plus, il apparaît que les propriétés des cœurs varient légèrement d'une polyamine à l'autre, la raison étant certainement due aux différentes façons selon lesquelles les chaînes polymères s'organisent. L'origine de ces différences réside dans les différences de tailles, de conformations et structures des polyélectrolytes constituant les cœurs.

IV.1.6 Étude des complexes de PAA/Polyamine

Pour obtenir plus d'informations sur le cœur des micelles, les précipités macroscopiques résultant de la complexation de chacune des polyamines avec un homopolymère de polyacrylate de sodium (PAA ; $M_w=5100$ g/mol) ont été étudiés.

L'approche consiste à considérer que les cœurs des micelles sont des nanodomains (arrêtés dans leur croissance en raison de la présence des séquences neutres) qui ont des caractéristiques très similaires à celles des précipités macroscopiques obtenus entre les deux homopolyélectrolytes correspondants. Aussi, même si ces précipités peuvent différer lorsqu'on passe des précipités macroscopiques à la micelle, nous avons pensé que les différences observées entre les systèmes avec les différentes polyamines au niveau macroscopique devraient être extrapolées au système mésoscopique. Le but ici est de déterminer pour les différents systèmes la quantité d'eau dans les complexes ainsi que la composition en polyélectrolytes précipités des complexes.

Pour préparer les précipités obtenus par complexation entre les deux homopolyélectrolytes, deux solutions sont préparées: pour la première, 200 mg de PAA sont dissous dans 4,5 ml d'eau et pour la seconde une quantité de polyamine est dissoute dans 3 ml d'eau. Le rapport $R=AA/N=1$ est respecté. Avant d'ajouter la solution de polyamine à la

solution de PAA, ces deux solutions sont ajustées à un pH de 5,5 (excepté pour la P2VP où le pH ajusté est de 4,5). Dès cet ajout, un précipité macroscopique apparaît.

La centrifugation (6000 tours/min) de chacune des solutions contenant le précipité dans des cônes préalablement tarés, permet de bien séparer le précipité du solvant. Pour avoir une idée du taux d'hydratation de ces complexes, un séchage à 40°C (~15jours) est effectué jusqu'à ce que les masses soient constantes. Par simple différence entre les masses des complexes PAA/Polyamine fraîchement précipités et les masses finales, des taux d'hydratation proche de 50% en masse et même plus (64 % dans le cas du complexe PAA/PLL) sont obtenus (Tableau IV-7). À noter que les chiffres avancés sont des moyennes réalisées sur trois expériences dans les mêmes conditions. Le classement des polyamines par pourcentage d'hydratation croissant donne : PALA < PEI(l)=PEI(b) < OC=P2VP < PLL. À quelques pourcents de différence, il est tout de même à constater que les polyamines avec les plus faibles masses moléculaires contiennent moins d'eau que les polyamines avec les plus grandes masses moléculaires. Après analyses thermogravimétriques (rampe de 10°/min) des complexes déjà séchés durant 15 jours à 40°C, on constate qu'il reste encore de l'eau. Les complexes PAA/PLL et PAA/OC avec respectivement 7,1 et 4,6 % contiennent plus d'eau que les complexes PAA/PEI(b) et PAA/PALA avec 1,5 et 2,3%.

En effectuant des analyses élémentaires en carbone et en azote des précipités PAA/polyamine obtenus, les rapports AA/N sont déterminés : le rapport est supérieur à 1 pour les complexes PAA/OC et PAA/PLL. Pour les autres polyamines, les rapports AA/N sont proches de 1 (Tableau IV-7).

Tableau IV-7 : Résultats obtenus après un séchage à 40°C durant ~15jours du complexe PAA/polyamine.

Mélanges PAA+polyamine	Hydratation du complexe (%)	H ₂ O dans la masse résiduelle (ATG) (%)	R=AA/N
PEI(b)	50 ± 2	1,5	0,88 ± 0,04
PEI(l)	50 ± 4	2,3	0,95 ± 0,09
OC	54 ± 3	4,60	1,41 ± 0,05
PALA	44 ± 6	2.3	0,95 ± 0,05
PLL	65 ± 2	7.1	1,33 ± 0,04
P2VP	54 ± 4	1.6	0,89 ± 0,17

Avant d'interpréter ces résultats d'AE, il est important de rappeler les travaux de Kriz et coll. qui ont étudié les interactions mises en jeu lors d'auto-assemblage de macromolécules fonctionnelles [220]. Ces mécanismes sont basés sur des phénomènes d'assemblages coopératifs qui conduisent à un accroissement exponentiel et spontané des liaisons entre deux molécules (Figure IV-20).

La force motrice de l'auto-assemblage est en grande partie le gain en entropie dû à la libération des contre-ions de petites tailles et des molécules d'eau hydratantes. Dans certains cas, les interactions hydrophobes peuvent aussi entrer en jeu. Lorsque les macromolécules de charges opposées (PAA et polyamine) entrent en interaction, les contre-ions associés et condensés le long des chaînes vont être libérés de façon aléatoire dans le volume total de la solution, ce qui conduit à une augmentation de l'entropie du système et favorise alors la complexation entre la polyamine et le PAA. Le phénomène de condensation des contre-ions est connu sous le nom de condensation de Manning. Dans ces phénomènes d'auto-assemblage une augmentation de la densité de charge et/ou de la longueur des chaînes polyélectrolyte conduit à un accroissement de la libération des contre-ions et améliore le couplage des polyions.

À côté de ce gain entropique, il faut considérer les mouvements aléatoires des monomères de chaque polyion, la statistique de leur position et la probabilité qu'ils entrent en collision. La probabilité que la première paire de monomères de charge opposée se rencontrent est liée à des paramètres tels que la concentration en monomères au sein de la solution. La probabilité qu'une deuxième paire de monomères se forme est plus élevée que celle de la première rencontre car les deux polyions sont déjà attachés l'un à l'autre. La création du premier lien réduit fortement le volume effectif dans lequel les monomères non encore liés peuvent bouger. La restriction du mouvement des monomères résulte en une élévation significative de la vitesse de couplage qui contribue à l'effet de coopération.

Dans les systèmes de micelles PIC étudiés ici, la densité de charge est plus élevée pour les PEI, la PALA et la P2VP que pour l'OC et la PLL de par leur composition chimique (Figure IV-1 à IV-6). Les charges positives le long d'une chaîne d'OC ou PLL sont nettement plus espacées que celles le long des PEI, de la PALA et de la P2VP. L'effet coopératif est donc meilleur lors de l'association des monomères AA des séquences PAA avec les monomères des polyamines PEI(b), PEI(l), PALA et P2VP qu'avec les monomères de PLL et OC (Figure IV-20).

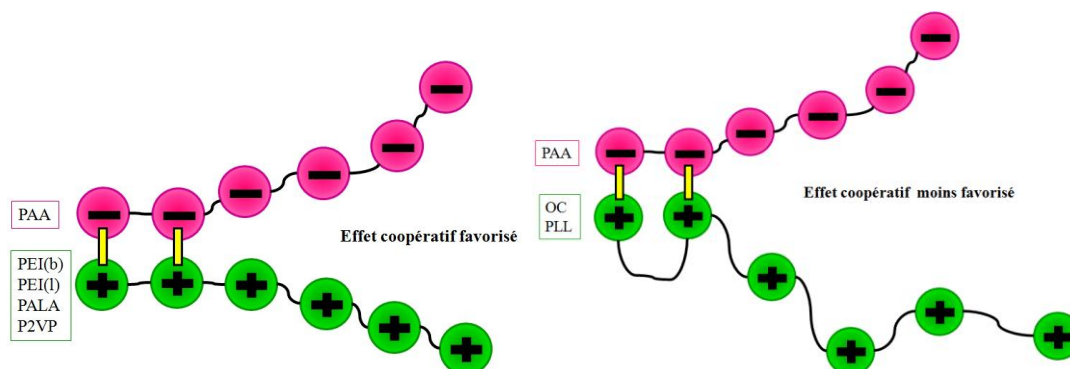


Figure IV-20: Mise en évidence des effets coopératifs.

Cet effet coopératif plus ou moins favorisé en fonction des polyamines est certainement à l'origine des différences observées dans les rapports AA/N des précipités macroscopiques.

Les mélanges qui ont un rapport R proche de 1 sont les systèmes où l'effet coopératif est favorisé. Les valeurs supérieures à 1 du rapport AA/N (pour les complexes PAA/OC et PAA/PLL) peuvent donc être expliquées par un mécanisme coopératif moins efficace. Un rapport plus grand que 1 suggère qu'une partie des fonctions acrylates n'est pas utilisées dans la complexation des fonctions amines des polymères peu denses en fonctions. Ces fonctions acrylates non utiles devraient avoir une charge nulle (acide acrylique) alors que les autres fonctions participent à la formation du complexe de charge nulle.

IV.1.7 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, une étude des mélanges entre un DHBC et les différentes polyamines a été réalisée dans le but de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des micelles PIC et d'étudier l'influence de la nature de la polyamine sur les propriétés des micelles complexes.

Avec la DDL, on a montré que la zone de pH dans laquelle les micelles se forment est fixée par les pKa des deux polyélectrolytes. Cette gamme de pH peut parfois s'étaler sur 7 unités de pH comme dans le cas du mélange PAPEO-b-PAA/PLL. Le pH est un paramètre qui permet de contrôler le phénomène de micellisation, mais il s'est avéré également qu'une augmentation de la force ionique pouvait dissocier les micelles PIC dans des concentrations de NaCl variables allant de 0,4 M pour les micelles PIC avec la PEI(b), à 0,8 M avec la PLL. Avec la PALA, la PEI(l) et la P2VP, il n'a pas été possible de dissocier les micelles pour des concentrations en NaCl allant jusqu'à 0,8M. Ceci montre que ces dernières sont très stables, certainement en raison d'une association coopérative optimale des polymères de charges opposées.

Par diffusion de la lumière, il a aussi été montré que les micelles formées par la PLL et l'OC sont de loin, les plus grandes, et qu'elles ont les masses les plus élevées, alors que les plus petites sont celles à base de PEI(l).

Nous avons montré par SAXS que les micelles PIC issues de mélanges PAPEO-b-PAA/polyamine ont une structure de type cœur/couronne avec un cœur bien défini et une couronne relativement dense due aux séquences neutres en configuration peigne.

La RMN a permis de constater qu'une complexation entre les deux polyélectrolytes a bien lieu, car une diminution importante de la mobilité des protons des chaînes polyélectrolytes est observée. Le cœur est donc un environnement dense en chaîne de polymère, dont la mobilité est fortement réduite.

L'analyse par spectrofluorométrie avec la sonde Auramine O a permis de montrer que les coeurs des micelles PIC PAPEO-b-PAA/polyamine sont des nanodomains où la viscosité y est grande et que donc ce sont des environnements où la densité en chaînes polymères y est grande et où la mobilité y est très faible. De plus, il apparaît que les propriétés de chacun des coeurs diffèrent légèrement d'une polyamine à une autre. La raison étant certainement due aux différentes façons selon lesquelles les chaînes polymères s'organisent dans le complexe. L'origine de ces différences réside dans les différences de tailles, de conformations et structures des polyélectrolytes constituant les coeurs.

Enfin, les précipités macroscopiques obtenus par complexation entre les différentes polyamines et un homopolyélectrolyte PAA ont été étudiés, comme des « modèles macroscopiques » des coeurs des micelles. Après un séchage lent et contrôlé des complexes, des taux d'hydratation massiques d'environ 50% ont été déterminés. Pour ces mêmes complexes de polyions, les analyses élémentaires ont permis de déterminer les compositions des complexes. Ces compositions suggèrent que les mécanismes d'auto-assemblage sont coopératifs et efficaces pour les mélanges PAA avec les PEI, la PALA et la P2VP alors que pour la PLL et l'OC, les assemblages semblent moins favorisés en raison des densités de charge plus faibles de ces deux polyamines. Des complexes macroscopiques plus riches en fonctions acides acryliques sont donc obtenus dans ce cas.

IV.2 Synthèse de matériaux avec les différents agents structurants PAPEO-b-PAA/Polyamine

Le but de cette partie est d'étudier l'influence de la nature de la polyamine sur l'étape de nanostructuration de la silice à l'aide des micelles complexes.

IV.2.1 Protocole pour la synthèse des matériaux

Pour effectuer la synthèse des nanomatériaux à partir du précurseur de silice, le TEOS, et des différents agents structurants PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ /polyamine, les conditions de synthèse des matériaux avec le PAPEO-b-PAA/OC décrites au chapitre III ont été reprises. Trois paramètres sont gardés constants :

- 1) $\frac{n_{H_2O}}{n_{copo}} = 59000$
- 2) $\frac{n_{AA}}{n_{NH}} = 1$
- 3) $\frac{n_{EO}}{n_{Si}} = 1$

La synthèse s'effectue comme auparavant en 2 étapes :

Premièrement, une fois que le DHBC et la polyamine sont dissous, ces polymères sont mis en présence du précurseur inorganique. Ensuite, l'hydrolyse du TEOS est réalisée en 20 minutes après avoir abaissé le pH de la solution à 2. Deuxièmement, le pH est augmenté par des ajouts de soude successifs jusqu'au pH de synthèse à 5,5. La solution est laissée 24 h sous agitation. Les poudres sont récupérées par centrifugation des solutions, puis séchées à 40°C durant 48 h.

IV.2.2 Nanostructure et porosité des matériaux

Pour avoir des informations sur les organisations obtenues, et le type de porosité, des coupes des matériaux hybrides sont effectuées et observées en MET. Les matériaux ont également été calcinés pour être analysés en volumétrie à azote à 77K. Les matériaux sont séparés en trois groupes pour commenter les résultats:

Systèmes P2VP, PALA, PEI(B) et PEI(L) avec PAPEO-b-PAA

En MET (Figure IV-21), des phases siliciques non-organisées composées de grands mésopores et macropores interconnectés sont observées. La PALA semble plus poreuses en MET et se distingue peut-être par l'occlusion de polymères au sein de la silice, mais la structure est mal organisée.

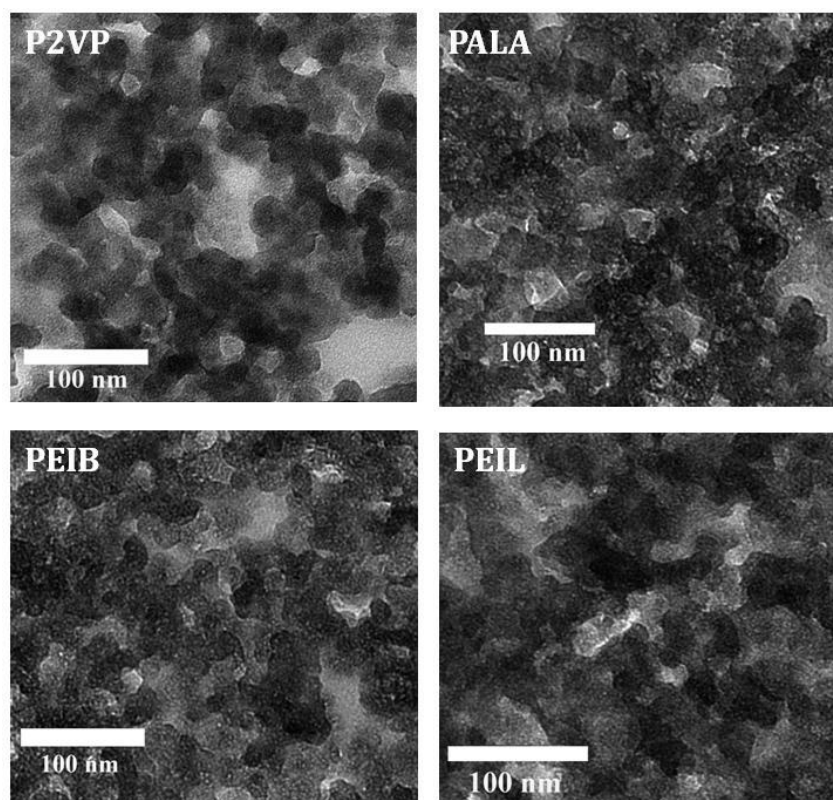


Figure IV-21 : Images obtenues en MET, de matériaux hybrides obtenus à partir du PAA₃₅₀₀-b-PAPEO₁₆₃₀₀ et différentes polyamines dont la P2VP, la PALA, la PEI(B) et la PEI(L).

Par volumétrie à l'azote des matériaux calcinés (Figure IV-22) une mésoporosité est observée dans le cas de la PALA mais elle s'étale sur une grande gamme de pressions relatives ($0,4 < P/P_0 < 0,8$), ce qui révèle une très faible organisation de la porosité. De plus, et c'est le cas tous les échantillons, les isothermes d'adsorption présentent une grande marche et une boucle d'hystérésis sur la gamme de $0,7 < P/P_0 < 1$ indiquant l'existence d'une porosité texturale interparticulaire.

Donc, dans le cas des polyamines P2VP, PALA, PEI(b), PEI(l) et dans les conditions de nanostructuration qui sont celles qui avaient été optimisées avec l'OC, les matériaux silicieux obtenus sont sous la forme de nanoparticules pas ou très peu structurées.

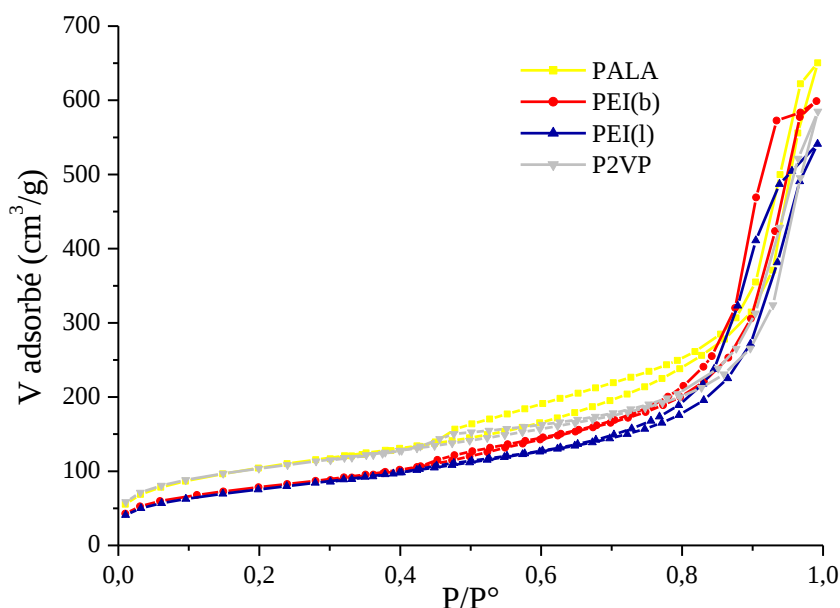


Figure IV-22 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77K obtenus pour les matériaux calcinés à partir du PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ et différentes polyamines dont la P2VP, la PALA, la PEI(b) et la PEI(l).

Système avec PAPEO-b-PAA/PLL

Lors de l'utilisation de micelles PIC PAPEO-b-PAA/PLL, des particules poreuses d'environ 200 nm sont observées. En fonction des zones observées, la porosité est soit vermiculaire, soit lamellaire. Le matériau présente donc deux types de mésoporosité.

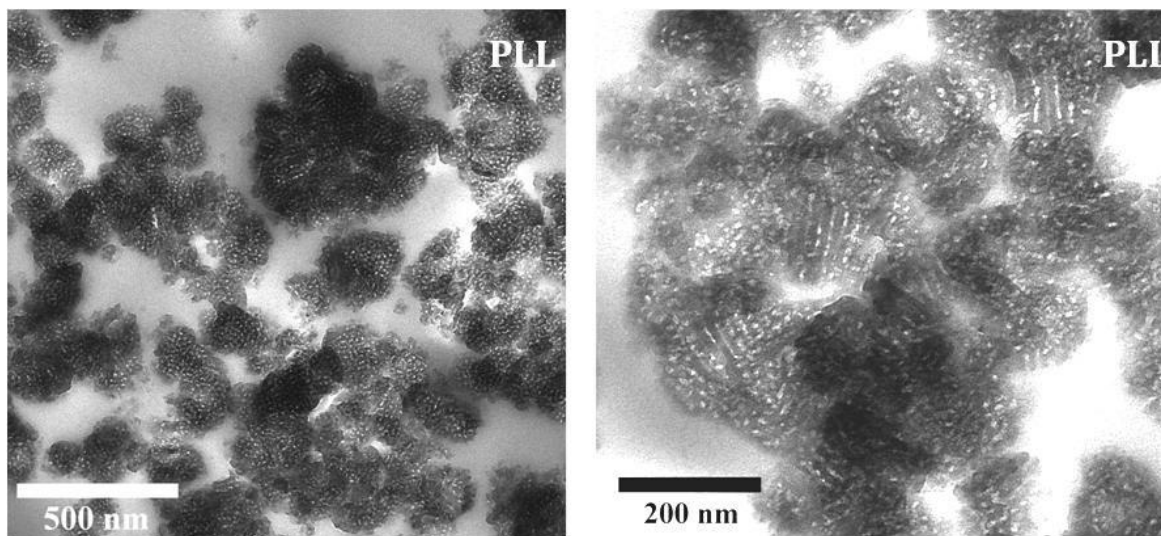


Figure IV-23 : Analyse MET des matériaux calcinés obtenus à partir du mélange $\text{PAPEO}_{16300}\text{-b-PAA}_{3500}/\text{PLL}$.

L'analyse des isothermes d'adsorption et désorption de l'azote à 77 K (Figure IV-24) pour ce matériau calciné, confirme bien la présence d'une mésoporosité avec une boucle d'hystérésis pour $0,4 < P/P_0 < 0,85$. Cette boucle est relativement large parce qu'il y a également la présence d'une porosité lamellaire au sein des particules ce qui entraîne cette augmentation constante du volume d'azote adsorbé sur une large gamme de P/P_0 . Pour ce matériau, une surface spécifique de $340 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondant à un volume poreux de $0,155 \text{ cm}^3/\text{g}$ dont 95% sont de type mésopores est obtenue. La microporosité n'est que très faiblement présente. La distribution des diamètres des pores mesurés sur la branche d'adsorption par la méthode DFT est centrée sur 7,5 nm.

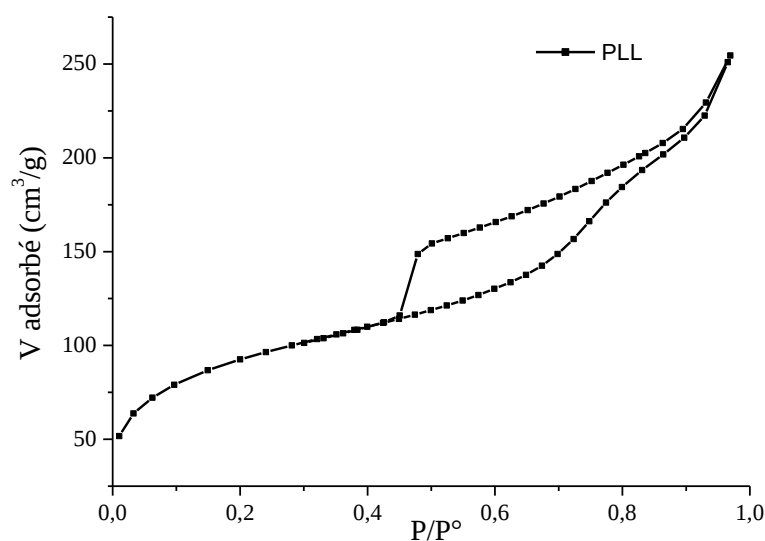


Figure IV-24 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77K obtenues pour les matériaux calcinés obtenus à partir du $\text{PAPEO}_{16300}\text{-b-PAA}_{3500}$ et la PLL.

Donc, les matériaux préparés avec les micelles de PAPEO-b-PAA/PLL se présentent sous la forme de particules d'environ 200 nm, mésostructurés avec des zones lamellaires et vermiculaires.

Système avec PAPEO-b-PAA/OC

Le matériau obtenu avec l'OC est un matériau sous forme massive, mésostructuré en réseau hexagonal 2D. Seule une photographie MET (Figure IV-25) d'une coupe du matériau hybride est présentée dans cette section puisque ce matériau a déjà été caractérisé en détail au chapitre III.

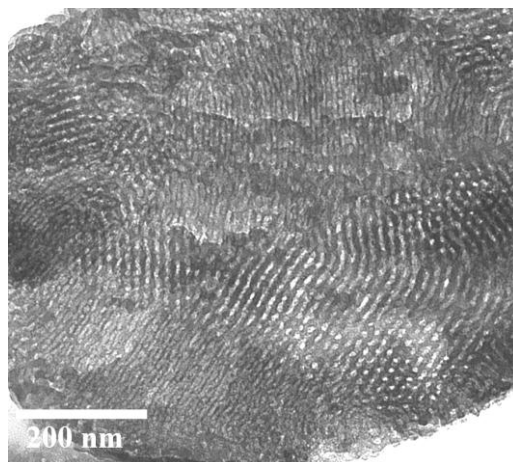


Figure IV-25 : Image de MET du matériau obtenu avec le système PAPEO-b-PAA/OC.

IV.2.3 Composition chimique des matériaux

Les résultats de la partie IV.1 ont montré que les micelles PIC PAPEO-b-PAA/Polyamine utilisées comme agents structurants sont très similaires. Elles sont toutes de morphologie cœur/couronne avec une viscosité importante des cœurs due certainement à une forte densité des chaînes. Cependant, en présence de précurseurs de silice et malgré un même protocole de synthèse, des matériaux très différents sont obtenus pour les systèmes avec les différentes amines. Les matériaux hybrides ont été caractérisés par analyses élémentaires et ATG pour tenter de mieux comprendre les différences de structurations.

Dans un premier temps, l'analyse élémentaire permet de connaître le rapport AA/N au sein du matériau hybride précipité, à partir des pourcentages massiques en carbone et en azote. Ces résultats sont repris dans le Tableau IV-8. Dans tous les cas, il y a un excès de fonctions aminées par rapport aux fonctions acides, mais dans des proportions différentes. Ce rapport AA/N déterminé dans le matériau est noté R_{mat} . Un Rapport ($R_{mat}=0,8$) plus élevé pour le mélange avec l'OC ($R_{mat}=0,8$), montre que le matériau contient le copolymère et la polyamine dans des proportions propices à la formation des micelles complexes. Pour les autres polyamines, ce rapport R_{mat} est bien plus faible que le rapport initial en solution de 1 ;

sa valeur la plus faible est 0,4 dans le cas de la PLL. Cela suggère que tous les polymères dans le matériau ne sont certainement pas engagés sous forme de micelles neutres. Cependant, dans les matériaux, il peut y avoir la présence de micelles associée à une complexation dans un rapport $R=1$ entre les copolymères et l'existence, en plus, de polyamines, et les autres polyamines non engagées dans des complexes avec le DHBC et qui se retrouvent quand même dans le matériau final. Les polyamines en excès pourraient être présentes en raison d'une interaction favorable avec les entités silicates.

Tableau IV-8: Valeurs calculées par AE des rapports $R_{mat}=AA/NH$ dans les matériaux ainsi que les rendements en réactifs organiques.

Polyamines des micelles	AA/N	Rendements	
		DHBC(%)	Polyamine(%)
OC	0,80	64	81
PALA	0,59	55	93
PEI(l)	0,67	64	95
PEI(b)	0,54	50	92
P2VP	0,54	50	93
PLL	0,40	39	97

Connaissant le rapport $R_{initial}$, les masses introduites des copolymères et des polyamines ainsi que la masse de poudre récupérée, les différents rendements en réactifs organiques (Tableau IV-8) sont calculés. Le fait le plus marquant de ces résultats, est que, mis à part dans le cas du chitosane, les différences de rendements entre les DHBC et la polyamine sont très grands : la *quasi* totalité des polyamines se retrouve dans le matériau final (entre 92 en 97%). Par contre, pour le copolymère, les rendements sont très faibles et varient de 39% à 64% en fonctions des polyamines. Dans le cas de l'OC, le rendement en polyamine est de 81% alors qu'il est de 64% en DHBC, ce qui conduit au rapport $R_{mat}=AA/N$ le plus élevé, le plus proche de 1.

En utilisant les mesures d'analyses thermogravimétriques, les quantités d'organique, d'eau et de silice dans les matériaux peuvent être déterminées. Les différentes pertes de masse sont reprises dans le Tableau IV-9. La perte d'eau est mesurée entre 30 et 110°C, la perte de matières organiques entre 110 et 600°C. La perte de masse totale à 800°C permet de déterminer le pourcentage de SiO_2 dans le matériau. Cette dernière masse mesurée a été utilisée pour calculer le rendement en silicium de la synthèse, connaissant la masse de poudre récupérée. Les rendements en silicium sont relativement élevés et vont de 68% pour le mélange avec la PLL à 92% pour le mélange avec l'OC.

Tableau IV-9 : Différentes pertes de masses des matériaux hybrides durant une élévation de température à 10°C/min jusqu'à 800°C. Rendements en Si.

Polyamines	ATG (%)			Rend. Si %
	0-110 °C	110-600 °C	800 °C	
OC	5,8	47,8	43	92
PALA	6	42,1	46	78
PEI(l)	10,2	38	46	88
PEI(b)	3,5	47	47,6	73
P2VP	4,5	39,6	46	85
PLL	9,3	38,9	41,2	68

Les résultats complémentaires obtenus par les analyses élémentaires et thermogravimétriques semblent mettre en évidence que les polyamines entrent en interaction directe avec la silice pendant la synthèse, car quasiment la totalité de la polyamine dans les matériaux finaux est retrouvée alors qu'environ 50% du DHBC reste en solution. Ce résultat est cohérent avec le fait que le point isoélectrique de la silice est de 2 et qu'au pH de synthèse du matériau hybride (pH=5,5), la silice est chargée négativement. Les espèces silicatées en cours de condensation entrent donc en compétition avec les chaînes polyacrylates, dans l'interaction avec les polyamines cationiques lorsque le pH est augmenté de 2 à 5,5.

IV.2.4 Tests d'interactions des polyamines avec la silice

Pour évaluer l'affinité des différentes polyamines avec les espèces silicatées dans les conditions de synthèse des matériaux, un test d'interaction entre polyamines et silice a été réalisé en suivant le protocole habituel de synthèse des matériaux ($C_{Si}=C_{NH}=0,19M$, équivalent à EO/Si=1 où $C_{EO}=0,19M$), mais uniquement en présence des polyamines, c'est-à-dire en l'absence du DHBC. Dans tous les cas, un précipité est obtenu. Il est récupéré par centrifugation du mélange. Les précipités sont ensuite séchés à 40°C puis analysés en ATG afin de déterminer les différents rapports Si/N.

Le traitement des courbes ATG a permis de calculer non seulement les rapports massiques entre silice et polyamine dans les matériaux mais aussi les rapports molaires entre Si et N. Les rapports molaires ont été aussi calculés pour tenter d'évaluer l'interaction entre les fonctions amines et la silice, en essayant de s'affranchir des grandes différences de masses par fonctions des polyamines.

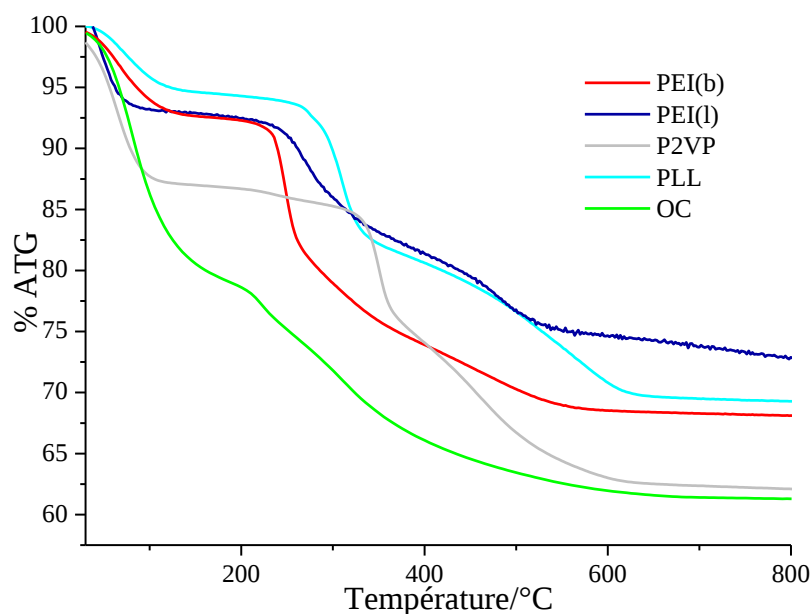


Figure IV-26 : Analyses ATG des précipités composés du mélange polyamine/silice.

Dans le cas PEI(b) et PEI(l), les matériaux ont les rapports Si/N les plus faibles, respectivement de 2,1 et 2,9, ce qui signifie qu'une interaction forte a bien lieu entre ces polyamines et les silicates à pH=5,5. Un rapport Si/N intermédiaire pour la P2VP est obtenu et les rapports Si/N les plus élevés sont obtenus pour la PLL 6,3 et surtout avec l'OC 9,6. Donc, d'un point de vue composition molaire des précipités, il apparaît que les interactions les moins favorisées entre la silice et les polyamines sont obtenus dans le cas de l'OC et de la PLL. Il semble que ces résultats puissent être corrélés au degré d'organisation des matériaux obtenus avec les micelles à base des différentes polyamines. Ainsi il apparaît que plus les polyamines interagissent avec les silicates moins le matériau est organisé à l'échelle mésoscopique et moins il présente de mésoporosité.

Lorsque l'affinité entre les polyamines et les silicates est forte, une fraction importante des polyamines ne joue pas son rôle d'agent mésostructurant et donc, dans ce cas, des petites particules non texturées sont obtenues. Par contre avec la PLL et surtout avec l'OC qui ont des affinités moindres pour la silice, les micelles PIC sont formées et peuvent jouer leur véritable rôle d'agents structurants de matériaux mésoporeux.

Enfin ajoutons que lorsque l'interaction entre polyamines et silicates est forte, les polyamines semblent contrôler la croissance de la silice (par complexation des silicates) et des petites particules sont alors obtenues.

Tableau IV-10 : Résultats obtenus après traitements des courbes ATG.

Polyamine	Mw/unité	ATG (%)			SiO ₂ / polyamine	Si/N
	g/mol	30-150° H ₂ O	150-600°C Polyamine	800°C SiO ₂	massique	molaire
PEI(b)	44	7,4	24,1	68,1	2,82	2,1
PEI(l)	44	7,1	18,3	72,9	3,99	2,9
P2VP	105	13,0	24,0	62,1	2,59	4,5
PLL	129	5,4	23,8	69,3	2,91	6,3
OC	175	19,5	18,6	61,3	3,30	9,6

IV.2.5 Conclusion

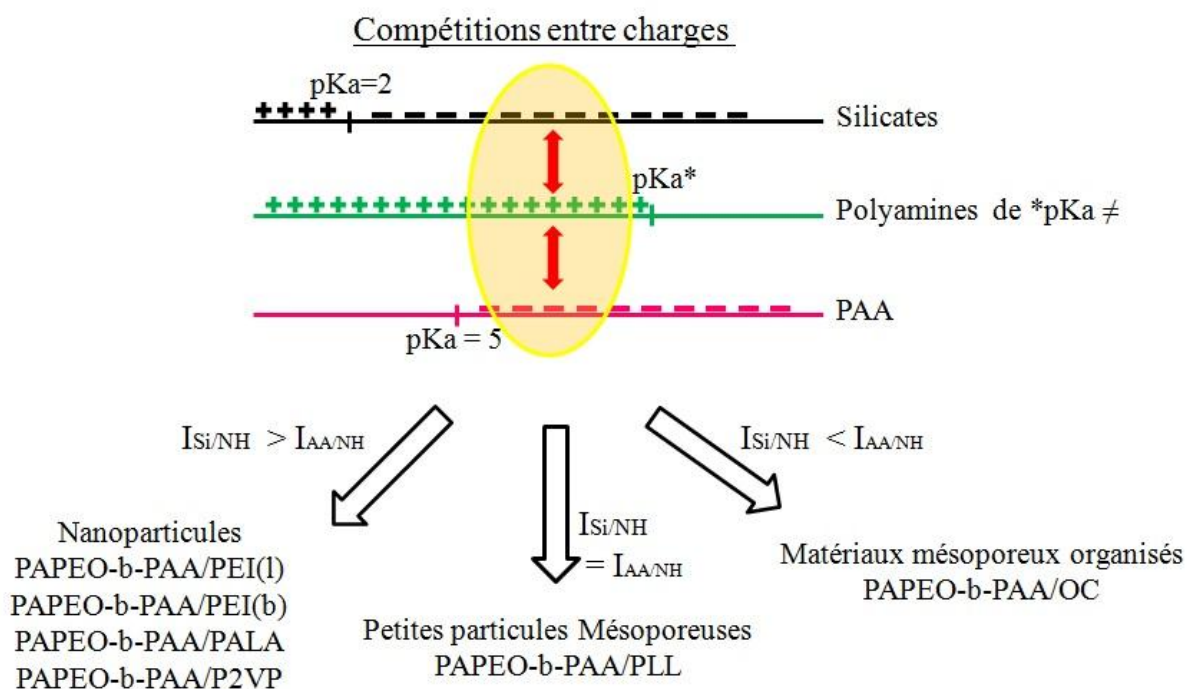


Figure IV-27 : Compétitions des interactions entre les espèces silicates et carboxylates pour les amines.

Si les interactions entre la polyamine et le PAA sont plus favorable que les interactions entre la polyamine et la silice, des matériaux massifs hautement méso-organisés sont obtenus, comme c'est le cas pour l'OC. Par contre, si la polyamine a plus d'affinité pour la silice (PEI(b), PEI(l), PALA et P2VP) que pour le PAA, il se forme des petites particules de silice faiblement poreuses qui sont certainement stabilisées par les polyamines. Le cas du mélange PAPEO-b-PAA/PLL semble être un cas intermédiaire, car de petites particules mésoporeuses sont observées. L'utilisation des micelles PIC pour nanostructurer la silice n'est donc pas aussi modulable qu'on aurait pu le penser, car dès que des espèces polycationiques sont

présentes, à pH 5,5, celles-ci peuvent interagir avec la silice ; le matériau hybride obtenu par précipitation est le résultat des interactions coexistantes et en compétition entre les différents polyélectrolytes et les espèces silicates en cours de condensation pendant l'élévation du pH.

IV.3 Conclusion

Dans la première partie du chapitre IV, il a été montré d'une part que les caractéristiques physicochimiques des micelles PIC issues de la complexation avec différentes polyamines diffèrent peu d'une polyamine à l'autre en ce qui concerne : la nanostructure, la morphologie, le comportement en fonction du pH. D'autres part, des différences ont été notées en ce qui concerne les tailles, les masses des micelles et en ce qui concerne la coopérativité de l'assemblage entre DHBC et polyamine.

Dans la deuxième partie de ce chapitre IV, il a été montré que les micelles à base des différentes polyamines ont des comportements très différents dans leur rôle d'agents structurants de la silice. Les matériaux présentent des mésostructures bien organisées avec l'OC et un peu moins organisées avec la PLL mais avec les autres polyamines, des petites particules non poreuses sont synthétisées. Lors de synthèses à pH 5,5, une compétition entre les silicates et les polyacrylates quant à leur interaction avec les polyamines a lieu comme schématisée sur la Figure IV-27 et semble expliquer les différences de mésostructuration.

Chapitre V : Influence de la nature du DHBC sur la nanostructuration des matériaux

Jusqu'à présent ont été étudiés des agents structurants composés de micelles PIC résultant de l'association de polymères DHBC de type neutre-anionique complexés par des polyamines (Chapitres III et IV). Les copolymères utilisés étaient composés d'une séquence polyacide faible de type poly(acide acrylique) et d'une séquence neutre à base de poly(oxyde d'éthylène), d'architecture peigne ou bien linéaire. Dans ce chapitre V, sont présentés des résultats avec d'autres types de DHBC et notamment les DHBC de type neutre-polyactionique.

Des micelles PIC issues de l'association entre un DHBC poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(méthacrylate de 2-(diméthylamine)éthyle) PEO-b-PDMAEMA et un poly(acide sulfonique de vinyl) PVS ont été étudiées. Pour ces micelles, la nature de la séquence ionique du DHBC est cationique et la nature de l'agent complexant pour induire la micellisation est anionique. Le PVS est un polyacide fort qui est chargé sur toute la gamme de pH, il devrait donc permettre d'exploiter le milieu acide, un milieu favorable aux liaisons H responsables de l'interaction organique inorganique lorsque le pH est bas.

Le poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(2-vinylpyridine) (PEO-b-P2VP) est également utilisé, c'est un copolymère de type neutre-cationique en milieu acide, qui devient amphiphile aux pH supérieurs au pKa de la P2VP. Ce système peut alors être utilisé comme un agent structurant monocomposant car il n'est pas nécessaire d'ajouter un agent complexant pour induire la micellisation et donc la formation de l'agent structurant.

Des micelles de couronne mixte ont également été testées comme agent structurant. Les « micelles de couronne mixte » sont des micelles issues de l'association de deux polymères DHBC neutres-ioniques dont la nature de la séquence neutre diffère. Dans le cas présenté ci-dessous, les deux DHBC ont des séquences ioniques de charges opposées mais ils diffèrent aussi par une nature des séquences neutres différente : un premier test a donc été effectué avec le mélange poly(acool de vinyl)-b-pol(acide acrylique)PVOH-b-PAA/poly(2-méthyl vinylpyridinium) (P2MVP-b-PEO). Un des objectifs, ici, est de déterminer si une dilution des chaînes PEO dans la couronne (à l'aide de chaînes neutres solubles d'une autre nature) permet encore d'assurer une interaction suffisante avec les précurseurs de silice et donc de précipiter un hybride structuré silice-micelles de façon macroscopique.

V.1 Structuration à l'aide de micelles de PEO-b-DMAEMA/PVS

Le premier système présenté est le mélange composé d'un PEO-b-PDMAEMA ($pK_a = 7$), qui est alors chargé sous forme cationique, à pH acide et un polyacide fort, le PVS ($pK_a = 0$) qui est chargé négativement sur toute la gamme de pH. Pour cette étude, trois copolymères PEO-b-PDMAEMA, dont les séquences PEO ont la même taille, mais avec une deuxième séquence de PDMAEMA différente ont été synthétisés au chapitre II (PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀, PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₇₇₀₀ et PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₃₀₀₀). Ils sont obtenus sous leur forme basique. L'agent complexant, le PVS, a été acheté chez Polyscience, ($M_n=2000$). Il est vendu en solution (25% wt) sous une forme sodique.

Avant d'effectuer la nanostructuration de la silice, une étude succincte de la formation des micelles a été effectuée en DDL.

V.1.1 Etude des micelles PEO-b-PDMAEMA/PVS

Les différents copolymères utilisés ainsi que l'homopolymère sont présentés dans le (Tableau V-1).

Tableau V-1 : Compositions des différents PEO-b-PDMAEMA et du PVS⁻Na⁺ et indices de polydispersités des copolymères séquencés.

Polymères (M_n)	Polymères (DP)	Pdi
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₁₇₀₀	PEO(114)-b-PDMAEMA(11)	1,16
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₇₇₀₀	PEO(114)-b-PDMAEMA(49)	1,23
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₁₃₀₀₀	PEO(114)-b-PDMAEMA(82)	1,28
PVS ⁻ Na ⁺ ₂₀₀₀	PVS ⁻ Na ⁺ (15)	/

La préparation des suspensions micellaires de PEO-b-PDMAEMA/PVS consiste à ajouter la solution de PVS à la solution de copolymère et d'y rajouter de l'eau pour avoir la concentration souhaitée. Le pH des mélanges est ajusté au pH acide souhaité avec des volumes minima d'acide ou de base. Le paramètre fixé (important) est le rapport $R=N/S$, défini comme le nombre de fonctions amine le long des chaînes PDMAEMA par nombre de fonctions sulfonate le long du PVS :

$$R = \frac{\text{Concentration molaire de fonctions amine}}{\text{Concentration molaire de fonctions sulfonate}}$$

Typiquement, la préparation d'une solution micellaire à base de PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀/PVS avec une concentration massique (en pourcentage) de 0,1 % en copolymère et à pH 1 s'effectue de la façon suivante : 10 mg PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀ sont dissous dans 9 ml d'eau et 7,1 μ l de la solution de PVS à 25% ($C_{V-S-Na^+}=2,3M$) y sont ajoutés

($m=2,1$ mg) pour avoir un $R=1$. Le pH est ajusté à 1 avec une solution d'HCl 0,1 M. Enfin, de l'eau est ajoutée pour avoir un volume final de 10 ml et ainsi obtenir une concentration massique de PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀/PVS de 0,1 %. 1 ml de cette solution est filtré sur 0,220 μm directement dans un tube en borosilicate de faible épaisseur pour être analysé en diffusion dynamique de la lumière (DDL).

V.1.1.1 Effet du pH

Comme cela a été montré à plusieurs reprises (dans les chapitres III et IV), la diffusion dynamique de la lumière (DDL) permet de suivre l'association et la dissociation des polymères en fonction du pH. Pour étudier l'influence du pH sur le système PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₇₇₀₀/PVS, une solution de l'échantillon contenant le DHBC ($[\text{DMAEMA}]=5 \times 10^{-3} \text{ M}$) et le PVS dans un rapport $R=1$ a été ajustée à $\text{pH}=1,5$. Ensuite l'évolution de l'intensité a été suivie en fonction de l'augmentation du pH par des ajouts successifs dans la même solution, de petits volumes d'une solution de NaOH 0,1 M ou 0,05 M, aussi préalablement filtrée avec un filtre de porosité 0,22 μm . L'intensité diffusée donnée sur la Figure V-1 est une intensité relative (par rapport au toluène) corrigée par la concentration massique totale en polymère (g/l).

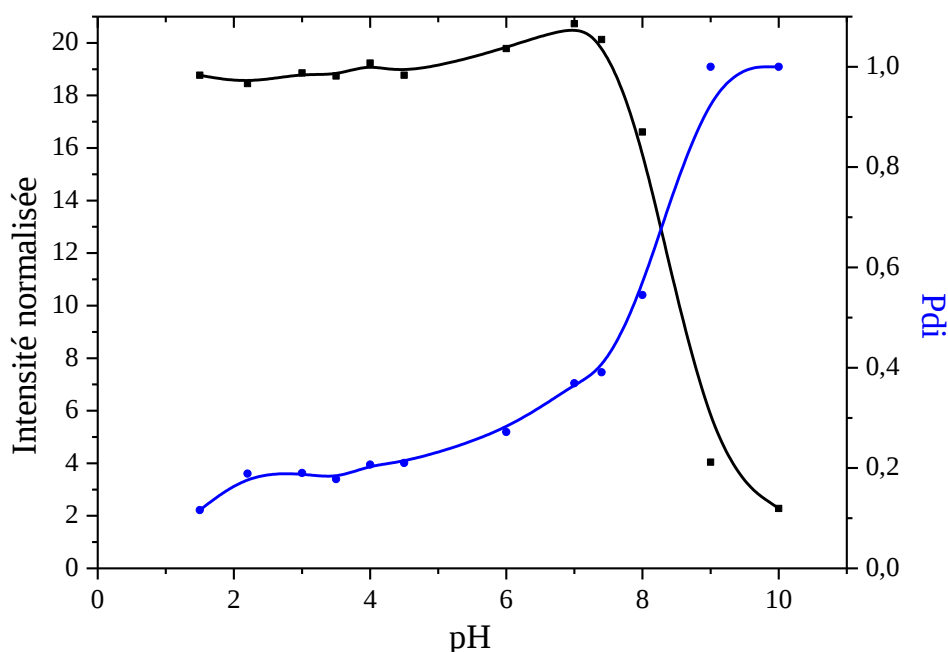


Figure V-1 : Intensité diffusée de la lumière et l'indice de polydispersité en fonction du pH du milieu pour le mélange PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₇₇₀₀/PVS $[\text{DMAEMA}]=5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $R=N/S=1$.

Le graphique représentant l'intensité diffusée (Figure V-1) du mélange composé du PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₇₇₀₀ et du PVS en fonction du pH montre une intensité stable de pH 1,5 à pH 7,5 puis une décroissance rapide de 7,5 à 10. Pour ce système composé d'un acide fort comme agent complexant, les micelles sont formées dès le milieu très acide et restent stables jusque pH 7. La dissociation des micelles au-delà de pH 7,5 révélée par la

décroissance de l'intensité, a lieu à des valeurs de pH proches du pKa du PDMAEMA : à $\text{pH} > 7,5$, le PDMAEMA devient neutre et n'interagit plus avec les fonctions anioniques du PVS. La variation des indices de polydispersité des micelles appuie également ce résultat : de pH 1,5 à 7,5 ils sont compris entre 0,2 et 0,4 révélant la présence d'objets micellaires monodisperses, au-delà de pH 7,5, les indices atteignent 1. Cela montre que les objets ne sont plus bien définis et qu'une dissociation a eu lieu. La gamme de pH de stabilité des micelles est donc très large puisqu'elle s'étend de pH 1 à pH 7,5.

V.1.1.2 Détermination des diamètres hydrodynamiques

Les tailles des micelles PIC obtenues avec les DHBC dont la séquence ionique varie en taille ont été déterminées. Pour réaliser la première expérience, le PVS, qui est toujours chargé négativement en solution aqueuse, a été mis en présence du PDMAEMA qui est chargé positivement en milieu acide à $\text{pH} \sim 1$ en utilisant un rapport stœchiométrique entre les fonctions amine et les fonctions sulfonate. Le pourcentage massique en copolymère a été fixé à 0,1%. Les résultats obtenus (Figure V-2) montrent la présence d'objets monodisperses dans les trois cas. Aussi, plus la séquence de PDMAEMA augmente, plus le diamètre hydrodynamique est grand. Le diamètre hydrodynamique moyenné en intensité (méthode des Cumulants) augmente de 28 à 42 nm lorsque la longueur de chaîne PDMAEMA varie de 1700 à 13000 (Tableau V-2). Il est remarquable que les micelles formées avec le copolymère très asymétrique présentant une grande séquence cationique soient stables et monodisperses.

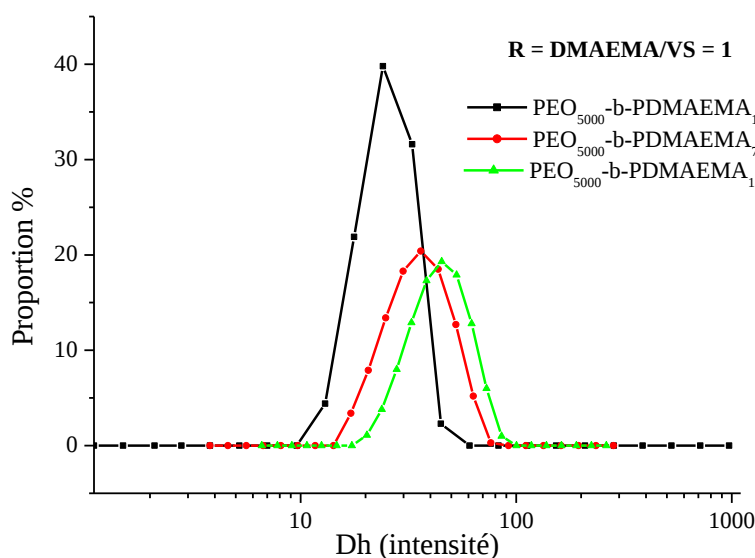


Figure V-2 : Distribution en tailles des micelles pour les différents systèmes PEO-b-PDMAEMA/PVS avec $C_{\text{copo}} = 0,1\%$ en masse, $\text{pH} = 1$ et $R = 1$. Les diamètres hydrodynamiques sont des diamètres moyennés en intensité (méthode des Cumulants).

Tableau V-2: Dh obtenus en DDL de la lumière pour les systèmes PEO-b-PDMAEMA/PVS avec $C_{copo}=0,1\%$ et $pH=1$ et $R=1$.

Micelles PIC	Dh (nm)
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₁₇₀₀ /PVS	28
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₇₇₀₀ /PVS	33
PEO ₅₀₀₀ -b-PDMAEMA ₁₃₀₀₀ /PVS	42

V.1.1.3 Effet du degré de neutralisation

Une étude a été réalisée en neutralisant les fonctions amine progressivement par des fonctions sulfonate. Pour réaliser cela, de petits ajouts successifs de PVS ($2 \times 10^{-2} M$) ont été effectués à une solution de PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀ ($[DMAEMA]=5 \times 10^{-3} M$) à $pH=5$. Après chaque ajout, le mélange est analysé en DDL, et les valeurs des intensités diffusées et de polydispersités sont relevées (Figure V-3).

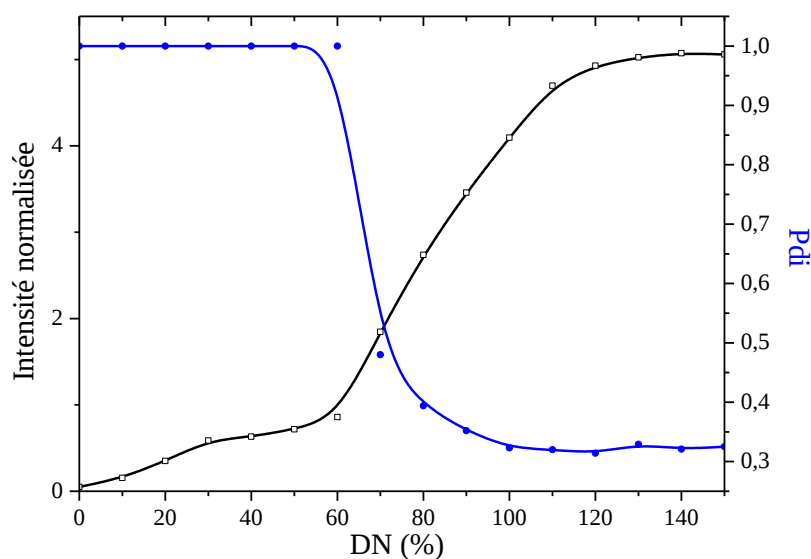


Figure V-3 : Évolution de l'intensité diffusée et de l'indice de polydispersité en fonction du degré de neutralisation (exprimé en %) de la séquence PDMAEMA du PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀ par le PVS. $[DMAEMA]=5 \times 10^{-3} M$.

La courbe (en noir) de la Figure V-3 montre l'intensité en fonction du degré de neutralisation du PEO-b-PDMAEMA par le PVS où I est une intensité relative au toluène corrigée par la concentration massique totale (g/l) en polymère. L'intensité diffusée est très faible avant que le PVS ne soit ajouté ; le PEO-b-PDMAEMA étant très soluble, aucun agrégat n'est observé. Au-delà de 60%, l'intensité augmente progressivement et l'indice de polydispersité diminue. Ceci traduit la formation d'objets de type micellaire par complexation entre les deux polymères. Il faut cependant attendre $DN=100\%$ pour obtenir les objets les plus

monodisperses avec un Dh_{cum} de 28 nm (Tableau V-2). Au-delà d'un $DN=100\%$, l'intensité augmente encore légèrement, mais sans modification importante de l'indice de polydispersité.

Il est donc nécessaire de se rapprocher d'un rapport stœchiométrique entre les fonctions ionisables de chaque polymère pour obtenir les objets micellaires les plus monodisperses. Il semblerait également qu'un excès de charges négatives n'affecte pas les micelles PIC, du moins jusqu'à $DN=150\%$. Au-delà de ce rapport, il n'est pas impossible qu'un large excès de charges négatives apportées par le PVS, n'entraîne la dissociation des micelles.

V.1.1.4 Effet de la force ionique

Il a déjà été montré dans les exemples précédents qu'il était possible d'induire la dissociation des complexes électrostatiques formant le cœur des micelles composées de DHBC neutre-ionique et d'homopolyélectrolytes par une augmentation de la force ionique du milieu. Il avait aussi été observé que la dissociation dépendait fortement de la nature de la polyamine.

Pour effectuer l'étude avec le système PEO_{5000} -b- $PDMAEMA_{7700}$ /PVS, différentes solutions micellaires ($C_{copo}=0,1\%$ et $R=1$) ont été préparées à un $pH=5$ et des quantités croissantes de solution concentrée de NaCl 4M ont été ajoutées aux différentes solutions. Toutes ces solutions ont été laissées sous agitation 24 h avant d'effectuer les analyses en DDL.

La diminution de l'intensité diffusée observée sur la Figure V-4 est attribuée à la dissociation des micelles induite par l'écrantage des charges portées par les polyélectrolytes lorsque la force ionique est augmentée. Il faut une concentration en NaCl de 0,6 M pour dissocier complètement les micelles.

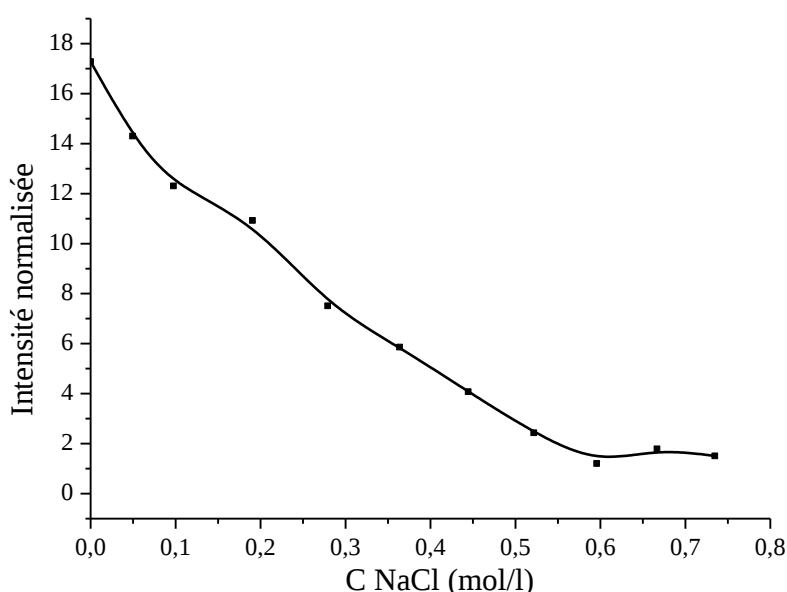


Figure V-4 : Évolution de l'intensité diffusée de la lumière en fonction de la force ionique du milieu pour le mélange PEO_{5000} -b- $PDMAEMA_{7700}$ /PVS. $C_{copo}=0,1\%$, $R=1$.

V.1.2 Synthèse de matériaux

Le domaine de pH de formation des micelles ayant été déterminé pour le système PEO-b-PDMAEMA/PVS, il est possible d'utiliser ces micelles comme agents structurants de la silice, dans des conditions favorables.

Au chapitre III, nous avons vu qu'avec le système PAPEO-b-PAA/OC, la synthèse du matériau s'effectue en deux étapes : une première étape d'hydrolyse du TEOS à pH acide (pH=2) en présence du DHBC et de l'OC (Pour rappel, à ce pH les micelles ne sont pas formées) est suivie d'une deuxième étape d'élévation du pH à 5,5. Lors de cette deuxième étape, les micelles se forment et la silice se condense en parallèle, c'est un processus coopératif d'assemblage des polymères et des précurseurs de silice. Avec les micelles PIC dans le système PEO-b-PDMAEMA/PVS, une différence importante existe : les micelles sont présentes et stables du milieu neutre au milieu très acide. Avec ce type de micelles, il est donc possible de travailler en milieu acide pour la structuration de la silice, un milieu favorable aux liaisons hydrogène responsables des interactions entre les séquences PEO et les espèces siliciques, à bas pH.

V.1.2.1 Synthèse en milieu acide

Le protocole expérimental de Prouzet et coll. [221] semble intéressant pour effectuer la synthèse des matériaux en milieu acide : la synthèse a lieu avec des agents structurants de type Pluronic ou Tween également en deux étapes, mais sans modification du pH acide de départ. La première étape est réalisée en milieu dilué et à un pH proche du point isoélectrique de la silice (pH=2) ; à ce pH, l'hydrolyse du TEOS est rapide et la condensation très lente. C'est une étape d'homogénéisation du milieu réactionnel lors de laquelle les chaînes PEO en couronne des micelles de tensioactifs interagissent par liaisons hydrogène avec la silice en formation ; et la condensation est très lente. La deuxième étape consiste à induire une condensation plus rapide des espèces siliciques avec un catalyseur de condensation comme un sel de fluor tel que le fluorure de sodium (NaF).

En adaptant le protocole ci-dessus, il a donc été possible de procéder de la façon suivante avec le système PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀/PVS : 100 mg de PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀ sont dissous dans 4 ml d'eau et 71 µl de la solution de PVS à 25% y sont ajoutés (m=17 mg) de manière à avoir un rapport stœchiométrique entre les fonctions acide et base (N/S=1). Le pH est ensuite ajusté à 2 et 379 µl de TEOS sont ajoutés pour avoir un rapport égal à l'unité entre les fonctions oxyde d'éthylène et le nombre de silicium apporté par le TEOS (EO/Si)=1. La solution est alors laissée 10 h à 30°C sous agitation. Ensuite pour induire une condensation plus rapide des silanols, une solution de NaF (4% molaire par rapport au silicium) est ajoutée. Après 48 h sous agitation minimale, la poudre est récupérée par centrifugation et elle est séchée à 40°C durant 48 h.

V.1.2.1.1. Analyse MET du matériau combiné à la volumétrie à l'azote.

L'analyse MET du matériau qu'il n'y a pas d'organisation à longue distance à l'échelle mésoscopique. Le matériau n'est pas organisé, mais présente quand même une porosité. Les porosités semblent de tailles très variables et des macropores sont présents, car certaines zones blanches assez larges sont présentes sur les images de la Figure V-5.

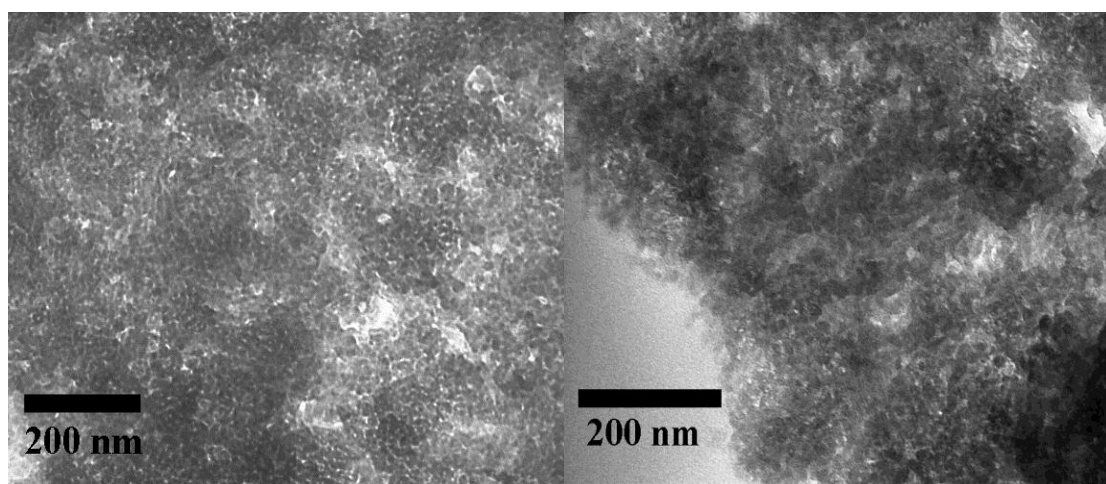


Figure V-5 : Images obtenues en MET du matériau hybride obtenu avec le PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀/PVS à pH=2 + NaF.

Pour avoir plus d'informations sur l'organisation du matériau et sur la porosité potentielle, le matériau a été calciné à 550°C durant 8 h avec une rampe de température de 2°/min. Il a ensuite été analysé en volumétrie à l'azote à 77K (Figure V-6). Ce matériau synthétisé à pH acide présente une boucle d'hystérésis qui s'étend sur des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,4 et 1. Cette boucle très large couvre une grande gamme de taille de pores, incluant des mésopores, mais également des macropores et peu de micropores. Le volume poreux confirme cela avec un volume total de 0,6 cm³/g dont seulement 0,04 cm³/g dû aux micropores. Le matériau obtenu, bien que non-organisé, est donc très poreux. La surface spécifique mesurée est de 639 m²/g (Tableau V-3).

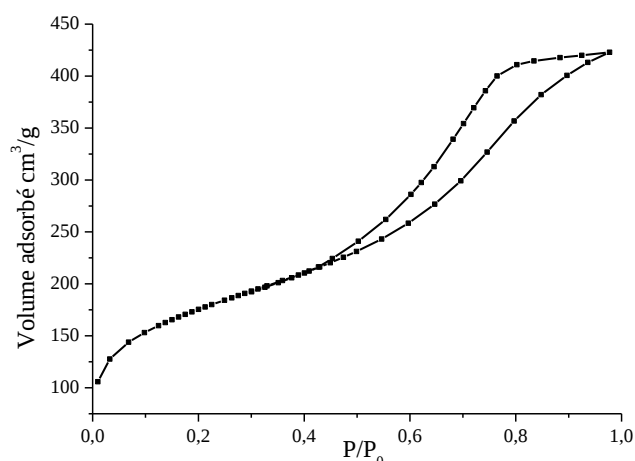


Figure V-6 : Courbes Isotherme d'adsorption/désorption obtenue avec de l'azote à 77K pour le matériau calciné $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PDMAEMA}_{1700}/\text{PVS}$ à $\text{pH}=2 + \text{NaF}$.

Tableau V-3 : Résultats extraits des isothermes d'adsorption de l'azote de la Figure V-6.

S_{BET} (m^2/g)	V_{micro}	V_{total} (cm^3/g)	$V_{\text{mésop}}$	D_{pore} (nm)	Observation MET
639	0.004	0.600	0,596	7,5	Matériau poreux sans ordre à longue distance

V.1.2.1.2. Analyse élémentaire et ATG des matériaux

L'analyse thermogravimétrique du matériau hybride est effectuée, une perte de masse de matière organique de 44,3% (110-600°C) est mesurée et un pourcentage de silice de 46,5% (800°C). Les 44,3 % de matière organique sont dus à la fois au $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PDMAEMA}_{1700}$ et au PVS.

Pour connaître les proportions de chacun, l'analyse élémentaire du matériau hybride est nécessaire et permet de connaître le pourcentage massique en soufre et en azote dans l'échantillon. Il est possible d'en déduire, le rapport molaire $\text{N/S} = 0,8$ dans le matériau et le rapport entre les pourcentages massiques du $\text{PEO}_{5000}\text{-b-PDMAEMA}_{1700}$ et du PVS = 4,7. De cette façon, il est possible de déduire à partir de la perte de masse organique de l'ATG et des analyses élémentaires, que le matériau contient 36,5% de DHBC et 7,8 % d'agent de micellisation (Tableau V-4).

Connaissant la quantité des réactifs de départ et la masse de la poudre obtenue (210 mg) ainsi que les pourcentages de chacun des éléments dans le matériau hybride, il est possible de calculer les différents rendements. Pour le calcul du rendement molaire en silicium, le nombre de mole initial de silicium (TEOS) est connu et le nombre de mole final est calculé à partir de la masse de la poudre récupérée et du pourcentage de silice obtenu en ATG. Ainsi, le

rendement en silicium est de 93%. On retrouve donc tout le silicium que nous avons introduit ; la condensation de la silice a donc bien eu lieu.

De la même façon, connaissant le nombre de mole de départ des réactifs introduits et le nombre de mole final aussi bien pour le DHBC que pour l'agent complexant, des rendements molaires de 75% en copolymère et de 93% en PVS ont été calculés.

Tableau V-4 : Résultats d'ATG et d'AE du matériau hybride obtenu à pH 2, $R=1$ et $EO/Si=1$, avec le PEO_{5000} -b-PDMAEMA₁₇₀₀PVS

Conditions initiales			% massiques				Rendements (%)			N/S
pH	EO/Si	N/S	Organique	DHBC	PVS	SiO ₂	DHBC	PVS	Si	final
2	1	1	44,3	36,5	7,8	46,5	75	93	93	0,8

En conclusion de cette partie, un matériau poreux a été obtenu par précipitation à pH=1 mais la porosité à l'échelle mésoscopique est mal organisée. Les micelles semblent néanmoins avoir jouées leur rôle d'agents structurants, ce qui est suggéré par le rapport R dans le matériau plutôt proche de 1.

V.1.2.2 Synthèse à pH = 5,5

À pH acide, le premier essai de structuration inorganique effectué a permis d'obtenir un matériau poreux, mais qui ne présente aucune mésostructure organisée à grande distance. Par conséquent, nous avons adopté, pour cette synthèse, le protocole qui a été utilisé jusqu'alors avec le DHBC anionique et qui a été décrit et appliqué dans les chapitres III et IV. Cette synthèse est plus rapide et a lieu dans des conditions plus douces, à des pH plus proches de la neutralité. Pour rappel, le TEOS est hydrolysé pendant 20 minutes à pH=2 en présence des polymères, ensuite la condensation des silanols est induite par ajout de NaOH jusqu'à pH=5,5 et la poudre obtenue est récupérée après 24 h d'agitation.

L'agent structurant PEO-b-PDMAEMA/PVS est un système stable qui n'est pas perturbé par le pH pour des pH inférieurs à 7,5. Les micelles sont donc présentes lors de l'étape d'hydrolyse à pH 2 et l'ajout de NaOH ne devrait pas affecter la stabilité de l'agent structurant, (sauf si des interactions compétitives avec les silicates ne s'exercent).

Expérimentalement, le mode opératoire est le suivant : 100 mg de PEO_{5000} -b-PDMAEMA₁₇₀₀ sont dissous dans 4 ml d'eau et 71 µl de la solution de PVS à 25% y sont ajoutés (m=17 mg) de manière à avoir un rapport stœchiométrique entre les fonctions amines et sulfonates (N/S=1). Le pH est ensuite ajusté à 2 et 379 µl de TEOS sont ajoutés pour avoir un rapport égal à l'unité entre les fonctions oxyde d'éthylène et le nombre de silicium apporté par le TEOS ($EO/Si=1$). La solution est agitée maintenant vigoureusement 20 minutes et une

fois l'hydrolyse du TEOS terminée, le pH est augmenté jusqu'à pH=5 avec du NaOH. Le mélange est laissé sous agitation lente durant 24 h à 30°C. Enfin la poudre est récupérée et séchée 48 h à 40°C.

Pour déterminer les conditions optimales de structuration, la concentration en PEO-b-PDMAEMA (4% en poids) a été fixée ; et plusieurs valeurs des rapports N/S et EO/Si ont été testées. D'abord, le rapport molaire N/S est varié en gardant les autres paramètres constants, c'est la série 1. Ensuite le rapport entre les fonctions EO/Si est varié en gardant N/S constant, il s'agit de la série 2. Toutes les quantités introduites sont reprises dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Quantités de réactifs introduites pour effectuer la synthèse des différents matériaux hybrides.

Codes	Conditions initiales		H ₂ O	PEO-b-PDMAEMA (g)	PVS	TEOS	pH final
	EO/Si	N/S					
1A	0,5	1	4	0,100	0,017	0,708	5
1B	0,5	0,66	4	0,100	0,025	0,708	5
1C	0,5	0,5	4	0,100	0,034	0,708	5,1
2A	1	0,66	4	0,100	0,025	0,354	5,1
2B	0,66	0,66	4	0,100	0,025	0,531	5,1
2C	0,33	0,66	4	0,100	0,025	1,062	5,2

V.1.2.2.1. Analyses MET et volumétrie à l'azote

Série 1 : EO/Si constant et N/S variable

Les poudres hybrides de la série 1 sont analysées en MET et une fois les échantillons calcinés, ils sont analysés en volumétrie à l'azote (Figure V-7). Dans cette série, le rapport EO/Si est fixé à 0,5 et le rapport des fonctions N/S varie : 1 - 0,66 - 0,5.

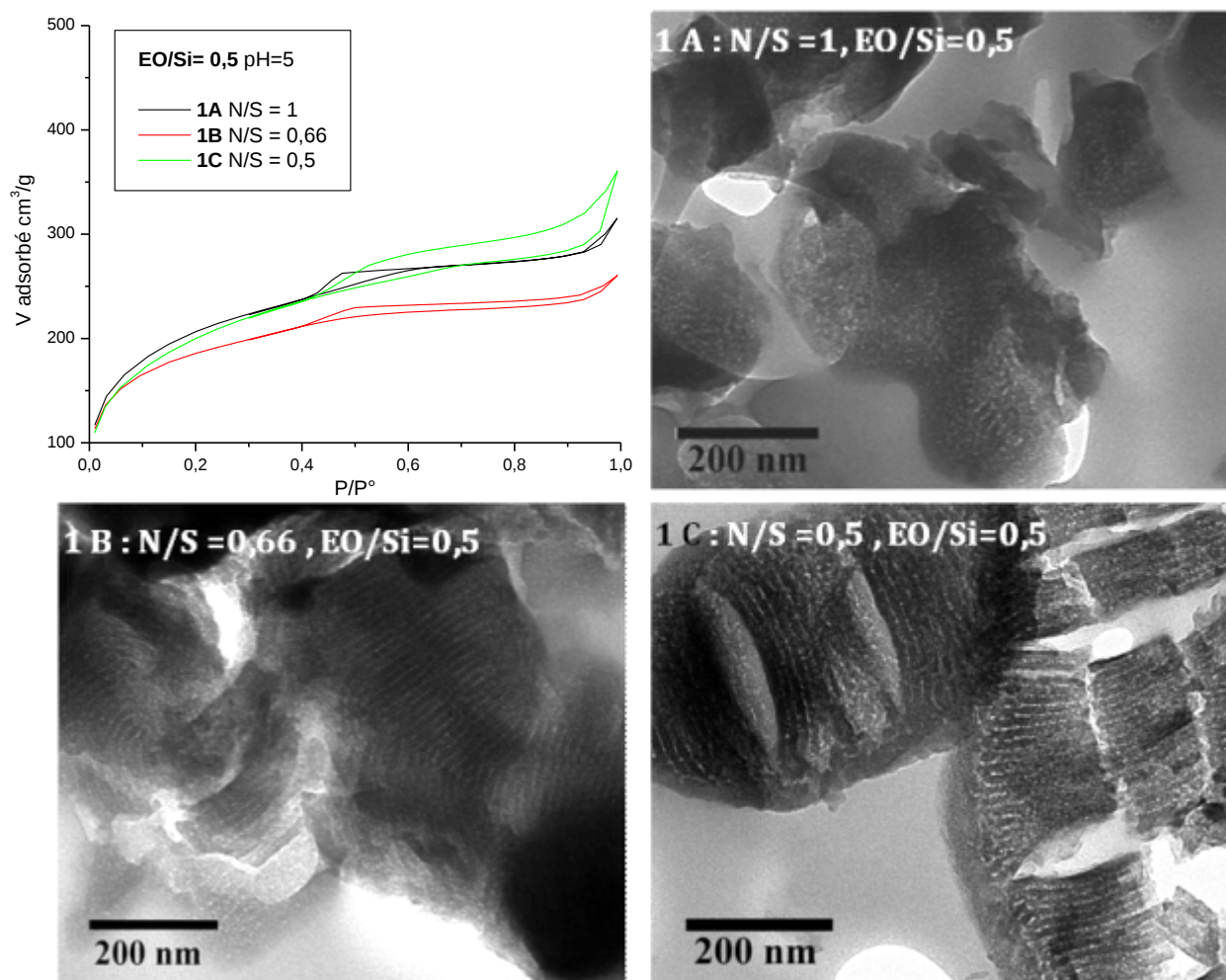


Figure V-7 : Analyses obtenues en MET des hybrides et de volumétrie à azote à 77K des matériaux calcinés issus de l'agent structurant PEO_{5000} - b - $PDMAEMA_{1700}$ /PVS pour les échantillons de la série 1 avec $EO/Si=1$ avec 1A) $N/S=1$, 1B) $N/S=0,66$ et 1C) $N/S=0,5$.

Echantillon 1A) $EO/Si = 0,5$ et $N/S = 1$:

Ce matériau est constitué de particules de tailles supérieures à 200 nm. Il est possible de constater une boucle d'hystérésis de type H2 selon IUPAC avec la présence de mésopores de petites tailles comprises entre 2 et 4 nm. Si la porosité n'est pas organisée, ces particules présentent une surface BET élevée de $758 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un volume poreux de $0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$, qui est majoritairement dû aux mésopores avec très peu de micropores ($0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Echantillon 1B) $EO/Si = 0,5$ et $N/S = 0,66$:

Lorsque la quantité de PVS augmente par rapport au PDMAEMA, $N/S=0,66$, un matériau lamellaire est obtenu. Les lamelles peuvent s'étendre sur des longueurs de presque 400 nm, et en MET, les murs inorganiques mesurés ont une épaisseur approximative de 14 nm avec des pores d'environ 3 nm. L'analyse par volumétrie à l'azote montre une boucle d'hystérésis de type H4 qui s'étend sur une large gamme de P/P_0 , ceci est typique d'une porosité de type lamellaire. La surface BET mesurée est de $681 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un volume poreux de $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Echantillon 1C) EO/Si = 0,5 et N/S = 0,5 :

Si la quantité de PVS augmente encore avec un rapport N/S=0,5, le matériau est du même type que l'échantillon 1B. L'épaisseur des murs est toujours d'environ 14 nm, mais les lamelles sont parfois très séparées l'une de l'autre. L'analyse par volumétrie à l'azote montre une boucle d'hystérésis typique d'une porosité de type lamellaire (H4 selon IUPAC) avec une porosité plus importante que le cas 1B. La distance inter lamellaire varie sur une plus grande gamme de distance que pour l'échantillon précédent. La surface BET mesurée est de 726 m²/g avec un volume poreux de 0,35 cm³/g.

Dans ces trois échantillons de la série 1, les matériaux sont constitués de particules de mêmes tailles, environ 300-400 nm.

Série 2 : EO/Si variable et N/S constant

De la même façon, la deuxième série a été analysée : le rapport N/S est fixé à 0,66 et la quantité de silicium ajoutée a été modifiée en faisant varier le rapport EO/Si = 1 - 0,66 - 0,3. Les analyses en MET des poudres hybrides sont combinées avec les analyses par volumétrie à azote à 77K de ces matériaux calcinés (Figure V-8).

Echantillon 2A) N/S = 0,66 et EO/Si = 1 :

Dans cette série, N/S est fixé à 0,66. Lorsque le rapport molaire entre les fonctions EO et les atomes de silicium est stœchiométrique, des phases de silice non organisées composées de petites particules de silice agglomérées sont observées. Les isothermes d'adsorption/désorption montrent une petite mésoporosité, entre 2 et 4 nm. Des macropores sont également visibles, qui sont dus à volume poreux interparticulaire. Le volume poreux calculé, sans tenir compte de la porosité interparticulaire, est de 0,227 cm³/g contenant un volume microporeux faible de 0,025 cm³/g. La surface BET dont l'apport est essentiellement mésoporeux est de 670 m²/g.

Donc, pour cet échantillon préparé dans un milieu moins concentré en silice (EO/Si le plus grand), le matériau obtenu est sous la forme de petites particules (la taille moyenne en MET est de 30 nm) dont la mésoporosité n'est pas ordonnée.

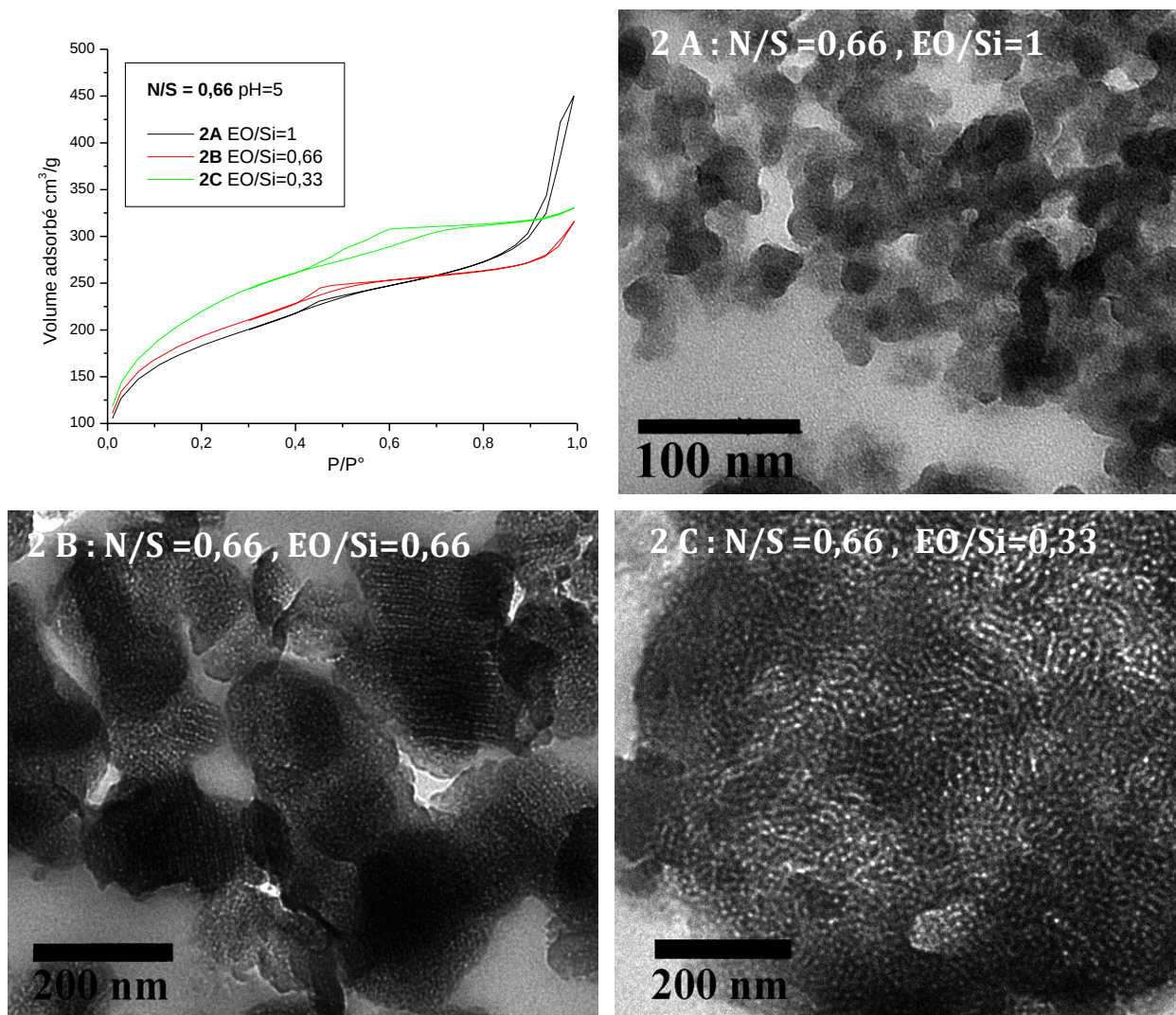


Figure V-8 : Analyses obtenues en MET des hybrides et analyses de volumétrie à azote à 77K des matériaux calcinés issus de l'agent structurant PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀/PVS pour les échantillons de la série 2 avec N/S=0,66 avec 1A) EO/Si=1, 1B) EO/Si=0,66 et 1C) EO/Si=0,33.

Echantillon 2B) N/S = 0,66 et EO/Si = 0,66 :

Pour l'échantillon 2B (Figure V-8) préparé dans un milieu plus riche en espèces siliques, des particules plus grandes d'environ 200 nm, sont observées. C'est le seul échantillon qui présente deux pics de corrélation en DRX à 5,79 nm et 3,32 nm (Figure V-9). Seules deux distances sont présentes, et une valeur de $d_0/d_1 = 1,74$ permet de constater la présence d'un réseau hexagonal. En MET, sur certaines particules, des canaux sont observables et sur d'autres, des coupes transversales de ces canaux sont observées. Ce sont bien des canaux et pas des lamelles, car l'analyse par volumétrie à l'azote montre une boucle d'hystérésis plus proche du type H2 que du type H4 d'un lamellaire. Ce matériau présente une surface BET de 706 m²/g avec volume poreux de 0,35 cm³/g et un volume microporeux toujours faible de 0,032 cm³/g. Précisons qu'il n'est pas exclu qu'il y ait des particules avec une organisation

lamellaire dans cet échantillon sachant que le matériau avec N/S=0,66 et EO/Si=0,5 (série 1) présentait une organisation parfaitement lamellaire.

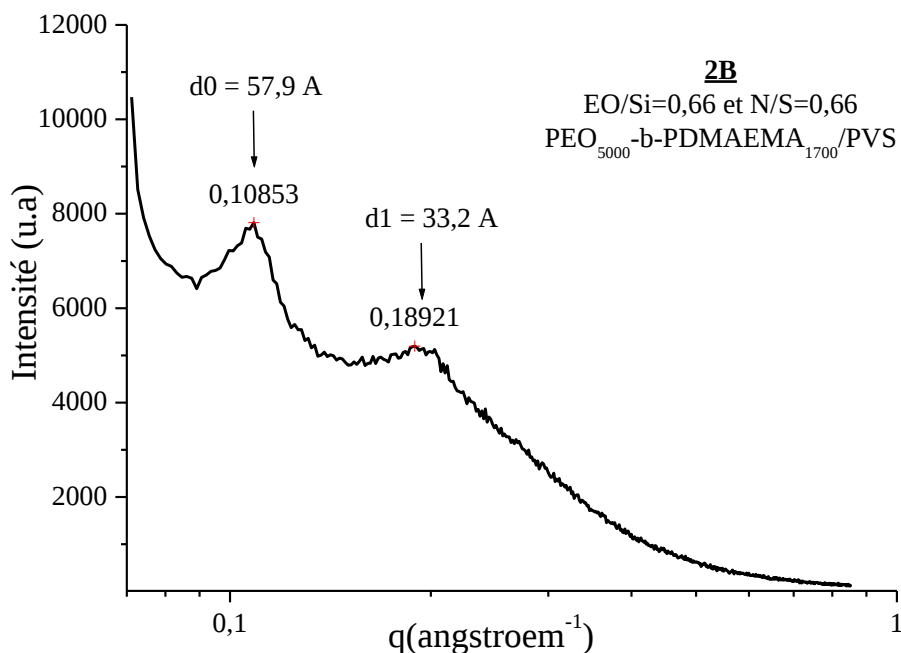


Figure V-9 : Analyse DRX de l'échantillon 2B.

Echantillon 2C) N/S = 0,66 et EO/Si = 0,33 :

En MET, l'échantillon avec la plus grande quantité initiale de silicium montre des particules beaucoup plus grosses $> 1 \mu\text{m}$. L'allure des courbes isothermes est entre le type H2 et H3. La porosité semble de type vermiculaire et l'échantillon présente le plus grand volume poreux de la série soit une valeur de $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec une microporosité également très faible. Une surface spécifique élevée de $802 \text{ m}^2/\text{g}$ est calculée. Lorsque la transformée de Fourier de l'image MET, 2C (Figure V-8) est effectuée, une distance caractéristique de $14,5 \text{ nm}$ peut être extraite, et en adsorption/désorption d'azote selon la branche de désorption, on a une distribution de tailles de pore centrée sur 6 nm .

Dans le Tableau V-6 sont repris les résultats obtenus en MET et en volumétrie à l'azote à 77K pour les deux séries préalablement présentées.

Tableau V-6 : Récapitulatifs des résultats obtenus en MET et en adsorption/désorption à l'azote à 77K.

	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro}	V_{total}	$V_{\text{més0}}$	Observations MET
		(cm ³ /g)			
1A	758	0,0226	0,3868	0,3664	Particules mésoporeuses de ~200nm
1B	681	0,0410	0,3268	0,2858	Lamellaire
1C	726	0,0130	0,3528	0,3398	Lamellaire
2A	670	0,0253	0,2528	0,227	Petites particules Agglomérées de ~30nm
2B	706	0,0321	0,3461	0,3140	Hexagonal
2C	802	0,0035	0,4461	0,4426	vermiculaire

Ces premiers résultats montrent donc que les DHBC de type neutre-cationique PEO-b-PDMAEMA peuvent amener à des mésostructures organisées de type lamellaire ou hexagonale ou plutôt vermiculaire. Les matériaux sont soit des nanoparticules de silice (pour EO/Si grand), soit des silices plus massives (pour EO/Si plus faible). Les points suivants vont permettre de quantifier la présence du DHBC et de l'agent complexant dans le matériau final.

V.1.2.2.2. Analyse ATG et élémentaire

Comme cela a été effectué tout au long de ce travail, les analyses thermogravimétriques et élémentaires des matériaux hybrides permettent de connaître les pourcentages massiques de chacun des constituants du matériau hybride. Il a été également possible d'en déduire les rapports molaires N/S entre les fonctions portées par le DMAEMA et le PVS. Connaissant les quantités introduites et la masse finale de la poudre, les différents rendements ont aussi pu être calculés.

Le Tableau V-7 regroupe toutes ces données pour les échantillons des deux séries. Les résultats montrent que les rapports entre les fonctions N/S sont toujours inférieurs à 1. Aussi, plus le rapport N/S initial est grand, plus le rapport N/S final l'est aussi (Série 1). Contrairement à la synthèse à pH 2, réalisée avec N/S initial =1 où il y avait un excès de PVS (N/S= 0,8) dans le matériau hybride, ici il y a un excès d'azote. Même si les micelles sont préformées en milieu acide à pH=2, lorsque le pH augmente, il semble qu'une partie du copolymère cationique quitte les micelles et interagisse avec la silice qui, à pH=5, est chargée négativement. Les micelles PIC sont donc très sensibles aux autres espèces chargées dans le milieu, et elles ne sont pas figées et indépendantes du pH comme les micelles formées avec des copolymères amphiphiles.

Tableau V-7 : Résultats d'analyses élémentaires des matériaux hybrides obtenus avec le PEO₅₀₀₀-b-PVS₁₇₀₀/PVS.

Codes	EO/Si initial	N/S initial	%m S	%m N	%m DHBC/ %mPVS	N/S
1A	0,5	1	0,98	0,79	10,77	1,84
1B	0,5	0,66	1,56	0,88	7,53	1,29
1C	0,5	0,5	1,76	0,94	7,12	1,22
2A	1	0,66	2,14	1,34	8,39	1,43
2B	0,66	0,66	1,98	1,15	7,78	1,33
2C	0,33	0,66	1,37	0,77	7,50	1,28

Pour la série 1, lorsque EO/Si est fixé à 0,5 et que N/S varie, il est alors possible de constater que plus il y a de PVS, plus le rapport N/S se rapproche de 1. Ceci peut être corrélé à une plus grande organisation du matériau lorsque le rapport N/S diminue. Lorsque la quantité de PVS augmente, les équilibres sont modifiés, plus il y aura d'espèces PVS anioniques dans le milieu et plus il y aura de probabilités que les espèces DMAEMA cationiques les rencontrent au détriment des espèces silicates.

Dans cette série, on constate que le rapport entre fonctions sulfonate et fonctions amine doit être bien supérieur à 1 pour obtenir une mésostructuration par des micelles PIC ; ceci semble suggérer qu'une partie des polymères cationiques est engagée dans la complexation des silicates.

Pour la série 2, lorsque le rapport est fixé avec un excès de PVS (N/S=0,66) et que le rapport EO/Si varie, il est alors possible de constater une augmentation du rapport N/S lorsque EO/Si augmente.

On peut interpréter ce résultat en s'appuyant aussi sur les observations précédentes déduites des analyses MET et adsorption/désorption d'azote. Il semble ici qu'une augmentation de la quantité totale de polymère par rapport aux espèces siliciques (EO/Si ↗) conduise à la formation de nanoparticules de silice. Plus il y a de polymère cationique par rapport à la silice et plus la taille moyenne des particules de silice diminue (2C à 2A). Comme le contrôle de taille des particules se fait par l'intermédiaire des polymères cationiques aminés qui interagissent bien avec les espèces siliciques, la quantité de polyamines engagées dans le matériau augmente par rapport au PVS (donc N/S ↗) lorsque EO/Si augmente.

À l'observation des analyses ATG de la série 1 (EO/Si constant et N/S variable) (Figure V-10), pour une quantité de silicium constante, il y a une augmentation des pourcentages en matière organique lors du passage de N/S = 1 à N/S=0,6 ou 0,5. Cela peut être expliqué par l'intégration de plus de PVS dans le matériau. Aussi, même si la quantité en PVS intégré dans le matériau augmente, les rendements en PVS décroissent de 40 à 32%. Le résultat important

est qu'une augmentation du taux de polymères anionique entraîne une meilleure intégration des polymères sulfonés. Pour les espèces siliciques, la réaction est *quasi* complète, car des rendements de l'ordre de 90% sont atteints.

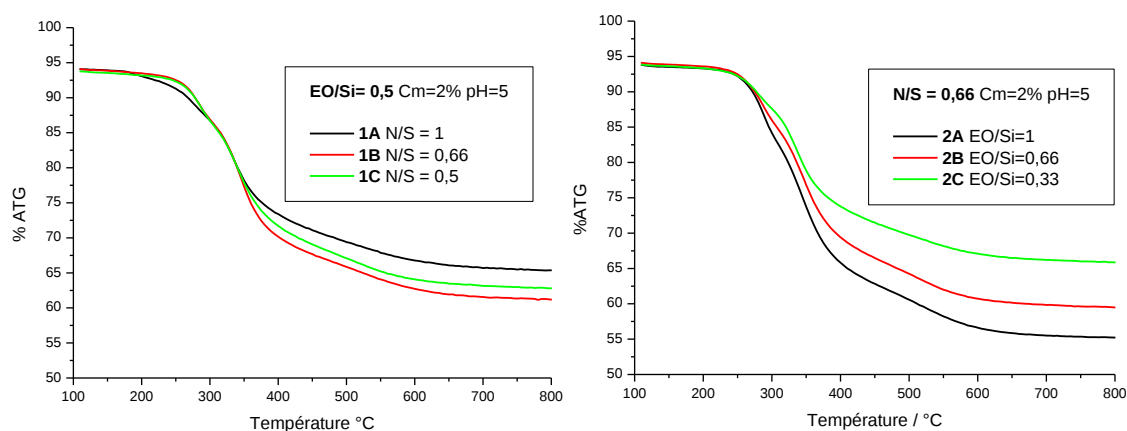


Figure V-10 : Analyses thermogravimétriques des matériaux hybrides obtenus avec le PEO_{5000} - b - PVS_{1700} /PVS, la série 1 à gauche et la série 2 à droite.

Pour la série 2, le pourcentage en matière inorganique augmente lorsqu'une quantité plus importante de matière silicique est introduite au départ. Si la quantité en silice augmente, les rendements en matière organique augmentent également. Avec ce système, les meilleurs rendements en chacune des espèces et surtout en polymère sont obtenus lorsque le rapport EO/Si initial est le plus bas (0,33). De plus, le rapport final N/S dans le matériau décroît vers une valeur plus proche de 1.

Tableau V-8 : Résultats d'analyse thermogravimétriques combinés aux analyses élémentaires des matériaux hybrides obtenus avec le PEO_{5000} - b - PVS_{1700} /PVS.

Codes	Cdt. initiale		Mat. hyb (g)	MO DHBC PVS SiO ₂				DHBC PVS Si		
	EO/Si	N/S		(% massique)				(Rend %)		
1A	0,5	1	0,29	27,3	25,0	2,3	65,4	72	40	93
1B	0,5	0,66	0,302	31,4	27,7	3,7	61,2	84	44	90
1C	0,5	0,5	0,298	29,7	26,0	3,7	62,8	78	32	92
2A	1	0,66	0,165	37,2	33,3	4,0	55,2	55	26	89
2B	0,66	0,66	0,236	33,4	29,6	3,8	59,5	70	36	92
2C	0,33	0,66	0,418	26,8	23,6	3,1	65,9	99	53	90

V.1.3 Conclusion

Pour le premier test de structuration en milieu acide à pH=2, le matériau obtenu après calcination est très poreux avec un volume poreux de 0,6 cm³/g mais il ne présente aucune organisation à l'échelle mésoscopique. Les rendements sont très élevés avec 78% pour le DHBC, 93% pour le PVS et 93% pour le silicium, ce qui montre que les polymères sont bien introduits dans le matériau et sont responsables de la porosité après calcination.

Ensuite, un autre protocole qui ressemble très fort au premier, a été utilisé. Au lieu d'ajouter du NaF, la condensation des silanols se fait par une augmentation du pH jusqu'à pH 5. Alors que les micelles PIC ne sont pas influencées par le pH lorsqu'elles sont (en l'absence de silice) seules en solution aqueuse, dans ce cas, en présence de silice, les micelles de départ deviennent sensibles aux espèces silicates en cours de condensation en présence. L'équilibre est en effet perturbé par la compétition qu'il peut y avoir entre les espèces silicates et les chaînes sulfonates pour les chaînes cationiques PDMAEMA. Ces conclusions découlent des résultats obtenus qui montrent que dans tous les matériaux synthétisés à pH=5, le rapport N/S est supérieur à 1, alors qu'à pH=2, N/S=0,8. De plus, les rendements en PDMAEMA sont très élevés quelles que soient les synthèses, pouvant atteindre 99%. Avec cette méthode, nous avons obtenu des matériaux avec des organisations différentes ont été obtenues et pour un rapport N/S constant (=0,66), lorsque le rapport EO/Si diminue, c'est-à-dire lorsque la quantité d'espèces siliciques augmente, on passe de la formation de petite particules avec une mésoporosité mal organisée à des matériaux massifs plus structurés intégrant les polymères sous la forme de micelles structurantes.

Plus le milieu de synthèse est riche en polymères par rapport aux espèces siliciques et plus le matériau obtenu est sous la forme de nanoparticules. Le taux élevé de polymère cationique obtenu dans ces matériaux nanoparticulaires montre que ces polymères aminés régulent la surface des particules, ce qui induit en contrepartie une baisse de la qualité de la mésostructuration en raison du désengagement des copolymères cationiques dans la formation des micelles. Ainsi, une diminution de la quantité initiale de polyamines par rapport aux polyions sulfonates semble favoriser la mésostructuration par les micelles de polyions.

Des tests ont également été réalisés en milieu acide et à pH=5,5 avec les copolymère PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₇₇₀₀ et PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₃₀₀₀ mais nous observons des phases de silice non-organisées composées de nanoparticules de silice agglomérées. Comme avec le copolymère PAA-b-PAPEO, il semble plus difficile d'obtenir des matériaux organisés lorsque la séquence PDMAEMA est plus grande que la séquence PEO. Cependant au moment d'effectuer ces tests les compositions initiales du milieu synthèse n'avaient pas encore été optimisées.

Le copolymère PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀ de types neutre cationique, peut donc jouer un double rôle dans la synthèse des matériaux siliciques. Une partie gère la croissance des particules de silice en interagissant bien avec les silicates et l'autre partie qui est complexée par des PVS joue le rôle d'agent structurant en conférant au matériau une texturation à l'échelle mésoscopique.

V.2 Structuration à l'aide de micelles PEO-b-P2VP

Le copolymère PEO-b-P2VP a également été utilisé pour nanostructurer la silice. Ce copolymère qui est double hydrophile lorsque la P2VP est chargée, devient amphiphile lorsque la P2VP n'est plus chargée. Pour ce système, il n'est pas nécessaire d'ajouter un agent complexant pour induire la formation de micelles, une augmentation du pH à une valeur supérieure au pKa 5 de la P2VP peut induire une micellisation [95,127,128,222]. C'est donc ici un système monocomposant sensible au pH, qui a été testé en nanostructuration de la silice.

V.2.1 Etude de micelles PEO-b-P2VP

Dans un premier temps, l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du pH est observée en diffusion de la lumière pour une solution de copolymère PEO₅₀₀₀-b-P2VP₅₄₀₀ (Cm=5 g/l, filtrée sur 0,45 µm). La synthèse de ce copolymère est décrite au chapitre II.

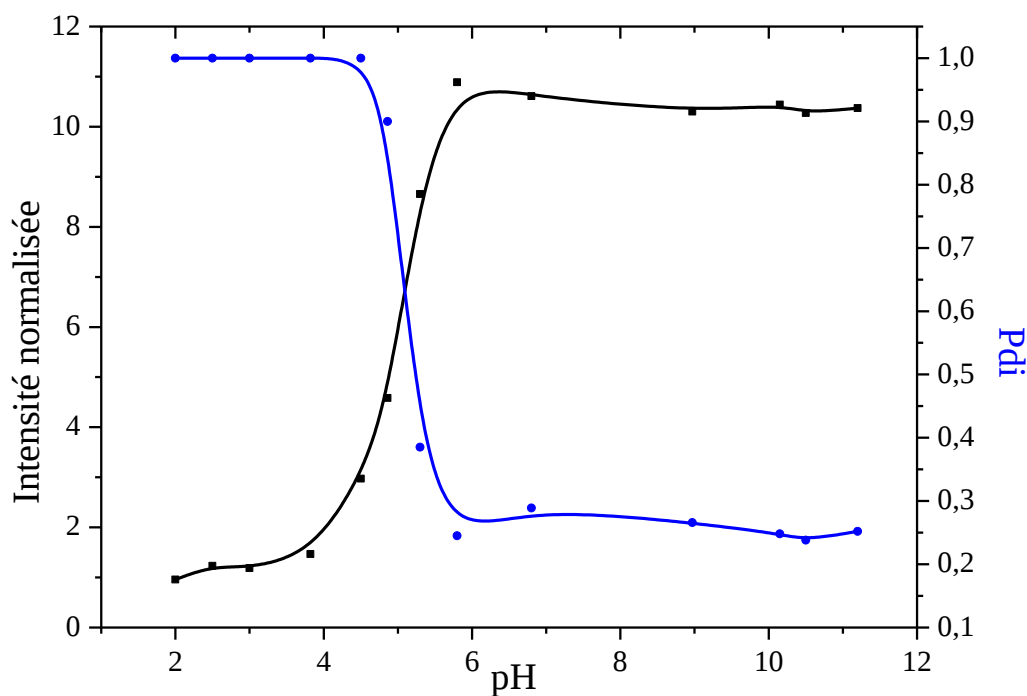


Figure V-11 : Evolution de l'intensité diffusée en DDL et de l'indice de polydispersité en fonction du pH pour le système PEO₅₀₀₀-b-P2VP₅₄₀₀. L'intensité exprimée est une intensité relative au toluène et divisée par la concentration massique en polymère, ici Cm = 5g/l.

Le PEO-b-P2VP utilisé dans cette étude forme des micelles monodisperses d'un diamètre hydrodynamique de 25 nm (diamètre moyenné en intensité par la méthode des cumulant) à un pH supérieur à 5,3, c'est à dire quand la séquence P2VP est essentiellement non chargée et devient donc hydrophobe. Aux pH inférieurs, des unimères sont observés. Visuellement, la solution incolore à $\text{pH} < 5,2$ passe à une solution bleutée au-delà de ce pH.

V.2.2 Synthèse de matériaux

Pour la synthèse des différents matériaux avec le PEO-b-P2VP des paramètres ont été fixés: $\text{EO/Si}=1$, $\text{Cm}=4\%$ et $\text{pH}_{\text{synthèse}}=5,5$. Les pH sont ajusté avec petit volume de NaOH et de l'HCl 1M.

Le protocole suivi consiste à effectuer l'hydrolyse du TEOS à pH 2 en présence du copolymère $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P2VP}_{5400}$, puis la condensation des espèces siliciques et la formation des micelles sont induites par une augmentation du pH à 6. Une gélification est observée après 1 h et la solution est laissée sous agitation 24 h à température ambiante. L'échantillon qui est resté sous l'état de gel est centrifugé et séché à 60°C une nuit.

L'analyse par MET d'une coupe fine du matériau hybride montre que les particules de silices obtenues avec ce type de copolymère ne sont pas mésoporeuses seuls des macropores sont présents. L'image MET de la Figure V-12 montre des coupes complètement opaques de la silice qui ne présentent aucune mésoporosité. Un indice expérimental qui permet de savoir si un échantillon silicique est poreux, est la facilité d'en effectuer une coupe du matériau préalablement enchassée dans une résine acrilique avec le couteau en diamant. Ici les matériaux préparés avec le polymère PEO-b-P2VP étaient toujours difficiles à couper.

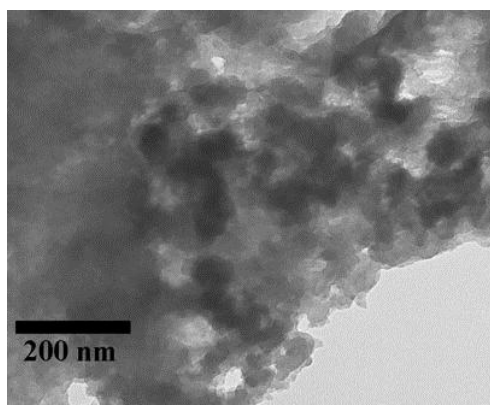


Figure V-12 : Image MET du matériau obtenu avec le $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P2VP}_{5400}$ à $\text{pH}=6$, RT.

Plusieurs expériences ont été effectuées pour essayer d'obtenir des matériaux poreux avec le système PEO-b-P2VP mais toutes se sont avérées infructueuses, la silice formée n'est jamais mésoporeuse. Les voies de synthèse décrites ci-dessous sont celles qui ont été tentées dans le but d'obtenir un matériau poreux, elles sont énumérées de A à E sur la Figure V-13.

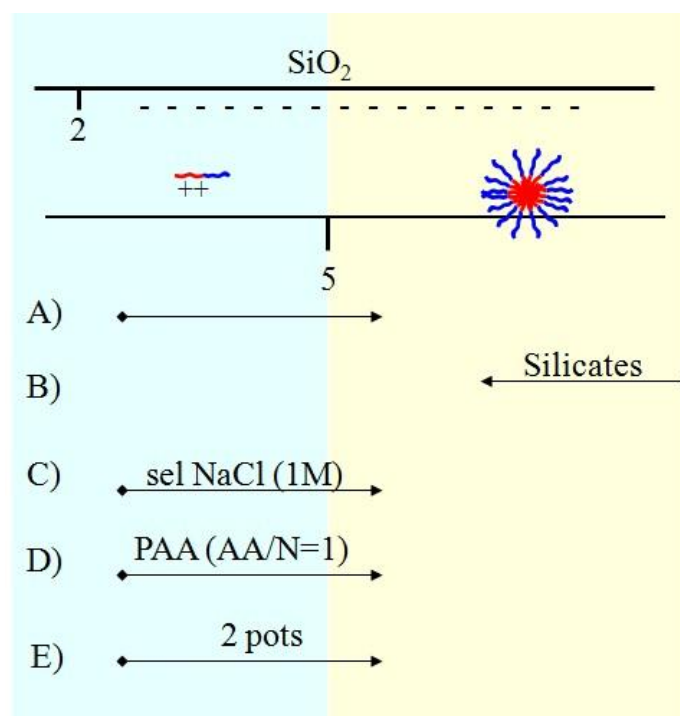


Figure V-13 : Voies de synthèses utilisées avec le $\text{PEO}_{5000}\text{-}b\text{-P2VP}_{5700}$.

- A : Il s'agit de la synthèse décrite en début de paragraphe : d'abord le TEOS est hydrolysé à pH 2 avec le copolymère où le pH est augmenté à 5,5.
- B : Au lieu d'utiliser le TEOS, ce sont des silicates solubles commercialement disponibles qui ont été utilisés. Ce précurseur a été ajouté à la solution micellaire et la condensation des espèces siliciques a été induite en diminuant le pH à 6 mais dès pH 8, un gel se forme. Comparé à une synthèse référence sans copolymère, c'est le même type de gel.
- C : C'est la même procédure que la méthode A, mais avec la présence de NaCl à une concentration 1 M, de façon à modifier les interactions électrostatiques entre la P2VP et les silicates.
- D : Des micelles complexes électrostatiques entre le PEO- b -P2VP et un homopolymère de polyacrylate ($M=5100\text{g/mol}$) ont été utilisées pour structurer la silice en deux étapes ; hydrolyse du TEOS à pH 2 suivie d'une augmentation à pH=6 pour induire la condensation de la silice.
- E : Le TEOS est préhydrolysé puis le pH de cette solution est rapidement élevé à 6. Ce TEOS hydrolysé est ensuite ajouté à une solution micellaire de PEO- b -P2VP à pH 6.

V.2.3 Conclusion

Jusqu'à présent, nous n'avons pas réussi à utiliser le système PEO-b-P2VP pour jouer le rôle d'agent structurant de la silice. Il semble que cela soit dû au fait que la P2VP interagit fortement avec la silice, elle empêcherait alors le bon déroulement de la nanostructuration. Deux publications traitant des interactions P2VP/silice appuient cette hypothèse[223] et [224].

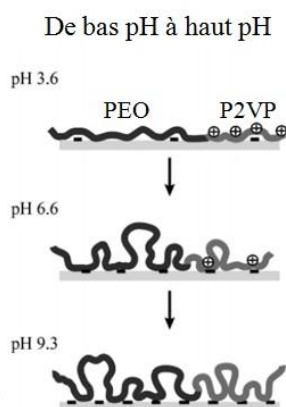


Figure V-14 : Illustration schématique des interactions du copolymère PEO-b-P2VP avec la silice en fonction du pH. Figure extraite de la publication de McLean et coll.[224].

Celle de McLean et coll. [224] montre qu'une augmentation de pH d'une suspension silice/PEO-b-P2VP⁺ ne permet pas de désadsorber la séquence P2VP de la silice.

Donc, il semble que la structuration de la silice par des micelles de PEO-b-P2VP ne soit pas favorisée en milieu acide en raison d'interaction trop fortes entre la P2VP et les espèces silicates. Nous avons montré que même en présence d'un homopolymère électrolyte de charges opposées (PAA) les interactions P2VP/silicates semblent plus fortes et empêchent une mésostructuration. L'obtention d'un gel résultant de l'étape de condensation de la silice est adhérente avec l'explication précédente. Il est probable que les interactions à la fois du PEO et de la P2VP⁺ avec les espèces siliciques/silicates conduisent à la formation d'un gel et empêchent toute nanostructuration à l'aide des micelles de PEO-b-P2VP.

V.3 Micelles à couronne mixte PVOH/PEO

Dans cette partie, ce sont des micelles PIC résultant de l'association de deux copolymères séquencés doublement hydrophiles de type neutre-ionique de charges opposées qui ont été utilisées pour diriger la condensation de la silice.

Parmi les copolymères synthétisés au chapitre II, ce sont le poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(2-méthyl vinylpyridinium) (P2MVP-b-PEO) PEO(45)-b-P2MVP(54) et le poly(acool de vinyl)-b-pol(acide acrylique) PVOH(93)-b-PAA(117) qui ont été choisis. Pour avoir la

neutralisation des fonctions ammonium du P2MVP avec les fonctions carboxylate du PAA ($R=AA/N=1$), il faudra, avec ce système, environ deux copolymères PEO-b-P2MVP pour un copolymère PVOH-b-PAA puisque le degré de polymérisation du PAA est environ double de celui de la P2MVP. Si la neutralisation des charges s'effectue dans un rapport stœchiométrique au sein des micelles mixtes, alors la partie neutre hydrophile en couronne devrait être composée d'un pourcentage massique de 48,9% en PVOH et de 51,1 % en PEO. (Figure V-15). La couronne mixte de ce système sera donc constituée de chaînes PVOH et chaînes PEO en fractions massiques équivalentes mais elle comprendra, en nombre, deux fois plus de chaînes de PEO (deux fois plus courts) que de chaînes de PVOH. Ce système nouveau et intéressant est étudié ci-après avec des tests préliminaires de structuration.

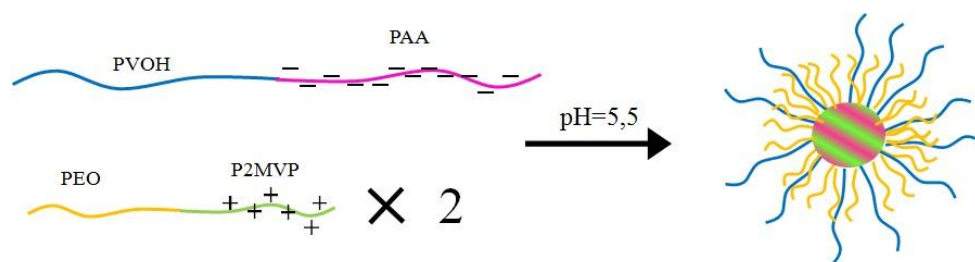


Figure V-15 : Schéma montrant la formation des micelles à couronne PVOH/PEO où $n \text{ PEO} = 2n \text{ PVOH}$.

V.3.1 Etude de micelles PEO-b-P2MVP/PAA-b-PVOH

Dans un premier temps, nous avons préparé une solution de micelles à couronne mixte en neutralisant le PVOH(93)-b-PAA(117) par une solution de PEO(45)-b-P2MVP(54) de façon à avoir un rapport $R=1$ entre les fonctions ammonium et carboxylate. Le pH de la solution est fixé à 5,5 avec une concentration massique en PVOH(93)-b-PAA(117) de 0,2%. 1 ml de cette solution micellaire est filtré sur un filtre en nylon de porosité $0,22\mu\text{m}$ avant d'être analysé en DDL. De cette façon, un D_h de 24 nm est obtenu avec un indice de polydispersité de 0,28.

Des micelles bien définies semblent donc être formées de la même façon qu'avec un système DHBC/homopolyélectrolyte.

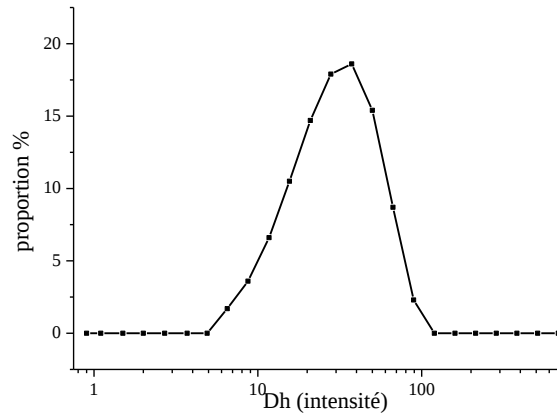


Figure V-16 : Distribution en tailles des micelles en DDL pour le système PEO(45)-b-P2MVP(54)/PAA(117)-b-PVOH(93). $C_{PVOH(93)-b-PAA(117)} = 0,2\%$, $pH=5,5$ et $R=1$.

Habituellement, l'intensité diffusée des mélanges en fonction du pH est étudiée en DDL, mais comme la P2MVP composée d'ammonium quaternaire est chargée sur toute la gamme de pH, la formation des micelles va dépendre uniquement de l'état d'ionisation du PAA. Et comme cela a été observé au chapitre IV, il semblerait qu'il faut un pH minimum de 5,5 pour avoir des micelles bien formées mais aussi pour nanostructurer le matériau. Donc pour ce système, seules les micelles formées à pH 5,5 ont été considérées et étudiées.

Dans la littérature, il a été montré que le PVOH et le PEO ne forment pas de mélange homogène en solution aqueuse. Pour ce type de micelles à couronne mixte, il semblerait, selon l'équipe de Cohen Stuart [102] que deux types de micelles soient possibles :

Si $M_{PVOH} = M_{PEO}$, des micelles dite Janus sont formées. Ces micelles sont constituées d'un cœur insoluble issu de la neutralisation de PAA par le P2MVP et d'une couronne avec un hémisphère «Nord» de PVOH et un hémisphère «sud» de PEO (Figure V-17).

Si $M_{PVOH} > M_{PEO}$ ou $M_{PVOH} < M_{PEO}$, le polymère qui a le M_n le plus petit serait rétracté et formerait des petits paquets de chaînes condensées à la surface du cœur, alors que la couronne diffuse est constituée des chaînes les plus longues. Les auteurs ont appelé ce type de micelles « patched micelles » (Figure V-17).

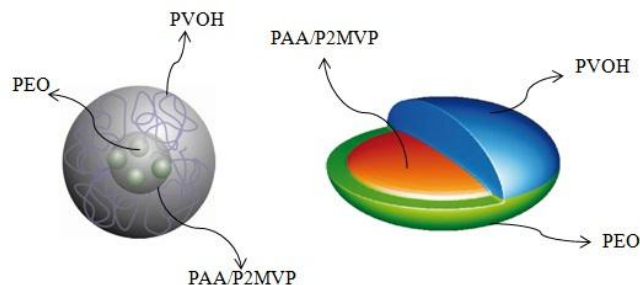


Figure V-17 : Représentation schématisée en 3D de micelles PIC lorsqu'il y a ségrégation des séquences dans la couronne micellaire : à gauche, micelles sphériques « patches » de PEO et à droite « micelles Janus » de type ellipsoïdale. Extrait directement des publications du groupe de Cohen Stuart[102,225].

Pour le système PEO(45)-b-P2MVP(54)/PAA(117)-b-PVOH(93) étudié ici, il n'est pas évident de savoir quel type de couronne est formée pour ces micelles. Le fait que la séquence PEO est plus petite que la séquence PVOH semblerait être en faveur de micelles patchées. Cependant, les fractions massiques de PVOH et PEO sont équivalentes et cela pourrait être en faveur de micelles « Janus ». Des études poussées d'analyse de ces micelles n'ont pas été réalisées et seraient nécessaires afin de répondre à ces questions (par RMN, par diffusion des neutrons aux petits angles). Elles sont envisagées pour la suite de ce travail.

V.3.2 Synthèse de matériaux

Les micelles à couronne mixte précédentes, qui certes, n'ont été caractérisée que de façon partielle ont tout de même été étudiées pour structurer la silice. Le PEO(45)-b-P2MVP(54) et PVOH(93)-b-PAA(117) sont mélangées pour nanostructurer la silice en suivant les conditions suivantes : $R=AA/N=1$, $Si/(EO+OH)=3$ et $C_{PEO-b-P2MVP}=2\%$.

Pour utiliser cet agent structurant original, 120 mg de PEO₂₀₀₀-b-P2MVP⁺₆₅₀₀ ou PEO(45)-b-P2MVP(54) et 61,5 mg de PVOH₄₁₀₀-b-PAA₈₄₀₀ ou PVOH(93)-b-PAA(117) ont été dissous dans 5 ml d'eau désionisée. Le pH du mélange est alors de 6,7. Le mélange est descendu à pH 2. À ce pH, 465 µl de TEOS ($nSi/(nEO+nOH)=3$) sont ajoutés et le mélange est laissé sous agitation vigoureuse 20 minutes, pour hydrolyser le TEOS en espèces siliciques. Le pH est ensuite augmenté à pH 5,5 pour induire la condensation des espèces inorganiques et former les micelles simultanément, suite à l'ionisation des séquences PAA. Après 24 h d'agitation lente du milieu réactionnel, un précipité est récupéré et la poudre est séchée à 40°C durant 48 h.

Lorsqu'une coupe du matériau hybride est effectuée, l'analyse en MET (Figure V-18), met en évidence de petites particules dont les formes semblent parfois rectangulaires. Une structure lamellaire bien définies est observée au sein des particules.

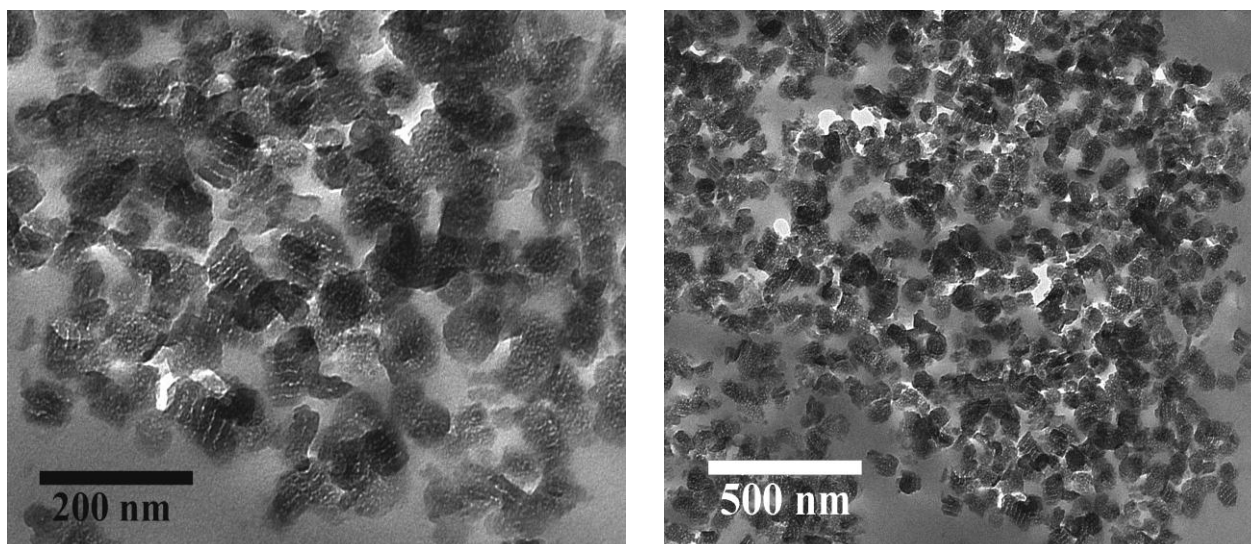


Figure V-18 : Analyses en MET des hybrides issus de la structuration avec les micelles à couronne mixte AA/N=1.

L'analyse par volumétrie à l'azote à 77K de ce matériau calciné (Figure V-19), montre une boucle d'hystérésis très large de P/P_0 0,4 à 0,9. Elle confirme l'organisation sous forme d'une mésosstructure lamellaire. Le volume poreux est de $0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$, et la surface spécifique de $235 \text{ m}^2/\text{g}$.

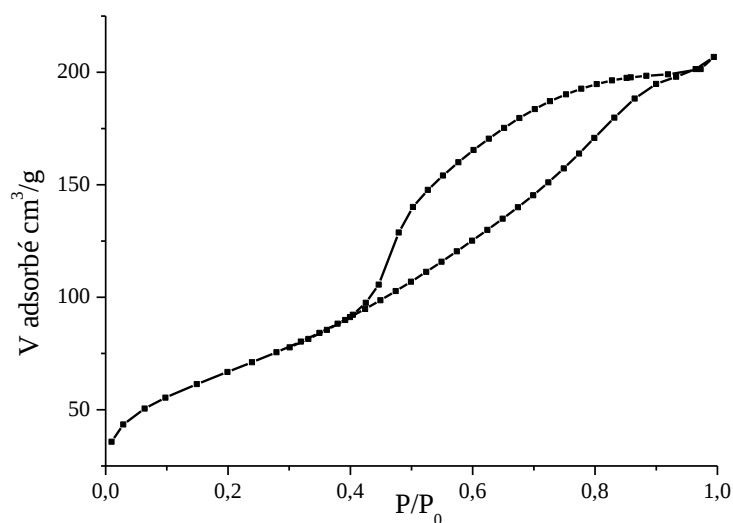


Figure V-19 : Analyse de volumétrie à l'azote à 77K pour le matériau calciné issu de la structuration avec les micelles à couronne mixte AA/N=1.

Tableau V-9 : Résultats obtenus à partir des courbes isothermes d'adsorption/désorption à l'azote à 77K.

S _{BET}	V _{micro}	V _{total}	V _{més}	Observation MET
(m ² /g)	(cm ³ /g)			
235	0,0035	0,2925	0,2890	Mésostructure lamellaire

L'analyse thermogravimétrique (Figure V-20) montre une perte de matière organique de 42,6% entre 110 et 600°C et un pourcentage de silice résiduel de 48,6% à 800°C. Avec les résultats de l'analyse élémentaire, il est possible de calculer un pourcentage massique en PAA-b-PVOH de 5,2% et de 37,4% en PEO-b-P2MVP. Un rapport AA/N = 0,2 a également été calculé (Tableau V-10).

Le rendement en silicium est toujours aussi élevé (85%). Le rendement en espèces cationiques PEO-b-P2MVP est également élevé à l'inverse de celui du polymère anionique PVOH-b-PAA.

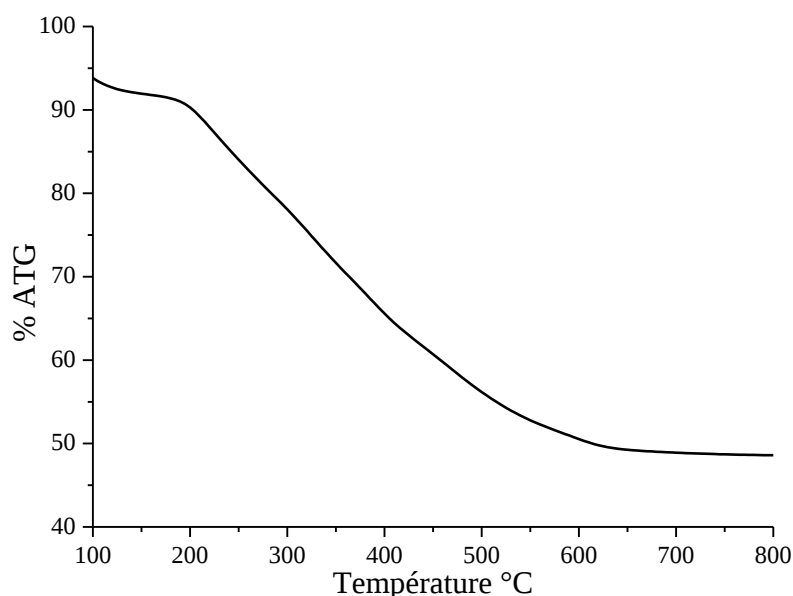


Figure V-20 : Analyse ATG du matériau hybride obtenu avec les micelles mixtes.

Les espèces polycationiques (P2MVP), se retrouvent donc en excès dans le matériau hybride final. Ceci est certainement dû, encore une fois, aux interactions favorables entre les chaînes P2MVP⁺ et silicates qui induisent une compétition avec les fonctions carboxylates du PAA.

Tableau V-10 : Résultats d'AE combiné à l'ATG pour les matériaux hybrides obtenus avec des micelles à couronne mixte.

Mat. hyb	MO	DHBC ₁	DHBC ₂	SiO ₂	DHBC ₁	DHBC ₂	Si	AA/N
(g)	(% massique)				(Rend %)			
0,22	42,6	5,2	37,4	48,6	18	69	85	0,2

1= PVOH-b-PAA, 2= PEO-b-P2MVP

V.3.3 Conclusion

Pour la première fois, un DHBC de type neutre-anionique a été combiné avec un autre DHBC de type neutre-cationique pour nanostructurer la silice. Bien que nous n'ayant réalisé qu'un test de structuration, ce résultat semble prometteur, car de petites particules poreuses avec une morphologie et une porosité bien définies sont obtenues. Même si la fraction de copolymère PVOH-b-PAA final dans le matériau est faible, il semble que les micelles à couronne mixte PVOH/PEO peuvent permettre une mésostructuration de la silice. Le copolymère cationique en excès dans le matériau final (AA/N=0,2) joue certainement un rôle supplémentaire, celui de contrôler la croissance des particules siliciques en contrôlant la surface spécifique externe, de la même façon que dans plusieurs des autres systèmes étudiés précédemment.

V.4 Conclusion

Une nouvelle fois, nous avons pu constater que des interactions fortes entre les polycations étudiés ici et la silice rendaient difficile l'obtention de mésostructures organisées, si les conditions de synthèse étaient celles mises au point avec le premier système étudié dans cette thèse (avec l'oligochitosane). Il apparaît donc que les paramètres de compositions chimiques du milieu de synthèse doivent être ajustés, optimisés pour obtenir une mésostructuration de la silice. Les points principaux suivants ont été mis en évidence :

Plus la concentration en polymère cationique augmente dans le milieu, plus la formation de nanoparticules est favorisée au détriment d'un matériau massif. Les polymères cationiques contrôlent donc la croissance de la silice.

Si on diminue le rapport polycation/polyanion, il semble qu'on favorise une mésostructuration de la silice à l'aide de micelles complexes polycation/polyanion. Un défaut de polycations est en faveur de mésostructures organisées.

Des premiers résultats préliminaires ont montré que la structuration par des micelles à couronne mixte PVOH/PEO était possible. Une étude plus poussée est nécessaire pour caractériser les micelles et les matériaux.

Un des résultats intéressants de ce chapitre, est la possibilité de former directement des nanoparticules mésostructurées à l'aide de polymères cationiques. Ces nanoparticules peuvent avoir un intérêt dans le domaine biomédical par exemple.

Chapitre VI : Intérêt biomédical de matériaux mésoporeux fonctionnels

Dans ce chapitre, est proposée une méthode originale pour préparer des matériaux nanostructurés hybrides fonctionnels pour des applications biomédicales ; elle repose sur l'utilisation de micelles PIC biocompatibles fonctionnelles. Jusqu'à présent il a été vu que les micelles PIC pouvaient diriger la formation de mésostructures bien organisées avec des porosités et des organisations différentes. Les micelles PIC ont également l'avantage de pouvoir conférer une fonctionnalité biologique au matériau hybride final. Elles peuvent être induites par assemblage de polymères DHBC hydrosolubles, biocompatibles et de molécules bio-actives. De telles micelles PIC dans lesquelles des principes actifs sont complexés ont été étudiées sous leur forme de colloïdes pour leurs applications notamment dans le domaine biomédical, mais leur utilisation comme agents structurants fonctionnels de matériaux inorganiques n'a jamais été étudiée. Dans la première partie de ce chapitre est donc développée une nouvelle approche pour la préparation de mésophases hybrides fonctionnelles à base de silice, qui consiste à utiliser comme agent structurant des micelles PIC résultant de la complexation entre un DHBC et un principe actif. Enfin, une approche alternative à la formation de matériaux bio-fonctionnels consiste à encapsuler un principe actif dans un matériau mésoporeux préalablement préparé avec des polymères DHBC fonctionnels complexants. Ces deux voies seront illustrées avec la conception de systèmes contenant des anesthésiques et des antibiotiques.

VI.1 Bref état de l'art sur la délivrance de médicaments

Dans ce chapitre est abordée l'utilisation des copolymères séquencés doublement hydrophiles pour la préparation de matériaux mésoporeux présentant un intérêt dans le domaine biomédical, pour la délivrance de médicaments. Le but est de montrer le grand potentiel des systèmes développés dans ce manuscrit, en particulier dans le domaine biomédical. Dans la littérature, les micelles PIC, d'une part, et les matériaux mésoporeux, d'autre part, ont été appliqués dans le domaine biomédical mais la combinaison des deux n'a jamais été utilisée pour des applications en délivrance de médicaments.

VI.1.1 Les micelles PIC pour la libération de principes actifs

Depuis quelques années, de plus en plus de groupes s'intéressent aux micelles pour la libération de principes actifs, comme le prouve le nombre important d'articles et de revues publiés à ce jour [226-238]. De par leurs propriétés de biocompatibilité et d'auto-assemblage,

les systèmes micellaires à base de copolymères séquencés offrent de nombreux avantages pour ce genre d'applications : possibilité d'incorporer des principes actifs (hydrophobes ou hydrophiles) dans le cœur des micelles, protection de l'espèce active contre une dégradation prématurée et augmentation du temps de vie dans l'organisme, diminution de la toxicité de l'espèce active, amélioration de la pénétration intracellulaire, libération contrôlée par une fonctionnalisation en surface en vue d'applications de ciblage. La libération du principe actif à l'aide de ces nanovecteurs polymères peut se faire par simple diffusion, par dégradation de la nanoparticule ou sous l'effet d'un stimulus externe (pH, température, magnétisme..). Le groupe de Kataoka et coll. [110,231] est le groupe le plus actif dans le domaine des micelles PIC utilisées en tant que vecteurs de principes actifs. L'exemple suivant est intéressant : ont été utilisées des micelles dont le cœur est constitué d'une séquence peptidique pour le transport d'un agent anticancéreux comme l'adriamycin (ADR) et dont la couronne est constituée de PEO pour ses propriétés uniques de biocompatibilité et de répulsion protéinique [112-117]. Le système PEO-b-poly(aspartate-hydrazone-adriamycin) (PEO-p(Asp-Hyd-ADR)), possède une liaison hydrazine sensible au pH permettant de fixer la molécule anticancéreuse (adryamicine, ADR) à la chaîne principale du polymère. Le cœur des micelles est donc formé par l'association entre ce médicament et la séquence peptidique. Cette liaison se rompt à pH acide permettant la libération de l'ADR et la solubilisation des chaînes polymères. Les auteurs ont ainsi étudié la libération du principe actif en fonction du pH comme le montre la Figure VI-1.

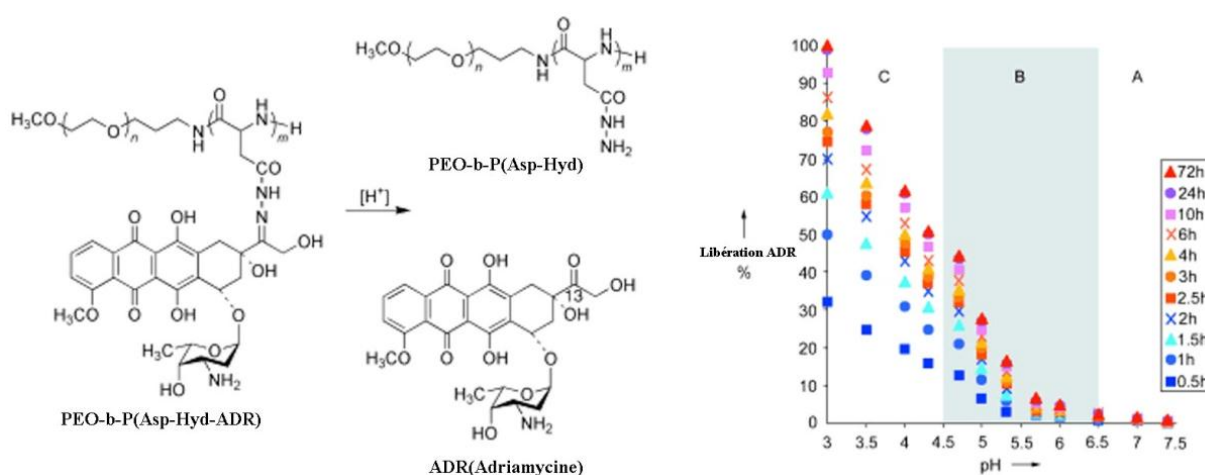


Figure VI-1 : Utilisation du DHBC PEO-b-PAsp pour libérer l'ADR avec le pH en fonction du temps.

À pH=7,4 (pH physiologique), les micelles sont stables sur une durée de 72 h. Lorsque le pH diminue, la libération croît progressivement jusqu'à atteindre un équilibre (régions B et C). La région B correspond aux valeurs de pH, caractéristiques d'endosomes ou de lysosomes, pour lesquelles la liaison hydrazine se rompt et laisse libre l'ADR, c'est-à-dire une fois l'étape d'endocytose réalisée. L'endocytose correspond au transport des molécules ou des

particules vers l'intérieur de la cellule où le pH est plus acide (pH=5) qu'à l'extérieur (pH=7,4).

Différents systèmes de micelles PIC où le principe actif est soit simplement complexé, soit lié de façon covalente à une séquence, ont montré un grand intérêt en délivrance de médicaments de façon contrôlée.

VI.1.2 Les matériaux mésoporeux pour la libération de principes actifs

La possibilité d'utiliser les matériaux mésoporeux hautement organisés comme nanovecteurs a été montrée pour la première fois en 2001 par Vallet-Regi et coll. [239]. L'utilisation d'un matériau chimiquement homogène, possédant une porosité bien définie, a suscité un grand intérêt dans la recherche pharmaceutique en vue de contrôler la libération de médicaments, comme en témoigne le nombre d'articles dans ce domaine [239-245]. L'immobilisation d'un principe actif au sein de la matrice mésoporeuse fournit une protection optimale de la molécule pharmaceutique tout en permettant une délivrance « contrôlée ».

La libération du principe actif à l'aide de ces vecteurs inorganiques nanostructurés se produit généralement par simple diffusion, ou sous l'effet de stimuli (lumière, magnétique, chimique, pH et température).

Cependant, contrairement aux nano-vecteurs polymériques, il apparaît que la biocompatibilité des silices mésoporeuses (MCM-41, MCM-48 et SBA-15) n'est pas aussi bonne, il est donc nécessaire de modifier la silice avec du phosphore ou de créer des composites avec l'apatite pour augmenter significativement la biocompatibilité de ces systèmes.

VI.2 Nanostructuration de silice avec des micelles PIC contenant un principe actif

Dans ce chapitre, des micelles fonctionnelles sont formées par complexation entre un DHBC de type neutre-anionique et un principe actif hydrosoluble cationique. Dans un premier temps des anesthésiques locaux seront utilisés, et ensuite des antibiotiques. Ces micelles fonctionnelles sont ensuite utilisées comme agents structurants de la silice. Dans ce travail préliminaire, l'étude de la délivrance du principe actif n'a pas été abordée.

VI.2.1 Utilisation des anesthésiques locaux

Parmi les principes actifs cationiques hydrosolubles, sont utilisés trois anesthésiques qui sont : la dibucaïne [246,247] (DC : pKa = 8,0), la tétracaïne [246,248] (TC : pKa = 8,4) et la procaine [246,249] (PC : pKa = 9,1) (Figure VI-2). Ce sont tous des anesthésiques locaux

(AL) de la famille des amino-esters. Ces agents pharmacologiques sont capables de bloquer de manière réversible l'excitabilité et la conduction nerveuse lorsqu'ils sont utilisés à une concentration appropriée au contact d'une fibre nerveuse (Figure VI-3) [250]. Il semble que ce soit sous leur forme cationique que les AL sont actifs. En règle générale, plus le pKa est élevé, plus l'AL est ionisé au pH physiologique et plus il est actif. Des études ont aussi montré que plus le composé est liposoluble, plus il est puissant et aussi toxique. La dibucaïne et la tétacaïne sont plus puissantes que la procaine et ont aussi une action plus rapide[251].

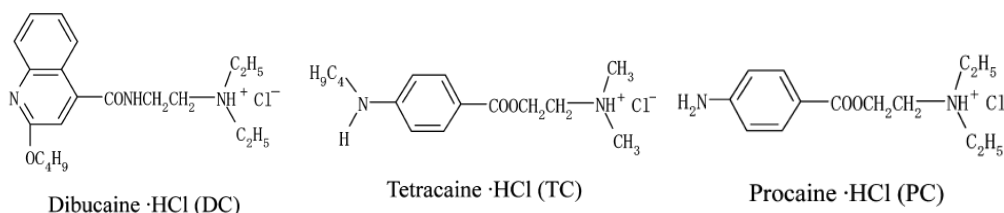


Figure VI-2 : Trois anesthésiques locaux : DC, TC et PC.

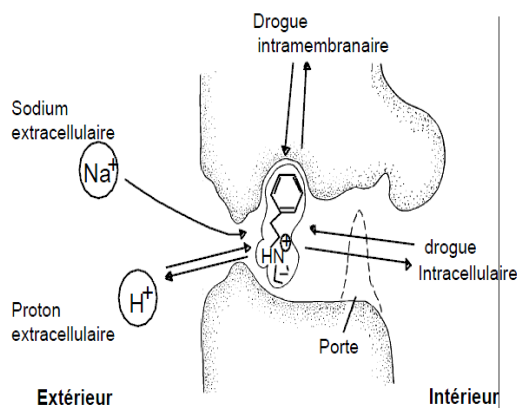


Figure VI-3 : Schéma de blocage d'une conduction nerveuse de type sodique.

VI.2.1.1 Complexation d'un DHBC par un anesthésique

La formation de nano-agrégats micellaires issue de la complexation entre un DHBC et un principe actif cationique a été montrée pour la première fois par Li et coll. en 2003[135]. Ils ont étudié l'association entre un PEO₇₅₀₀-b-PMAA₁₅₅₀₀ et trois anesthésiques locaux (AL) : la dibucaïne, la tétacaïne et la procaine. Ils ont démontré la formation des micelles PIC par turbidimétrie, DDL, fluorescence et MEB.

C'est avec ce même type de micelles PIC qu'une nanostructuration de la silice est effectuée dans ce chapitre. De cette façon, le principe actif devrait être directement encapsulé dans l'agent structurant de la silice puisqu'il est lui-même l'agent de micellisation du DHBC.

VI.2.1.1.1. Formation des micelles PIC avec un anesthésique en fonction du pH

Pour se rapprocher au mieux du système de Li et coll. la formation des micelles PIC a été étudiée pour le mélange entre le polymère PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ et la dibucaïne DC. Le PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ a été acheté chez Polymer Source. Les tailles des séquences de ce polymère diffèrent de celles utilisées par Li, car pour la synthèse de nanomatériaux, il a été montré que la séquence PEO devait être plus longue que la séquence ionique. La séquence de PEO empêche, non seulement la précipitation macroscopique du complexe neutre de polyions, mais elle permet aussi l'interaction avec les précurseurs inorganiques.

La préparation de suspensions micellaires de PEO-b-PMAA/AL consiste à ajouter la solution d'AL à la solution de copolymère et d'y joindre de l'eau pour avoir la concentration souhaitée. Le pH des mélanges est ajusté à 5,5 (pH utilisé pour la synthèse des matériaux) avec des volumes minima d'acide ou de base. Le paramètre fixé est le rapport $R=AA/AL$, défini comme le nombre de fonctions carboxylates et carboxyliques le long des chaînes PAA par nombre de molécules d'anesthésique local :

$$R = \frac{\text{Concentration molaire de fonctions COO}^- \text{ et COOH}}{\text{Concentration en AL}}$$

Typiquement, la préparation d'une solution micellaire à base du PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀/DC avec une concentration massique en pourcentage de 0,1 % en copolymère s'effectue de la façon suivante : 10 mg de PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ sont dissous dans 8 ml d'eau et 20 mg de DC dans 2 ml. Ensuite, on ajoute 0,892 ml de la solution de DC dans la solution de copolymère pour avoir un $R=AA/DC=1$. Le pH est ajusté à 5,5 avec une solution de NaOH 0,1 M. Enfin, de l'eau est ajoutée pour avoir un volume final de 10 ml et ainsi obtenir une concentration massique de PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀/DC de 0,1 %. La solution est légèrement opalescente à l'œil. 1 ml de cette solution est filtré sur 0,220 μm directement dans un tube en borosilicate de faible épaisseur pour être analysé en diffusion dynamique de la lumière (DDL).

VI.2.1.1.2. Gamme de pH de formation des micelles PIC avec un AL

Pour connaître la gamme de formation des micelles de PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀/dibucaïne, le pH de la solution de départ est ajusté à un pH acide et il est ensuite augmenté progressivement au pH désiré avec une solution de soude elle-même filtrée à travers un filtre en nylon d'une porosité de 0,22 μm . Avant chaque mesure de DDL, l'échantillon est laissé dans la cuve de mesure quelques minutes pour que l'échantillon soit à 25°C.

La Figure VI-4 montre l'évolution de l'intensité diffusée du milieu acide vers le milieu basique. Cela permet de constater qu'en milieu acide (pH 2,7), une intensité non négligeable montre la présence d'agrégats de grandes tailles, non définis, car les PEO-b-PMAA forment des liaisons hydrogène entre les fonctions acides carboxyliques du PMAA et les PEO.

Ensuite, l'augmentation de l'intensité sur une petite zone de pH entre 2,7 et 3,5, montre que le PMAA commence à s'ioniser, des interactions avec la dibucaïne peuvent alors avoir lieu. Cette intensité plus élevée reste stable entre pH 3,5 et 6,5 montrant alors la formation de micelles PIC d'un $D_{hi} = 41$ nm. L'observation d'une intensité élevée et d'objets de taille de 41 nm est en accord avec la formation d'un complexe électrostatique insoluble issu de la complexation entre le DC et le PMAA, le PEO jouant le rôle de stabilisant et formant la couronne des objets. Enfin, l'intensité chute au-delà de pH 6,5, puis elle augmente à nouveau. La diminution de l'intensité peut s'expliquer par la dissociation des micelles PIC. L'augmentation qui suit à un plus haut pH est due à la formation d'un précipité, que l'on observe macroscopiquement. Ce précipité semble être une phase lamellaire, qui a des effets « moirés », qui serait due à l'insolubilisation de la dibucaïne neutralisée. La gamme de pH où les micelles PIC se forment est donc comprise entre 3,5 et 6,5.

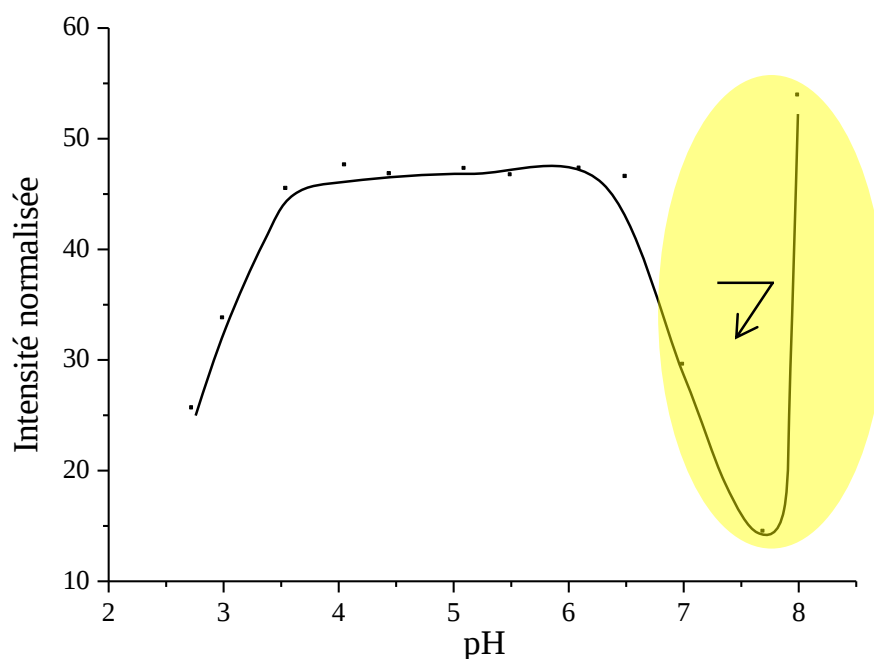


Figure VI-4 : Courbe obtenue en DDL présentant l'intensité diffusée en fonction du pH pour le système composé de PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀/DC dans un rapport $R=1$. En ordonnée c'est une intensité relative au toluène corrigée par la concentration massique totale (DHBC + DC) exprimée en g/L.

VI.2.1.1.3. Neutralisation du DHBC par l'AL

Comme une molécule de DC contient plusieurs atomes d'azote, dont deux pouvant se charger positivement, il est donc important de vérifier si la formation de micelles s'effectue avec une fonction carboxylate par molécule de DC ou deux.

À pH=5,5, une quantité connue de PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ ($C_{AA}=5 \times 10^{-3}$ M) chargée négativement est neutralisée progressivement par des ajouts successifs d'une solution de dibucaïne ($C_{DC}=2 \times 10^{-2}$ M) chargée positivement. La variation de l'intensité diffusée du

mélange est suivie par DDL (Figure VI-5) en fonction de l'ajout de dibucaïne dans le mélange.

L'analyse de la courbe montrant l'intensité diffusée en fonction du pourcentage de neutralisation révèle une intensité très faible avant l'ajout de la DC. À pH 5,5, contrairement au pH acide, le PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ est très soluble et aucun agrégat n'est observé, il n'y a pas de liaisons H intra et inter-copolymères. L'intensité augmente ensuite progressivement à partir de 40% jusqu'à atteindre un plateau maximum pour une valeur de 100% de neutralisation du PAA par la DC. Il semblerait donc qu'une molécule de dibucaïne n'engage qu'une seule de ses fonctions amines dans la complexation d'une fonction carboxylate.

Dans la suite de ce travail, le taux $R = \text{MAA}/\text{AL}$ sera donc fixé à 1.

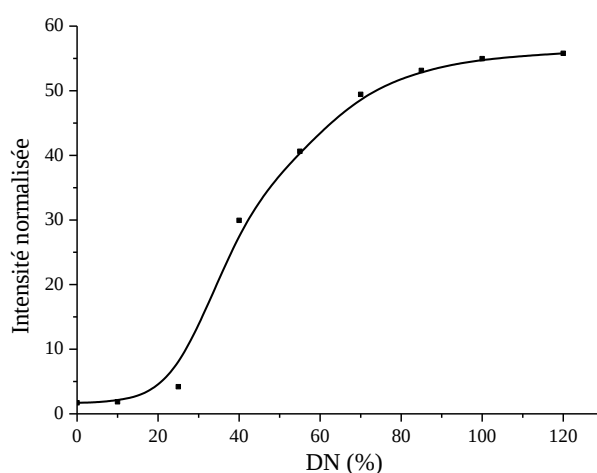


Figure VI-5 : Titration du DHBC à pH= 5,5 par la dibucaïne. En ordonnée : une intensité relative au toluène corrigée par la concentration massique totale (PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ + DC) exprimée en g/L.

VI.2.1.1.4. Variation de la nature du copolymère et de l'anesthésique

La formation de micelles PIC pour le système PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀/DC entre pH 3,5 et 6,5 vient d'être mise en évidence. Deux autres DHBC vont maintenant être utilisés: un copolymère du même type fourni aussi par Polymer Source, mais avec des séquences de tailles différentes, le PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀ ainsi que le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀ dont sa synthèse a été décrite dans le chapitre II ; ce dernier polymère présente des chaînes neutres en configuration peigne. La complexation de ces trois copolymères avec la dibucaïne, mais également avec la tétracaïne et la procaïne est suivie en DDL à un pH de mélange de 5,5.

Lorsque la procaïne est utilisée pour neutraliser les DHBC, il n'est pas possible de détecter des particules en DDL. Aucun nano-agrégat ne peut se former, et ce certainement en raison de la grande hydrophilie de la procaïne. Le complexe reste trop hydrophile et il n'y a pas de séparation de phase stabilisée par le PEO. Par contre, lorsque l'agent complexant est la dibucaïne ou la tétracaïne, des micelles PIC monodisperses sont formées. Les micelles PIC avec la DC sont plus petites qu'avec la TC ($D_h = 46$ nm pour PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀/DC et

Dh=54 nm pour PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀/TC). Ceci peut être expliqué par la plus faible hydrophobicité de la TC qui conduit à des assemblages moins favorisés entre les tétracaïnes ; la dibucaïne, plus hydrophobe, aura plus tendance que la tétracaïne à s'auto-associer par liaisons hydrophobes et donc à conduire à des nombres d'agrégation plus grands des assemblages une fois complexée par le copolymère et donc neutralisée. Les résultats de Li et coll.[135] semblent aller dans le même sens, ils ont montré que la valeur de la concentration d'agrégation critique (CAC) est plus élevée pour la tétracaïne que pour la dibucaïne. Le Tableau VI-1 montre les valeurs des Dh moyennées en intensité, extraites de la méthode CONTIN.

Lorsque les micelles formées avec les différents copolymères sont comparés, des Dh, très semblables sont obtenus avec le PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀₀ et le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀ (Tableau VI-1): Ceci peut s'expliquer par le fait que la séquence du PAPEO amène à la formation de micelles avec une couronne plus dense et donc une taille hydrodynamique plus petite qu'avec un PEO linéaire de même masse moléculaire. Plus logiquement, les micelles PIC obtenues avec le même type de copolymère PEO-b-PMAA, sont plus petites pour le PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀ que pour le PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ car la séquence PEO est plus petite dans le premier cas.

Tableau VI-1 : Valeurs des Dh (CONTIN, intensité) des micelles PIC avec anesthésique ainsi que leurs indices de polydispersité.

DHBC	DC		TC	
	Dhi (nm)	Pdi	Dhi (nm)	Pdi
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀	39	0,20	43	0,24
PEO ₇₈₀₀ -b-PMAA ₂₀₀₀	46	0,18	54	0,20
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀	49	0,28	56	0,25

En conclusion, il a été montré que les anesthésiques locaux tels que la DC et la PC possédant une charge cationique peuvent conduire à la formation de micelles de la même façon que les polyélectrolytes. En raison de leur capacité à s'auto-associer et à complexer le DHBC des micelles se forment par un mécanisme d'assemblage coopératif PMAA/AL et AL/AL. Ce mécanisme est plus ou moins favorable en fonction de la nature de l'AL, ce qui se traduit par des valeurs de CAC différentes.

VI.2.1.2 Utilisation de micelles PIC formées avec un anesthésique pour structurer la silice

Maintenant qu'il a été montré que les anesthésiques tels que la dibucaïne et la tétracaïne peuvent neutraliser la séquence polyacide (des PEO-b-PMAA et PAPEO-b-PAA) pour former des micelles PIC, elles vont être utilisées comme agents structurants de la silice.

VI.2.1.2.1. Protocole expérimental

Pour effectuer la synthèse des matériaux, le DHBC et l'anesthésique ont d'abord été dissous séparément. Ensuite, la solution d'anesthésique a été ajoutée à celle contenant le DHBC pour avoir un rapport molaire stœchiométrique entre les fonctions carboxylates et les molécules d'anesthésique. Le pH est ensuite descendu à 2 et les précurseurs inorganiques (TEOS) sont ajoutés, la solution est agitée vigoureusement pendant 20 minutes. Le pH est ensuite élevé à 5,5 et la solution est laissée sous agitation douce pendant 24 h. La concentration massique finale en DHBC est alors de 1% dans 10 ml d'eau. Après 24 h d'agitation, une poudre blanche très fine est filtrée sur Büchner et est séchée à 40°C durant 48 h.

Cette manipulation a été effectuée pour les trois DHBC étudiés : PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀, PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀ et le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀ associés à la DC ou à la TC. Les six poudres obtenues ont alors été caractérisées par MET, ATG, AE et en volumétrie à l'azote à 77 K après calcination. Les résultats sont reportés dans la suite de ce chapitre.

VI.2.1.2.2. Analyse par MET et volumétrie à azote

Pour analyser au mieux les échantillons, il convient, dans un premier temps, de combiner la MET des matériaux hybrides (Figure VI-6) à la volumétrie à azote des matériaux calcinés en Figure VI-7.

À la vue des résultats, il est possible de classer les résultats en deux catégories : les matériaux obtenus avec les polymères PEO-b-PMAA sont constitués de petites particules et les matériaux obtenus avec le PAPEO-b-PAA sont des objets beaucoup plus massifs.

Pour la première catégorie, que ce soit avec la dibucaïne ou la tétracaïne, ce sont de petites particules de silice ayant des tailles comprises entre 50 et 300 nm qui sont obtenues. Il est également possible de constater une taille de pores plus grande (3-8 nm) pour le PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ que pour le PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀ (petits mésopores). Les matériaux obtenus avec le plus grand PEO-b-PMAA présentent également plus de microporosité, cela doit être dû à la séquence PEO qui est plus longue et donc plus emprisonnée dans les murs de silice, conduisant à des micropores après calcination.

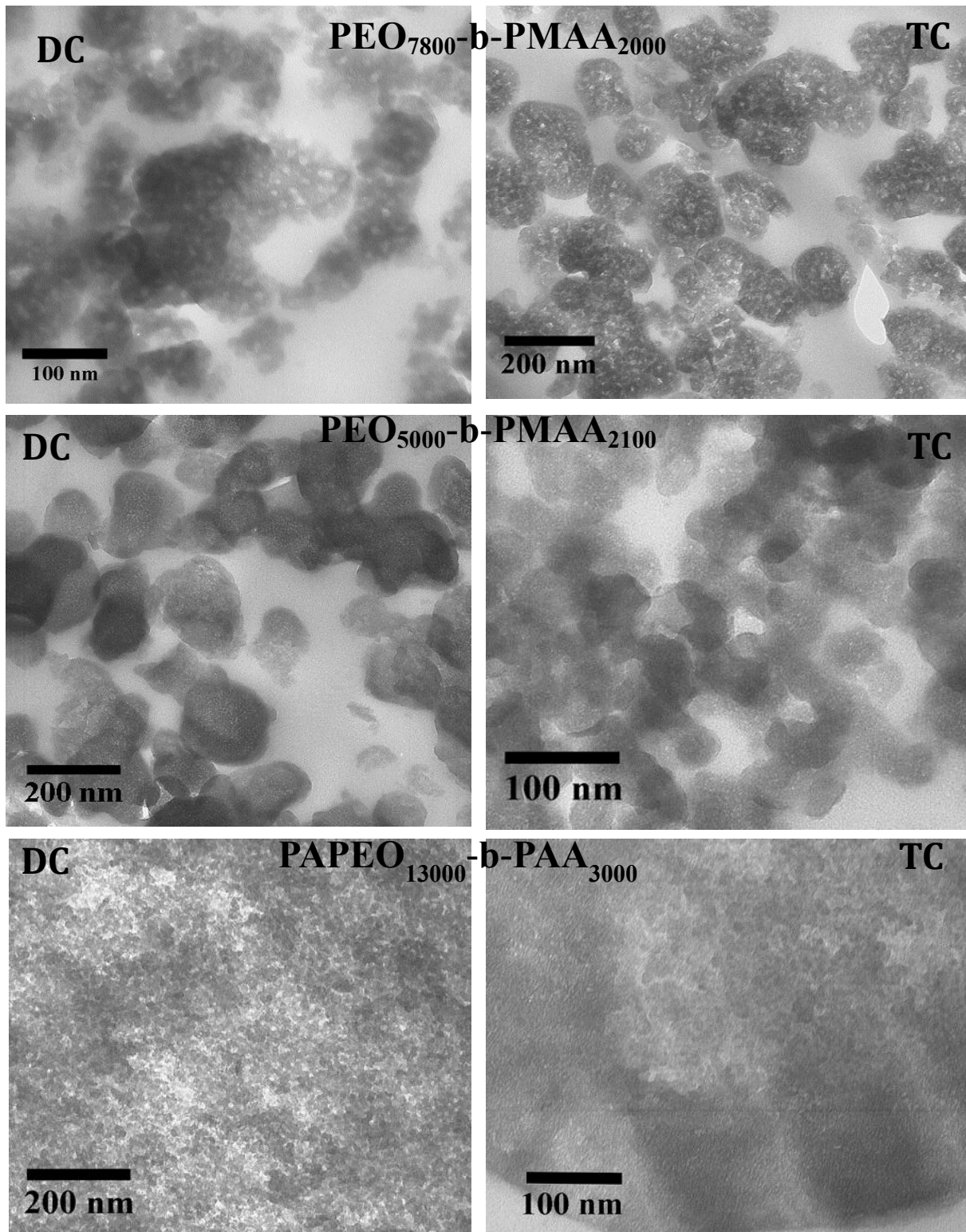


Figure VI-6 : Images MET des coupes des matériaux obtenus avec la DC et la TC qui sont associés aux différents DHBC : $PEO_{7800}\text{-}b\text{-}PMAA_{2000}$, $PEO_{5000}\text{-}b\text{-}PMAA_{2100}$ et le $PAPEO_{13000}\text{-}b\text{-}PAA_{3000}$.

Pour la deuxième catégorie, lorsque le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀ est utilisé, les particules sont de tailles bien plus importantes allant de 1 à 10 μm . Avec la dibucaïne comme agent complexant, le matériau obtenu est non-organisé, de porosité mésoporeuse très polydisperse, avec très peu de microporosité, alors qu'avec la tétracaïne, l'observation de l'image MET, montre l'obtention des particules de type cœur couronne. Il semblerait que la porosité augmente en se déplaçant vers le cœur des particules.

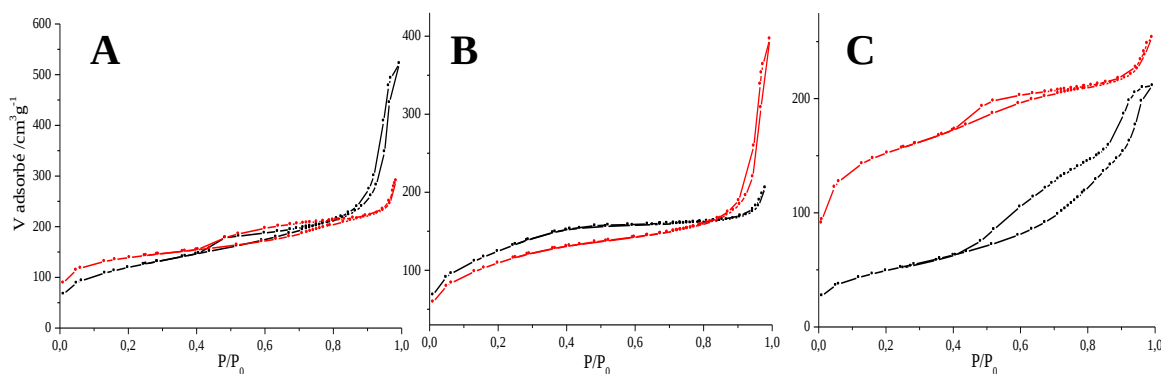


Figure VI-7 : Isothermes d'adsorption/désorption obtenues par volumétrie à azote à 77K pour les systèmes suivants : en rouge=TC et en noir=DC, A) PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀, B) PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀ et C) PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀.

Tableau VI-2 : Résultats obtenus à partir des courbes isothermes de la Figure VI-7.

Agents structurants des matériaux	S_{BET}	V_{micro}	$V_{\text{total}}^{\$}$	$V_{\text{més}}^*$	D_{pore}
	(m^2/g)		(cm^3/g)		(nm)
PEO ₇₈₀₀ -b-PMAA ₂₀₀₀ /DC	438	0.0115	0.1218	0.1103	3-8
PEO ₇₈₀₀ -b-PMAA ₂₀₀₀ /TC	527	0.0378	0.2515	0.2137	3,5-13
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀ /DC	455	0.0005	0.2194	0.2189	2-3,5
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀ /TC	402	0.0004	0.1277	0.1273	2-3,5
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /DC	180	0.0005	0.2542	0.2455	
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /TC	550	0.0299	0.2753	0.2454	5-7

^{\\$}le V_{total} ne tient pas compte du volume interparticulaire

^{*} $V_{\text{més}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$

VI.2.1.2.3. Hypothèse de mécanismes de formation des nanoparticules

Suzuki et coll.[252] obtiennent des nanoparticules de silice mésostructurées en utilisant un système à deux agents structurants. Leur procédé de synthèse n'est pas très éloigné de celui utilisé ici : une solution contenant du CTAB, du Pluronic et du TEOS est laissée à pH=0,5 sous agitation durant 3-24 h (lorsque le temps augmente, la taille des particules diminue). Ils ajoutent ensuite une solution aqueuse d'ammoniaque et un gel blanc apparaît. Le gel est ensuite vieilli à 60°C sous air pendant 24 h. La Figure VI-8 montre une image MET des

nanoparticules obtenues. Elles ont une taille moyenne d'environ 30 nm et elles sont nanostructurées.

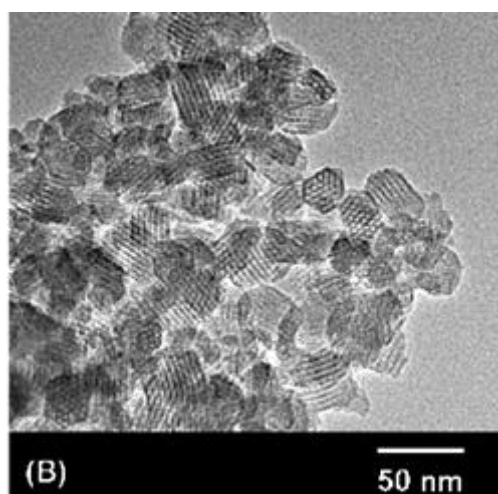


Figure VI-8 : Image MET de nanoparticules extraite directement de la publication de Suzuki et coll[252].

Dans la synthèse des matériaux effectuée dans ce chapitre, la formation des micelles PIC s'effectue alors que la silice est également en cours de formation. Or, la silice se charge négativement au-dessus de pH 2, il peut donc y avoir une compétition entre les silicates et les fonctions carboxylates concernant l'interaction avec les molécules d'anesthésique. Il se peut que la majeure partie des anesthésiques cationiques conduise à la formation de micelles constituées purement d'anesthésiques et que ces micelles interagissent avec la silice en formation pour finalement la nanostructurer. Le copolymère servirait alors, en grande partie à contrôler la croissance de la silice et permettrait de stabiliser des nanoparticules. L'interaction entre les copolymères et la silice se ferait peut-être en partie par liaison H avec les PEO ou par le PAA qui interagirait par l'intermédiaire des molécules d'anesthésiques (Figure VI-9).

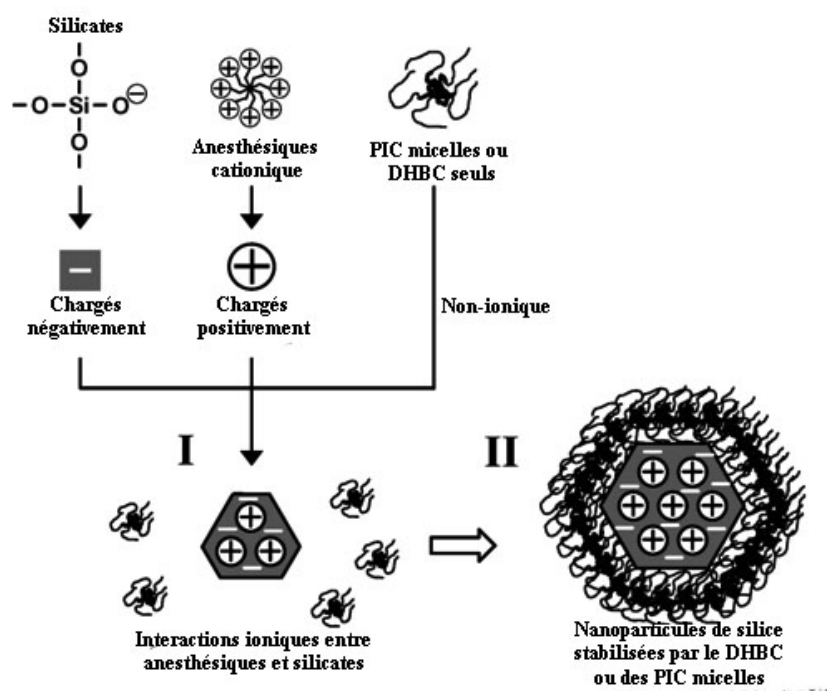


Figure VI-9 : Représentation schématique d'une proposition du rôle des molécules en présence.

VI.2.1.2.4. Analyse des suspensions colloïdales des nanoparticules hybrides de silice contenant l'anesthésique

Comme de petites particules ont été obtenues pour les systèmes avec le PEO-b-PMAA, leur capacité à se disperser dans l'eau a été étudiée. Les poudres hybrides ont été redispersées dans l'eau (0,05% en poids) sous sonification. Les suspensions sont légèrement turbides et présentent une stabilité limitée dans le temps mais suffisante pour être analysées en DDL. Sur la Figure VI-10, sont reportées les distributions de tailles obtenues. Avec l'hybride PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀/DC, la distribution de taille est centrée sur un D_{hi} de 155 nm (P_{di}=0,2). Ce résultat est en bon accord avec les résultats de MET (Figure VI-6). Avec le système PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀/DC, les nanoparticules en suspension ont un D_{hi} moyen de 400 nm (p_{di}=0,149). Cette taille est beaucoup plus grande que le diamètre observé MET, peut-être que les particules en suspension forment des agrégats qu'il est difficile de séparer même par sonication. Il apparaît aussi que le polymère le plus asymétrique possédant la séquence PEO la plus longue serait le plus apte à stabiliser les nanoparticules individuelles, visualisées en MET.

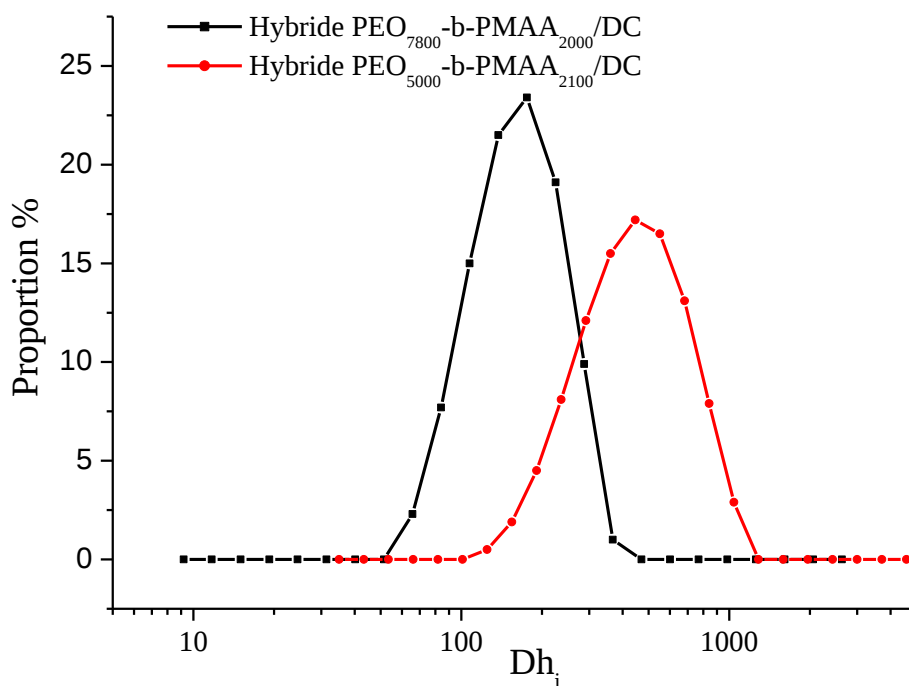


Figure VI-10 : Distributions de taille exprimées en $Dh(\text{intensité})$ pour les particules hybrides dispersées dans l'eau obtenues avec DC/PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ (noir) et DC/PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀ (rouge).

Les nanoparticules obtenues peuvent donc être dispersées en solution aqueuse, ce qui peut être intéressant pour des applications biomédicales. Cependant, la stabilisation colloïdale devra être améliorée pour un développement pharmaceutique.

VI.2.1.2.5. Détermination du taux d'encapsulation : ATG et AE

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur cinq des échantillons. En augmentant la température avec une rampe de 10°C/min, les différentes pertes de masses en fonction de la température sont attribuées aux différents composants des échantillons. Pour chacune des courbes, 4 pertes de masse successives sont observées. Entre 30 et 110°C, c'est la perte de l'eau adsorbée. Ensuite, deux pertes de masses successives sont présentes ; la première entre 110 et 400°C, la suivante entre 400 et 550°C. Cette double décroissance entre 110 et 550°C est attribuée à une perte de masse organique, contenant le DHBC et l'anesthésique. Enfin, la dernière décroissance entre 550 et 800°C est attribuée à une perte d'eau due à la condensation des silanols présents dans le matériau à 550°C. La masse finale obtenue à 800°C correspond à la silice.

Lorsque les DHBC de type PEO-b-PMAA sont utilisés, quel que soit l'anesthésique, les quantités de matière organique sont proches des 40% et les quantités de matière inorganique avoisinent les 50%. Par contre, pour les systèmes avec le PAPEO-b-PAA, les résultats varient en fonction de l'anesthésique. Avec la dibucaïne, on obtient une quantité très importante d'organique (58%). La taille des pores plus grande obtenue dans ce cas est cohérente avec cette quantité plus importante d'organique au sein de la matrice de silice. Alors que, lorsque le

PAPEO-b-PAA est complexé par la TC, une quantité moindre de matière organique (36 %) associée une quantité plus grande de matière inorganique (56%) est obtenue.

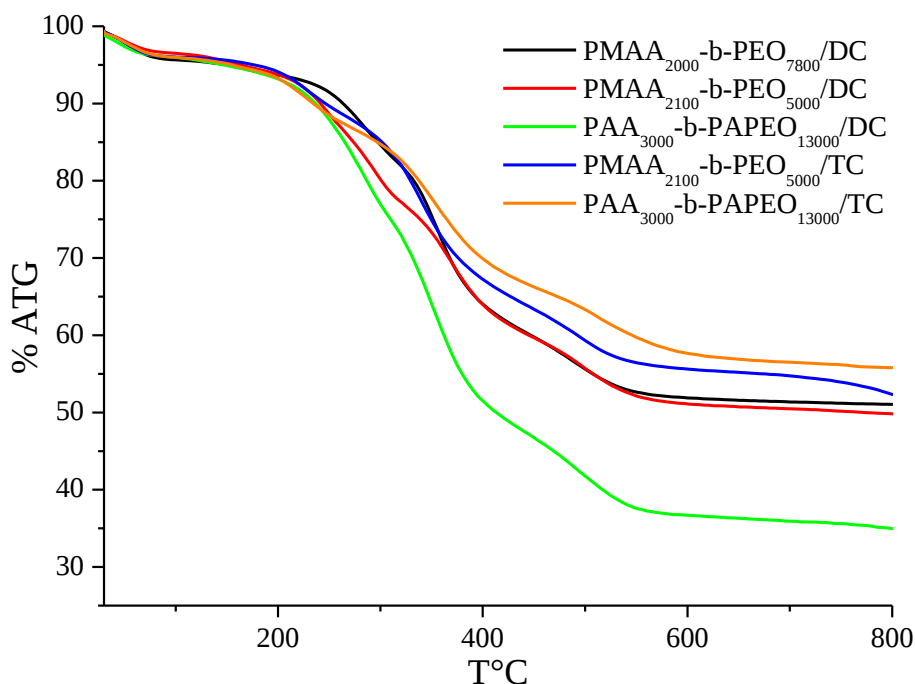


Figure VI-11 : Analyse thermogravimétrique de poudres obtenues avec les micelles PIC d'anesthésiques avec rampe de 10°C/min.

Tableau VI-3 : Pourcentages de perte de masse extraits directement de la Figure VI-11.

Agents structurants des matériaux	ATG (%)			
	30 -110°C	110-550°C	550-800°C	à 800°C
PEO ₇₈₀₀ -b-PMAA ₂₀₀₀ /DC	4,5	43,0	1,6	50,9
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀ /DC	3,6	44,2	2,4	49,8
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀ /TC	4,1	39,5	4,1	52,3
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /DC	4,1	58,2	2,5	35,2
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /TC	4,2	36,1	3,8	55,9

Par analyse élémentaire des échantillons, les pourcentages massiques en carbone et en azote présents dans les échantillons sont obtenus. Il est aussi possible d'extraire séparément les pourcentages massiques en anesthésique et en DHBC dans les différents matériaux (3N/DC et 2N/TC). Par un calcul supplémentaire est déterminé le rapport molaire entre une fonction carboxylate du DHBC et la molécule d'anesthésique (Tableau VI-4).

De façon générale, on observe que le rapport entre les molécules d'anesthésique et les unités carboxylates est supérieur à 1 dans les matériaux. C'est moins évident avec le DHBC PAPEO-b-PAA mais lorsque le PEO-b-PMAA est utilisé, on a 1,5 fonctions carboxylates par

molécule de DC alors qu'on a 2 fonctions carboxylates par molécule TC. Il se pourrait que les deux fonctions aminées de la molécule d'anesthésique participent à la complexation des carboxylates dans le matériau, à moins que l'excès d'anesthésique, par rapport au copolymère, révèle une auto-association des molécules d'anesthésique, éventuellement sous la forme de micelles riches en anesthésiques comme proposé dans la partie VI.2.1.2.3.

Tableau VI-4 : Résultats d'analyses élémentaires combinés à l'ATG pour déterminer AA/AL.

Agents structurants des matériaux	C	N	AL	DHBC	AL	DHBC	AA	AA/AL
	(%m)				(%M)			
PEO ₇₈₀₀ -b-PMAA ₂₀₀₀ /DC	24.70	1.69	13.84	27.42	0.040	0.003	0.064	1.6
PEO ₇₈₀₀ -b-PMAA ₂₀₀₀ /TC	22.65	1.01	9.49	29.47	0.036	0.003	0.069	1.9
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀ /DC	27.18	2.34	19.08	25.23	0.056	0.004	0.085	1.5
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀ /TC	22.58	1.18	11.15	27.27	0.042	0.004	0.092	2.2
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /DC	33.65	2.23	18.26	36.34	0.053	0.002	0.095	1.8
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /TC	21.94	1.29	12.14	23.75	0.046	0.001	0.062	1.4

Après avoir déterminé les pourcentages massiques en anesthésique contenu dans les matériaux et connaissant le pourcentage de SiO₂ à 800°C par ATG, il est alors possible de calculer un taux de chargement de l'anesthésique par gramme de SiO₂. Les taux de chargement en masse de principe actif par gramme de silice obtenus (Tableau VI-5) sont proches de ceux donnés dans la littérature pour d'autres principes actifs encapsulés par imprégnation dans des matériaux siliciques poreux organisés (Tableau VI-6).

Tableau VI-5 : Taux de chargement : % m DC ou TC (AE) divisé par % m SiO₂(ATG).

Agents structurants des matériaux	DC ou TC	SiO ₂	Taux de chargement
	(%m)		%
PEO ₇₈₀₀ -b-PMAA ₂₀₀₀ /DC	13,8	50,9	27
PEO ₇₈₀₀ -b-PMAA ₂₀₀₀ /TC	/	/	/
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀ /DC	19,1	49,8	38
PEO ₅₀₀₀ -b-PMAA ₂₁₀₀ /TC	11,2	52,3	21
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /DC	18,3	35,2	52
PAPEO ₁₃₀₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /TC	12,1	55,9	22

Tableau VI-6 : Résumé de résultats extraits de la revue de Wang et coll. en 2009 [245].

Mesoporous solid	SBET (m ² /g)	Pore diameter (Å)	Drug	Loading (wt%)	Reference
MCM-41	1157	36	Ibuprofen	34	[2]
AlSi-MCM41	1124	43	Diffunisal	8.7	[1]
AlSi-MCM41	1124	43	Naproxen	7.3	[1]
AlSi-MCM41	1124	43	Ibuprofen	6.4	[1]
AlSi-MCM41	1124	43	Ibuprofen Na salt	6.9	[1]
Si-MCM41	1210	27.9	Captopril	32.5	[21]
Si-MCM41-A	1157	25	Ibuprofen	2.9	[24]
Si-MCM41-A	1024	35.9	Aspirin	3.88	[25]
Si-SBA-15	787	61	Gentamicin	20.0	[27]
Si-SBA-15	787	88	Erythromycin	34	[29]
Si-SBA-15-CBT	559	82	Erythromycin	13	[29]
Si-SBA-15-C18ACE	71	54	Erythromycin	15	[29]
Si-SBA-15	602	86	Ibuprofen	14.6	[30]
Si-SBA-15-APTMS-O	571	86	Ibuprofen	16.9	[30]
Si-SBA-15-APTMS-P	473	78	Ibuprofen	20.6	[30]
Si-SBA-15	602	86	Bovine serum albumin	9.9	[30]
Si-SBA-15-APTMS-O	571	86	Bovine serum albumin	28.5	[30]
Si-SBA-15-APTMS-P	473	78	Bovine serum albumin	1.1	[30]
Si-SBA-15	787	49	Amoxicillin	24	[28]
HMS	1152	-	Ibuprofen	35.9	[33]
MCM-41	1210	26.7	Ibuprofen	74.4	[33]
HMS	1244	27.1	Ibuprofen	96.9	[37]
HMS-N-TES	1083	25.2	Ibuprofen	76.8	[37]
HMS-NN-TES	1036	24.6	Ibuprofen	74.2	[37]
HMS-NNN-TES	990	24.7	Ibuprofen	70.9	[37]
Si-MSU	1200	42	Pentapeptide	-	[38]
MCM-41	1200	33	Ibuprofen	41	[31]
SBA-3	1000	26	Ibuprofen	33	[31]
SBA-1	1000	18	Ibuprofen	25	[31]
SBA-16	490	85	ZnNIA	14.3	[32]
SBA-16	490	85	ZnPCB	18.3	[32]
MCM-48	1166	36	Ibuprofen	28.7	[22]
LP-Ia3d	857	57	Ibuprofen	20.1	[22]
MCM-48	1166	36	Erythromycin	28.0	[22]
LP-Ia3d	857	57	Erythromycin	28.0	[22]

En conclusion, des matériaux structurés avec une faible organisation de la porosité à longue distance ont été obtenus sous la forme de nanoparticules, en utilisant des micelles complexes entre un polymère DHBC et des anesthésiques locaux. Les taux de chargements en principes actifs dans le matériau sont encourageants.

VI.2.2 Utilisation des antibiotiques

Il semble difficile de contrôler l'organisation de la porosité en utilisant les caïnes car elles semblent interagir fortement elles-mêmes avec la silice. Nous avons donc utilisé un autre type de principe actif pour essayer d'apporter une meilleure organisation au matériau.

Dans ce travail de thèse, il a été montré précédemment que les meilleures nanostructurations ont été obtenues lorsque l'agent structurant est composé de micelles PIC issues de l'association du PAPEO-b-PAA avec l'oligochitosane (OC) (Chapitre III). Comme le chitosane est un polysaccharide, nous avons choisi d'utiliser des principes actifs issus de cette même famille pour tenter de conserver le même comportement vis-à-vis de la nanostructuration. Nous nous sommes alors tournés vers les aminosides ou aminoglycosides qui constituent une famille d'antibiotiques bien connus actifs sur certains types de bactéries. Notre choix s'est alors porté sur la gentamicine (GM) et la kanamycine (KM) (Figure VI-12).

Ces deux antibiotiques (AB) sont produits par des bactéries de la famille des actinomycètes. La première est dérivée des actinomycètes du genre *Micromonospora* et prend le suffixe –*micine* alors que la seconde est dérivée des *Streptomyces* et prend le suffixe –*mycine*.

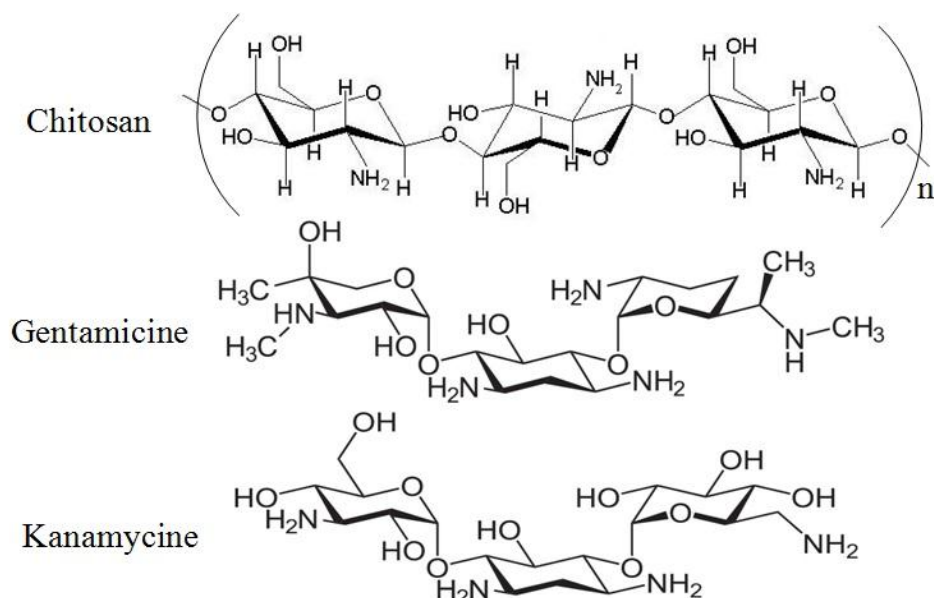


Figure VI-12 : Structures moléculaires de la gentamicine, de la kanamycine et du chitosane pour comparaison.

Brièvement, le mode d'action de ces antibiotiques est le suivant :

Ces antibiotiques se lient à la sous-unité 30S des ribosomes des bactéries et interfèrent avec la traduction des ARN messagers en protéines (Figure VI-13). Cette fixation ne bloque pas la traduction, mais induit des erreurs dans le décodage des codons effectués par le ribosome. C'est l'accumulation des erreurs dans les protéines synthétisées qui est responsable de la létalité induite par les aminosides, avec l'accumulation de protéines aberrantes.

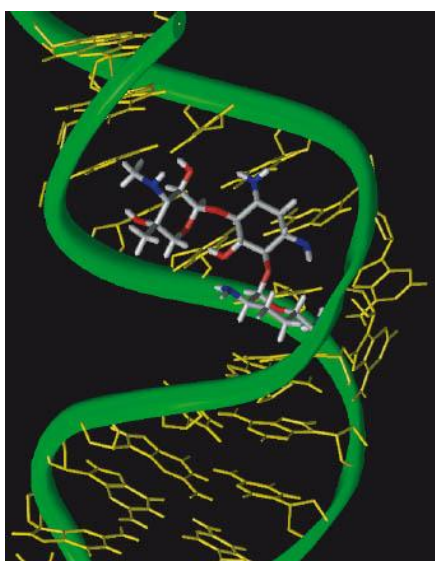


Figure VI-13 : Aminoglycoside fixé au site de décodage du ribosome bactérien

Ces molécules qui ont des structures proche de l'OC s'avèrent donc intéressantes pour des applications pharmaceutiques. Notre approche consiste donc, comme nous l'avons effectué précédemment, au point VI.2 avec les anesthésiques, à utiliser comme agent structurant des micelles PIC résultant de la complexation entre les antibiotiques et un DHBC.

VI.2.2.1 Protocole expérimental

Pour effectuer les synthèses des nanomatériaux avec les antibiotiques comme agents complexants du PAPEO-b-PAA, nous avons repris le protocole du chapitre III mais en substituant l'OC par l'antibiotique (GM ou KM).

Le DHBC utilisé est le PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀, dont la synthèse est décrite au chapitre II qui produit des mésostructures silicique de type hexagonales 2D lorsqu'il est complexé par l'OC. La gentamicine et la kanamycine sont achetées chez Sigma Adrich sous la forme de sels de sulfate. Ainsi, la KM possédant 4 fonctions amine requiert donc 4 équivalents d'acide sulfurique (KM : C₁₈H₃₆N₄O₁₁·4H₂SO₄ M = 876,5 g/mol) et la GM qui en a 5 requiert 5 équivalents d'acides sulfuriques (GM : C₂₁H₄₃N₅O₇·5H₂SO₄, M = 967,6 g/mol).

Pour rappel, le DHBC et l'antibiotique (AB) sont d'abord dissous séparément. Ensuite, la solution d'AB est ajoutée à celle contenant le DHBC pour avoir un rapport molaire stœchiométrique entre les fonctions carboxylates et les fonctions amines de l'AB. Le pH est ensuite descendu à 2 et les précurseurs inorganiques (TEOS) sont ajoutés, la solution est agitée vigoureusement pendant 20 minutes. Le pH est ensuite élevé à 5,5 et la solution est laissée sous agitation douce pendant 24 h. La concentration massique finale en DHBC est alors de 1% dans 10 ml d'eau. Après 24 h d'agitation, une poudre blanche très fine est filtrée sur Büchner et est séchée à 40°C durant 48 h. Les quantités utilisées et les données nécessaires à ces synthèses sont reprises dans le Tableau VI-7.

Tableau VI-7 : Quantités et conditions utilisées pour effectuer une nanostructuration de silice avec le PAPEO-b-PAA/KM ou GM.

DHBC	KM/GM (g)	TEOS	H ₂ O	Conditions		
				pH	T(°C)	Temps (h)
0,100	0,046/0,040	0,313	10	5,5	30	24

VI.2.2.2 Analyse texturale des matériaux

Une fois récupéré, les matériaux sont calcinés à 500°C pour être analysés en MET (Figure VI-14) et en volumétrie à l'azote (Figure VI-15).

Que ce soit avec la kanamycine ou la gentamicine, les matériaux obtenus sont des matériaux massifs, poreux d'une organisation de type vermiculaire. Ils ressemblent donc aux matériaux organisés du chapitre III avec le PAPEO-b-PAA/OC.

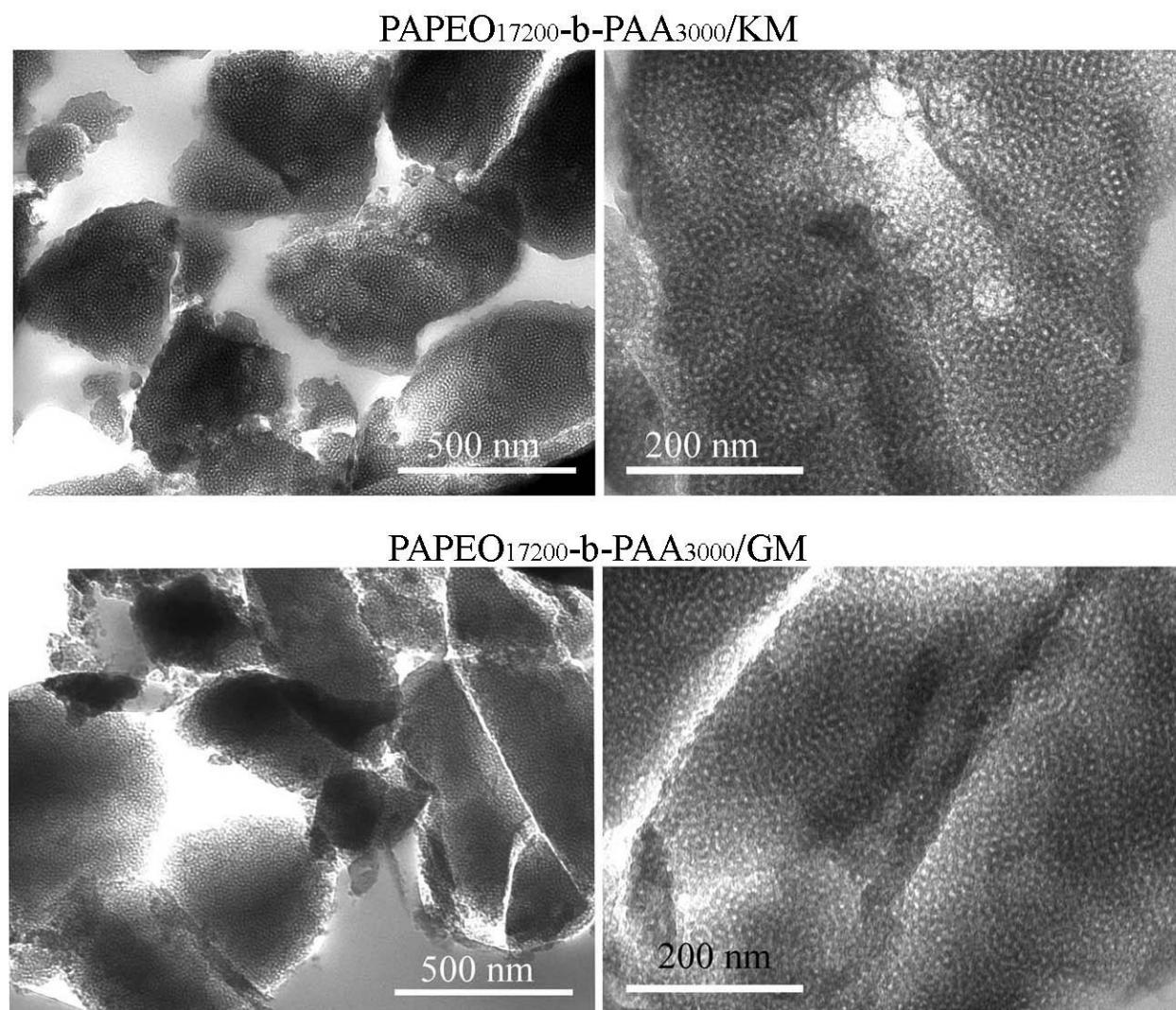


Figure VI-14 : Images de MET obtenues pour des matériaux calcinés issus de synthèses avec les agents structurants composés du PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/GM ou KM, dans un rapport AA/N=1, à pH=5,5 et à 30°C.

Les isothermes d'adsorption/désorption sont de type IV avec la présence d'une microporosité, qui est plus importante pour l'échantillon utilisant la KM que pour celui utilisant la GM. L'hystérésis est de type H2 mettant en évidence des pores de type « bouteille », (ouverture plus petite du pore) avec une désorption catastrophique. Le volume mésoporeux mesuré de 0,173 cm³/g pour l'échantillon avec la KM est plus important que celui mesuré pour la GM de 0,130 cm³/g. La taille des pores pour chacun des échantillons est donc calculée selon la branche d'adsorption. Ainsi, une taille de 6,5 nm est obtenue pour la KM et une taille de 5,2 nm pour la GM. Les études micellaires de ces systèmes n'ont pas été effectuées, mais il semblerait que le cœur des micelles PAA/KM soit plus grand que le cœur PAA/GM. La présence des micropores et la plus faible taille des pores de l'échantillon obtenu avec la GM entraînent une surface spécifique de 428 m²/g plus importante que celle de l'échantillon avec la KM 297 m²/g. Les valeurs données sont reprises dans le Tableau VI-8.

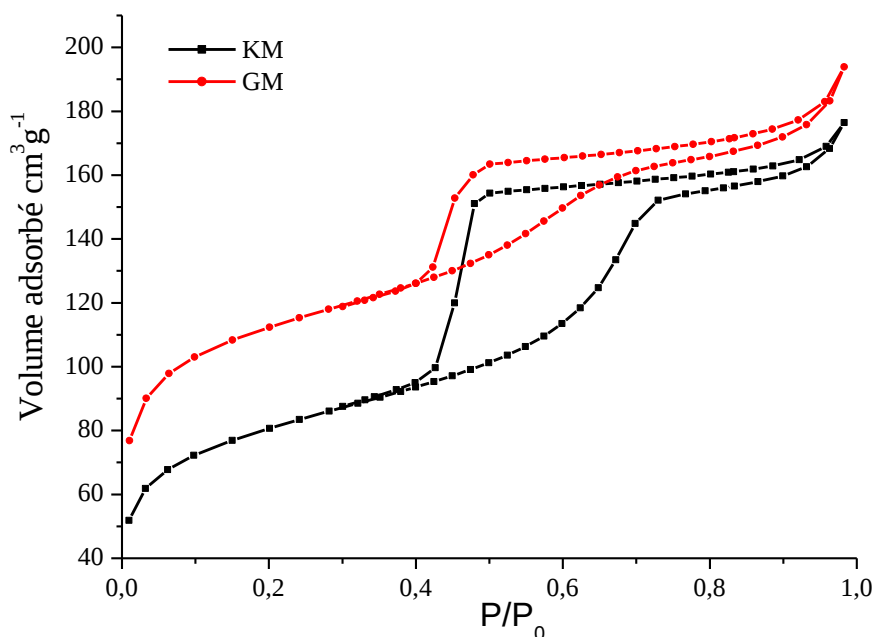


Figure VI-15 : Courbes isothermes d'adsorption/désorption pour des matériaux calcinés issus de synthèses avec les agents structurants composés du PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/GM ou KM, dans un rapport AA/N=1, à pH=5,5 et à 30°C.

Tableau VI-8 : Résultats obtenus à partir des courbes isothermes de la Figure VI-15.

Agents structurants des matériaux	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro}	V_{total}	$V_{\text{mésos}}$	D_{pore} (nm)
PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /KM	297	0,047	0,220	0,173	6,5
PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /GM	418	0,091	0,222	0,130	5,2

VI.2.2.3 Compositions chimiques des matériaux

Les analyses thermogravimétriques et élémentaires des matériaux hybrides obtenus en utilisant des antibiotiques permettent de connaître les pourcentages massiques de chacun des constituants du matériau hybride. Il a également été possible d'en déduire le nombre de fonctions AA par antibiotique (AA/AB). Connaissant les quantités introduites et la masse finale de la poudre, des différents rendements ont aussi pu être calculés (Tableau VI-9).

L'analyse élémentaire du matériau hybride obtenu avec le PAPEO-b-PAA/GM montre 4,0 fonctions AA par molécule de GM et pour le matériau hybride obtenu avec la KM, 4,8 AA par molécule de KM. Comme la GM possède 4 fonctions amines et la KM 5 fonctions amines, nous retrouvons dans le matériau final un rapport $R=AA/N$ très proche de 1. Le matériau contient donc bien le copolymère et la polyamine dans des proportions propices à la formation de micelles complexes structurantes. À l'inverse des chaînes qui interagissent avec les silicates, ici, les antibiotiques semblent interagir plus favorablement avec les séquences

PAA qu'avec les silicates. Comme le montre les images MET (Figure VI-14), dans ces conditions de $R=1$, les micelles PIC peuvent jouer leurs rôles d'agents structurants.

Après avoir déterminé les pourcentages massiques en antibiotique contenu dans les matériaux et connaissant le pourcentage de SiO_2 à 800°C par ATG, il est alors possible de calculer un taux de chargement de l'antibiotique par gramme de SiO_2 . Les taux de chargement en principe actif par gramme de silice obtenus (Tableau VI-9) sont de 11% et 18% pour la GM et la KM respectivement. Ils sont un peu inférieurs aux 20 % de la littérature obtenus lors d'une imprégnation d'un SBA-15 calciné dans une solution aqueuse de gentamicine [253].

Tableau VI-9 : Compositions des matériaux hybrides issus de synthèses avec les agents structurants composés du PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/GM ou KM, dans un rapport AA/N=1, à pH=5,5 et à 30°C .

Agents structurants des matériaux	%massique				AA/AB	Taux de charg (%)
	MO	SiO ₂	DHBC	AB		
PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /KM	45	49	36	9	4,0	18
PAPEO ₁₇₂₀₀ -b-PAA ₃₀₀₀ /GM	42	52	36	6	4,8	11

En conclusion, les micelles complexes à bases de gentamicine et de kanamycine ont permis de structurer la silice, de façon très similaire aux micelles à base d'oligochitosane. Des optimisations de ces synthèses sont nécessaires pour améliorer le taux de chargements mais ces premiers résultats, préliminaires, sont très prometteurs.

VI.3 Encapsulation d'un anesthésique dans un matériau fonctionnel

Dans cette seconde partie du chapitre, l'approche est différente, il s'agit d'encapsuler un médicament dans un matériau mésoporeux préalablement préparé avec des micelles de polymères DHBC fonctionnelles biocompatibles.

Pour rappel, au chapitre III, des matériaux très organisés ont été obtenus avec succès en utilisant l'agent structurant sensible au pH PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC (après calcination : $S_{\text{BET}}=435 \text{ m}^2/\text{g}$ et $D_{\text{pore}} = 7,5 \text{ nm}$). Comme cela a été montré, la porosité du matériau a pu être libérée par des lavages en conditions douces, dans l'eau (après lavage $S_{\text{BET}}=105 \text{ m}^2/\text{g}$ et distribution de taille de pore très étroites centrées sur $D_{\text{pore}} = 13 \text{ nm}$). Par lavage, 100% de l'agent complexant OC nécessaire à la formation des micelles a pu être extrait, ainsi qu'un maximum de 54 % du PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀. Les copolymères restant dans le matériau ont certainement les séquences PAPEO emprisonnées dans les murs siliciques. Cette élimination incomplète du copolymère DHBC conduit à l'obtention d'un matériau fonctionnel, le

copolymère restant (40 %) présente une séquence PAA, sensible au pH totalement libre dans les pores puisque toutes les chaînes complexantes ont pu être extraites. Ce matériau fonctionnalisé avec des chaînes de PAA dans les pores (Figure VI-16) devrait donc pouvoir jouer un véritable rôle d'éponge, vis-à-vis de toutes molécules ayant une affinité forte pour des fonctions carboxylates.

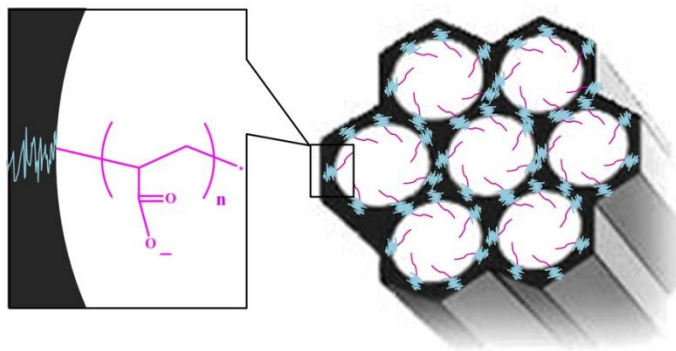


Figure VI-16 : Mésopores de silice fonctionnalisée avec des fonctions carboxylates.

Ce matériau fonctionnalisé est utilisé ici, pour complexer un anesthésique cationique. C'est avec la procaine que les tests d'encapsulation ont été effectués. Le caractère hydrophile fort de cet anesthésique ne permettait pas la formation de micelles PIC structurantes mais cette hydrophilie devrait, dans ce cas présent, être un avantage pour pénétrer plus facilement au sein de notre matériau fonctionnel. Le matériau silicique fonctionnel utilisé est issu d'un lavage *in-situ* à pH=8, NaCl 1 M sous agitation durant 24 h à température ambiante (composé B2 du tableau de Ch.III.2.2). Après lavage, il contient encore des polymères PAPEO-b-PAA au sein de la porosité, il en reste 24 % en masse par rapport au matériau total soit 0,5 mmol d'AA par gramme de matériau ou 2,9 AA/nm².

Pour effectuer l'imprégnation et la complexation du matériau par la procaine, 100 mg de poudre finement divisée sont mis en suspension dans 7,5 ml d'eau désionisée. La poudre de procaine chlorhydrate (40,8 mg) est ajoutée ensuite en excès par rapport aux fonctions carboxylates de la séquence PAA ([PC]=3x[AA]). Une fois que la procaine est dissoute, le pH est ajusté et maintenu à 6. Ainsi, les conditions sont favorables pour encapsuler la procaine, car elle sera chargée positivement et le PAA au sein des pores sera chargé négativement. Après 24 h d'agitation, la poudre est récupérée par filtration sur filtre Büchner et séchée pendant 48 h à 40°C avant d'être analysée.

Sur la Figure VI-17, lors de la comparaison de l'analyse ATG du matériau après encapsulation (courbe verte) à celle du matériau issu du lavage (courbe rouge) : il est possible de constater une perte de matière organique plus importante pour le matériau après encapsulation (36%) que pour le matériau fonctionnel de départ (24%). En suivant le calcul ci-dessous il est possible de connaître la quantité de procaine encapsulée :

$$\frac{m_{copo}}{m_{copo} + m_{SiO_2} + m_{H_2O}} = 0,24 \quad \text{et} \quad \frac{m_{copo} + m_{PC}}{m_{copo} + m_{PC} + m_{SiO_2} + m_{H_2O}} = 0,36$$

$$\Leftrightarrow (m \text{ Copo} + m \text{ PC}) / (m \text{ PC} + m \text{ Copo} / 0,24) = 0,36$$

$$\Leftrightarrow (0,24(m \text{ Copo} + m \text{ PC})) / (0,24 m \text{ PC} + m \text{ Copo}) = 0,36$$

$$\Leftrightarrow 0,24 m \text{ copo} + 0,24 m \text{ PC} = 0,36 (0,24 m \text{ PC} + m \text{ copo})$$

$$\Leftrightarrow 0,24 m \text{ PC} - 0,36 \times 0,24 m \text{ PC} = (0,36 - 0,24) m \text{ copo}$$

$$\Leftrightarrow 0,154 m \text{ PC} = 0,12 m \text{ copo}$$

$$\Leftrightarrow m \text{ PC} / m \text{ copo} = 0,779$$

Pour les 100 mg de poudre, comme la masse de copo est de 24 mg, et la m PC est de 18,7 mg. Or, pour neutraliser les fonctions carboxylates de façon stœchiométrique, il faudrait 11,8 mg de PC. Toutes les fonctions carboxylates de PAA ont donc été complexées, l'excédent de procaïne étant peut-être adsorbé sur la silice au sein des pores ou à la surface extérieure des particules.

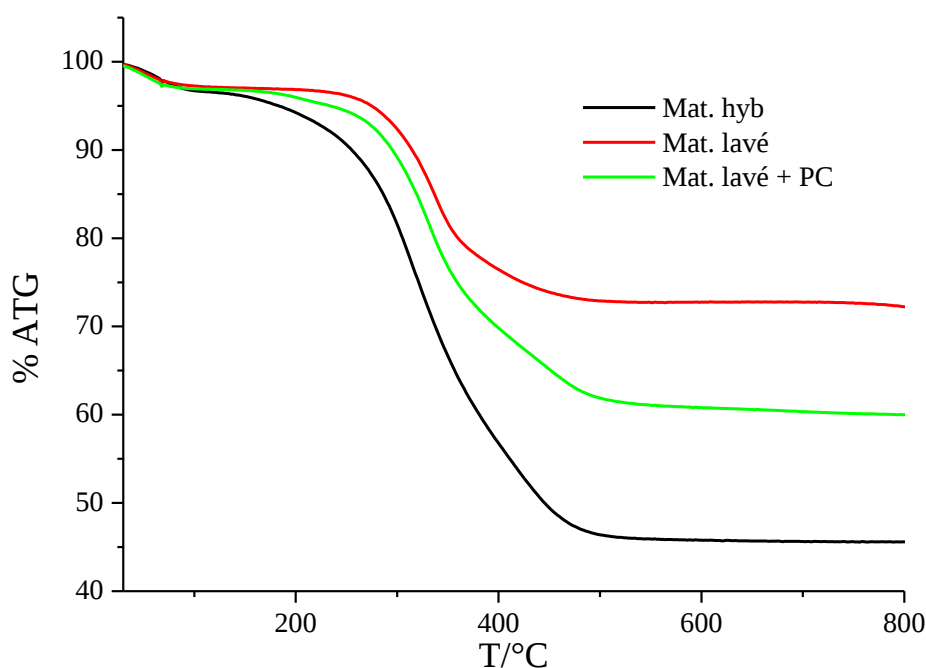


Figure VI-17 : Superposition des analyses ATG des matériaux contenant la procaïne et des matériaux hybrides fonctionnels avant et après le lavage.

Un taux de chargement de 310 mg de PC par gramme de silice est déterminé, en divisant le pourcentage massique de procaïne (18,7%) par le pourcentage massique de silice (60%). Ce chargement de 31% est très similaire à ceux obtenus dans la première partie de ce chapitre, par la méthode de structuration directe à l'aide des micelles bio-fonctionnelles.

VI.4 Conclusion

La première approche décrite dans ce chapitre consistait à utiliser comme agent structurant des micelles PIC résultant de la complexation entre un principe actif et un DHBC. Nous avons étudié deux types de principes actifs : les anesthésiques locaux et des antibiotiques. Les premiers ont été étudiés en solution aqueuse et utilisé pour nanostructurer la silice. Les seconds ont été utilisés directement en nanostructuration de la silice, sans une étude détaillée du processus de micellisation.

Pour les anesthésiques locaux, comme la dibucaïne, la formation de micelles PIC a été mise en évidence en complexant le PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀ chargé négativement. Pour ce système, la gamme de pH sur laquelle les micelles sont formées est comprise entre 3,5 à 6,5. L'étude a été étendue en utilisant deux autres anesthésiques, la TC et la PC ainsi que deux autres DHBC, le PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀ et le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀. Il a été montré que la complexation des DHBC avec la TC et la DC peut amener à la formation de micelles PIC, par contre la PC, trop hydrophile, ne conduit pas à la formation de micelles PIC. Li et coll. observaient déjà le même phénomène.

Ces micelles PIC ont été utilisées pour nanostructurer la silice. Dans le cas des polymères PEO-b-PMAA, de petites particules poreuses sont obtenues tandis qu'avec le PAPEO-b-PAA, un matériau massif avec une porosité non organisée est obtenue. Il semblerait que, comme au chapitre IV et V, une compétition des fonctions anioniques (silicates/carboxylates) pour les fonctions cationiques (anesthésiques) existe ici aussi. Une hypothèse qui pourrait expliquer la formation des petites particules poreuses a été émise, elle repose sur la nanostructuration de la silice par des micelles d'anesthésiques et la stabilisation des nanoparticules par les copolymères. Ces particules, bien qu'ayant des porosités non organisées, présentent des taux de chargement très raisonnables allant de 21% pour les hybrides obtenus avec PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀/TC à 51% avec le système PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/DC.

Ces premiers résultats sont intéressants car, pour la délivrance de médicaments, les nanoparticules peuvent présenter un grand intérêt. Ces vecteurs nanoparticulaires peuvent pénétrer efficacement ou passer à travers la membrane cellulaire, pour y réaliser une libération contrôlée. Bien que beaucoup de nanoparticules inorganiques aient été produites, peu de travaux ont été réalisés en synthèse des particules nanométriques de silice mésoporeuse fonctionnelle [252,254,255]. La combinaison des caractéristiques structurales et des propriétés chimiques de nanoparticules présentées ici devrait pouvoir conduire à des applications fascinantes des nanoparticules pour la biotechnologie et dans le domaine biomédical. Des efforts supplémentaires devraient être faits pour améliorer les propriétés de ces matériaux et mieux comprendre leurs mécanismes de formation.

Obtenir des nanoparticules poreuses est très intéressant pour les applications pharmaceutiques. Mais l'organisation de la porosité avec ces systèmes décrits précédemment est difficile à contrôler. Pour essayer de former des matériaux mieux structurés en utilisant un principe actif comme agent complexant du DHBC, nous avons dans un second temps utilisé des antibiotiques aminés tels que la gentamicine (GM) et la kanamycine (KM) qui ont des structures moléculaires proches de celles de l'oligochitosane. Comme il a été montré au chapitre III, l'OC amène à la formation de matériaux mésoporeux hautement organisés. En suivant le même procédé de synthèse en deux étapes que celui du chapitre III, notre idée s'est avérée constructive, car des matériaux mésostructurés bien organisés ont été obtenus lorsque l'agent complexant du PAPEO-b-PAA est soit la KM, soit la GM. Le rapport AA/N = 1 dans les matériaux hybrides montre que la GM et la KM se comportent comme l'OC, et conduisent à des micelles PIC qui jouent leurs rôles d'agents structurants. De cette façon, des taux de chargement de 18 et 11 % respectivement pour la KM et la GM sont obtenus. Ce ne sont que des résultats préliminaires, mais en nous basant sur les résultats de lavage obtenus précédemment, il semble possible que la totalité des molécules antibiotiques puisse être libérée dans les mêmes conditions de lavage que celle utilisées pour l'oligochitosane.

La deuxième approche décrite dans ce chapitre a permis d'encapsuler un principe actif cationique hydrosoluble dans un matériau mésoporeux préalablement préparé avec des polymères DHBC fonctionnels complexants. L'encapsulation a été décrite dans le cas de l'anesthésique procaine, molécule cationique très hydrophile qui a été complexée dans les pores fonctionnalisés par des chaînes polyacrylates, d'un matériau mésoporeux. Ces matériaux à mésoporosité organisée hautement fonctionnels sont donc très prometteurs. En effet, ces matériaux hybrides fonctionnels jouant le véritable rôle d'éponge complexante pourraient être utilisés pour complexer différents types d'espèces chargées positivement. Ainsi différentes applications en séparation, en catalyse, en tant que capteurs, pourraient être envisagées.

Discussion et conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif de poursuivre les travaux récents du laboratoire de Montpellier sur la structuration de silices amorphes en utilisant des micelles complexes électrostatiques de DHBC sensibles au pH comme agents de structuration. Le but initial de cette thèse était donc d'optimiser les premiers travaux réalisés au laboratoire, d'étudier la versatilité des systèmes, mais aussi de mieux comprendre les interactions mises en jeu lors de la synthèse des nanomatériaux hybrides.

Pour réaliser ce travail, il était nécessaire de débiter par une étude bibliographique (**Chapitre I**) sur la synthèse des matériaux siliciques nanostructurés par des agents organiques classiques (amphiphiles), mais également sur les différents processus de micellisation des DHBC, processus réversibles qui permettent de rendre l'une des séquences du copolymère DHBC insoluble. Cette étude était importante pour bien maîtriser les phénomènes mis en jeu dans le développement de ce projet. Nous nous sommes donc basés sur les connaissances acquises ces dernières années au laboratoire sur le comportement des DHBC en solution aqueuse (Thèse universitaire de Nicolas Sanson, 2002-2005) mais aussi et surtout sur les premiers travaux réalisés qui concernaient l'utilisation des DHBC comme le PEO-b-PAA ou le PEO-b-PMAA pour nanostructurer la silice (Thèse universitaire de Julien Reboul, 2005-2008).

Pour obtenir les DHBC nécessaires au développement de ce projet de thèse, la première année de ce travail a été effectuée au Centre d'Études et de Recherche sur les Macromolécules (CERM) à l'Université de Liège en Belgique. C'est sur la base des connaissances acquises par ce laboratoire que nous avons synthétisé et caractérisé les différents DHBC sensibles au pH (**Chapitre II**) qui ont été utilisés dans cette thèse. Des polymères DHBC variés ont été préparés : la séquence polyélectrolyte est soit cationique, soit anionique alors que la nature et l'architecture de la séquence neutre ont été variés.

C'est ainsi que des DHBC neutre-cationique comme le PEO-b-P2VP et le PEO-b-PDMAEMA ont été préparés. Le premier a été synthétisé par ajout d'un macroanion $\text{P2VP}^- \text{Li}^+$ obtenu par polymérisation anionique vivante à un PEO coiffé d'une fonction époxyde terminale. Le second est issu d'une polymérisation radicalaire par transfert d'atome ou ATRP du DMAEMA à partir d'un macro-amorceur PEO.

Un DHBC neutre-anionique PAPEO-b-PAA (proche du PEO-b-PAA déjà bien connu pour nanostructurer la silice) dont la séquence neutre présente une architecture peigne a été obtenu par polymérisation successive de l'AA et de l'APEO par addition fragmentation

réversible de transfert de chaîne (RAFT). Enfin, pour étudier l'influence de la nature de la séquence neutre à base de PEO, un PVOH-b-PAA a été préparé, il est issu d'une hydrolyse totale d'un PVAc-b-PAA obtenu par polymérisation radicalaire (CMRP) successive du VAc et de l'AN.

Cette première étude a permis de préparer à façon des séries de polymères de nature différente et d'architecture variée et contrôlée, ayant des longueurs de séquences variables. Les synthèses ont donc été réalisées à dessein dans le but d'étudier l'influence des paramètres visés sur le processus de nanostructuration de la silice.

Les deux autres années de thèse pendant lesquelles nous avons étudié les différents DHBC pour mésostructurer la silice se sont déroulées au laboratoire des matériaux avancés pour la catalyse et la santé (MACS) de l'Institut Charles Gerhardt (ICG) à Montpellier.

Le **chapitre III** se divise en 3 parties : Dans un premier temps, nous avons utilisé le DHBC PAPEO-b-PAA, car il est très similaire au PEO-b-PAA déjà utilisé par le laboratoire, mais, ici, la séquence neutre à base de PEO est d'architecture peigne et non linéaire. L'utilisation du PAPEO-b-PAA a donc fait l'objet d'une étude approfondie et cela nous a permis d'étudier l'influence de l'architecture de la séquence neutre sur les processus de nanostructuration et de confirmer et compléter les résultats déjà obtenus avec le PEO-b-PAA.

Avant de considérer les micelles de ce DHBC comme agents structurants, nous avons effectué une étude sur la formation des micelles en solution aqueuse sans ajout de précurseur inorganique. Cette étude nous a permis de déterminer les conditions d'existence des micelles et leurs caractéristiques.

La séquence PAA de ce copolymère est un polyacide faible et son degré d'ionisation dépend du pH de la solution. Dans cette étude, celle-ci est insolubilisée par complexation avec une polybase faible, un oligochitosane (OC), dont le degré d'ionisation varie aussi en fonction du pH de la solution. Dans la gamme de pH située au-dessus du pKa de la séquence PAA et en dessous du pKa de la polyamine, les deux entités sont sous forme majoritairement ionique. Un processus de complexation coopératif entre ces deux polyions conduit à la formation de complexes électrostatiques insolubles. Ce processus entraîne la formation de colloïdes stables en solution en raison de la stabilisation du complexe par les chaînes neutres à base de PEO. L'existence de la gamme de pH de formation des micelles a été vérifiée par diffusion dynamique de la lumière (DDL). Si le pH est ajusté en dehors de cette gamme de formation, les micelles se dissocient. Une morphologie sphérique a été mise en évidence par des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) et une structure de type cœur/couronne a été mise en évidence en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Le

cœur est constitué des complexes insolubles denses en polymère et la couronne comprend les chaînes PAPEO gonflées par le solvant, mais qui a été caractérisée comme étant plus dense que la couronne d'un PEO linéaire. Cette couronne hydrophile stabilise de façon stérique les particules en solution.

La préparation de silice mésostructurée a ensuite été réalisée à l'aide des micelles complexes électrostatiques PAPEO-b-PAA/OC par un procédé en deux étapes. Les polymères sont mis en solution en présence du précurseur inorganique (le TEOS), la première étape consiste à induire l'hydrolyse du TEOS en ajustant le pH à 2, pH pour lequel les réactions d'hydrolyse sont beaucoup plus rapides que les réactions de condensation. Une fois la totalité du TEOS introduit hydrolysé, le pH est ajusté lors d'une deuxième étape à une valeur pour laquelle les réactions de condensation ioniques sont rapides et celles d'hydrolyse plus lentes. Il est également important que cette valeur de pH se situe dans la gamme de pH de formation des micelles. Pour le PAPEO-b-PAA/OC le pH a été fixé à 5,5.

L'emploi du PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC mène à la formation d'une mésostructure hybride présentant une organisation en phases hexagonales en 2D. La dimension des micelles structurantes mesurée en MET est de 9 nm avec une épaisseur des murs de 6 nm. On montre ici que ces micelles originales, non plus issues d'interactions hydrophobes mais résultant de la complexation électrostatique de polyions, sont capables de mésostructurer la silice.

Ensuite différentes méthodes d'élimination de la matière organique ont été présentées : Premièrement, la calcination à haute température (550°C) a montré que la structure du matériau était conservée et n'était pas affectée par le traitement thermique. Cependant, une rétraction du réseau a lieu, due à une augmentation de la condensation plus importante des silanols encore présents à la surface des pores. La taille des pores (mesurée en MET) n'est plus que de 6 nm avec une épaisseur des murs de 7,7 nm. Ce phénomène de diminution de la taille des pores après calcination avait également été observé avec le PEO-b-PAA/OC. Des matériaux à mésoporosité ordonnée sont ainsi obtenus avec succès avec les micelles PIC.

Deuxièmement, le lavage du matériau dans l'eau en jouant sur le pH, la force ionique et la température a été effectué pour dissocier et libérer les polymères. On a utilisé ici les propriétés des complexes électrostatiques et mis à profit leur sensibilité aux paramètres environnementaux en milieu aqueux pour obtenir des matériaux poreux en conditions douces. Les différents tests ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus pour un pH 8, au-delà de la gamme de pH d'existence des micelles. Nous avons aussi vu que l'addition de sel favorise fortement l'extraction, ainsi qu'une augmentation de la température, mais il faut être prudent, car à pH 8 en présence de sel, à 100°C l'organisation du matériau silicique peut être affectée. Les lavages les plus efficaces ont ainsi été réalisés à pH = 8 et en présence de NaCl 1M. Les analyses quantitatives ont révélé que plus de 80% de la matière organique pouvait être extraite des mésostructures organisées en phases hexagonales en deux dimensions. Nous

avons aussi pu déterminer que la totalité des chaînes de polyamine est extraite alors que seulement 66 % des copolymères présents sont éliminés. Les polymères restant dans le matériau ont certainement les séquences neutres emprisonnées dans les murs. Enfin, précisons que la mésostructure des matériaux lavés n'est pas affectée par le lavage. En perspective, il conviendrait d'optimiser cette étape d'élimination douce des polymères pour mieux contrôler le relargage des polymères DHBC.

Malgré une élimination incomplète des polymères, cette étude représente un des résultats importants de cette thèse, car les polymères restant dans les pores sont composés de chaînes à fonction carboxylates accessibles. Nous avons alors à notre disposition des matériaux hybrides fonctionnels qui pourraient être utilisés pour complexer d'autres types d'espèces chargées positivement. Ainsi, différentes applications en séparation, en catalyse, en tant que capteurs, et dans le domaine biomédical, pourraient être envisagées.

Toujours dans le chapitre III, on s'est également intéressé à l'influence de la taille des séquences des DHBC, sur les propriétés des matériaux mésostructurés. Plusieurs copolymères avec des tailles des séquences PAA et PAPEO différentes ont donc été utilisés.

Lorsque le rapport AA/EO augmente, c'est-à-dire lorsque le volume hydrophobe augmente par rapport au volume hydrophile, les mésostructures passent par des organisations différentes. Ainsi, on a observé : une organisation hexagonale pour PAPEO₁₇₂₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC (AA/EO=0,15), vermiculaire pour le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/OC (AA/EO=0,20), lamellaire pour le PAPEO₈₈₀₀-b-PAA₅₀₀₀/OC (AA/EO=0,48) et aucune organisation lorsque le volume hydrophobe devient trop important comme avec PAPEO₃₇₀₀-b-PAA₈₄₀₀/OC (AA/EO=1,95). Le rapport des volumes "partie hydrophile (PAPEO)/partie hydrophobe (PAA/OC)" (V_H/V_L) de chaque copolymère utilisé a permis de rendre compte de la formation des différentes mésophases hybrides. Plus ce rapport (V_H/V_L) est élevé, plus les micelles présentent un rapport surface/volume élevé et donc plus les mésophases ont des courbures importantes. De plus, pour un même type de mésostructure (ex, hexagonal 2D), les dimensions de la porosité ont pu être contrôlées par la taille des séquences.

Une autre réalisation importante de ce travail est d'avoir montré que les micelles complexes PAPEO-b-PAA/OC peuvent acquérir des morphologies autres que sphériques (cylindriques, lamellaires). Ces morphologies, qui avaient déjà pu être observées avec les micelles de PEO-b-PAA/OC en présence de silice dans la thèse précédente, n'ont encore jamais été observées dans le cas de micelles complexes en solution. Elles n'ont été mises en évidence qu'en présence d'entités siliciques, au sein des mésophases hybrides organisées à longue distance. Il serait intéressant d'étudier le comportement lyotrope de ces micelles complexes électrostatiques en solution aqueuse.

En faisant varier le paramètre temps lors de nos synthèses, nous avons constaté qu'il n'est pas nécessaire d'attendre 24 h, après l'élévation du pH pour obtenir un matériau mésostructuré,

à pH 5,5. Il a été montré qu'en 1 h, le matériau obtenu présente la même organisation ordonnée, et le même degré de condensation de la silice qu'après 24 h de synthèse. La synthèse du matériau est donc très rapide comparée aux synthèses classiques en milieu acide avec les copolymères amphiphiles de type Pluronic, où plusieurs heures voire jours sont nécessaires pour obtenir des matériaux organisés.

Par ailleurs, une simple élévation de la température de synthèse a permis de doubler la taille des pores de 7 nm à 30°C à 14 à 100°C. Ainsi, avec l'agent structurant PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀/OC, lorsque la température augmente, le PAPEO devient insoluble et il y a augmentation du volume de la micelle structurante, ce qui contribue à augmenter la taille du pore. Cependant, à 130°C, la séquence en couronne des micelles PIC devient complètement insoluble, le matériau obtenu ne présente alors que peu d'organisation, car la couronne composée de PEO n'interagit plus suffisamment avec la silice.

On conclura ici que cette approche, qui repose sur l'utilisation de micelles PIC en tant qu'agents structurants, permet la préparation de matériaux mésoporeux ordonnés dans des conditions douces, avec des temps de synthèse très courts, à température ambiante, et dans l'eau.

Dans la suite, la versatilité de cette stratégie de synthèse a été évaluée ; l'utilisation de séquences polyelectrolytes et neutres de nature différentes a été testée au niveau de l'étape de micellisation des DHBC et au niveau du processus de structuration de la silice.

Au **chapitre IV**, nous avons fait varier la nature de l'agent complexant polyamine associé au DHBC PAPEO-b-PAA pour la synthèse des nanomatériaux. Nous avons utilisé la poly(lysine) PLL, la poly(allylamine) PALA, la poly(2-vinylpyridine) P2VP et les poly(éthylène imine) (PEI) branchée et linéaire pour complexer le PAPEO-b-PAA. Ces polyamines diffèrent de par leur structure, leur pKa, leur densité en fonctions amines.

Nous avons, dans un premier temps, effectué une étude physicochimique approfondie des mélanges entre le PAPEO₁₆₃₀₀-b-PAA₃₅₀₀ et les différentes polyamines. Nous avons démontré que la zone de pH dans laquelle les micelles se forment est fixée par les pKa des polyelectrolytes qui entrent en interaction. Ainsi, la borne inférieure est fixée par le polyacide et la borne supérieure par la polybase. Cette gamme de pH peut s'étaler sur 7 unités comme dans le cas du mélange PAPEO-b-PAA/PLL.

Nous avons montré que le pH permet de contrôler la dissociation des micelles, mais il s'est avéré également qu'une augmentation de la force ionique pouvait contribuer à dissocier les micelles PIC dans des concentrations variables allant de 0,4 M en NaCl pour les micelles PIC avec la PEI(b) à 0,8 M avec la PLL en passant par 0,6 M avec l'OC ; dans le cas des

micelles formées avec la PALA, la PEI(l) et la P2VP, il n'a pas été possible de dissocier les micelles à des concentrations en NaCl inférieures à 0,8M.

Par SAXS en solution, nous avons montré que les micelles PIC avec les mélanges PAPEO-b-PAA/polyamine ont toutes une morphologie de type cœur/couronne avec une couronne relativement dense à cause des polymères en configuration peigne.

Nous avons aussi recueilli des informations sur la microviscosité des cœurs des différentes micelles PIC PAPEO-b-PAA/polyamine en y encapsulant une sonde de fluorescence cationique. La sonde utilisée est l'Auramine O, cationique, elle a pu être complexée par les charges négatives du polyélectrolyte de PAA (de la même façon que l'est la polyamine) pour se retrouver au cœur des différentes micelles PIC. Les résultats de spectroscopie de fluorescence ont confirmé que la sonde était bien encapsulée, mais surtout que son environnement direct était contraint, et très visqueux. Les mesures d'intensité de fluorescence, les temps de vie et les mesures d'anisotropie convergent vers la conclusion que des cœurs sont très denses en polymère, et que la viscosité locale y est élevée. De plus, il apparaît que les propriétés des cœurs diffèrent légèrement d'une amine à l'autre, la raison étant certainement due aux différentes façons selon lesquelles les chaînes polymères s'organisent, dues aux différences de tailles, de conformations et structures des polyélectrolytes constituant les cœurs.

Ensuite, nous avons étudié les complexes formés entre un homopolymère de PAA et les différentes polyamines, cela dans le but de disposer de « modèles macroscopiques » qui auraient des propriétés très proches de celles des cœurs des micelles et dont certaines de leurs caractéristiques seraient plus faciles à étudier sous la forme de précipité macroscopique. Nous nous sommes ici efforcés de déterminer les quantités d'eau dans les complexes polyélectrolytes et les compositions en polymère, et le but était de comparer les complexes en fonction de la nature de la polyamine.

Après un séchage lent et contrôlé des complexes, des taux d'hydratation d'environ 50% sont obtenus. D'autres part, les compositions en polymères ont été déterminées pour ces complexes de polyions. Les résultats suggèrent que les mécanismes d'assemblages sont coopératifs et efficaces pour les mélanges des PAA avec les PEI, la PALA et la P2VP (comme le montre les rapports proches de 1 entre fonctions anioniques et fonctions cationiques) alors que pour la PLL et l'OC, les assemblages semblent en faveur d'association moins coopérative et moins optimisée (rapports entre fonctions éloignés de 1). Le cas particulier de l'OC et de la PLL peut s'expliquer par les masses moléculaires par fonction amine les plus élevées pour ces deux polyamines, ce qui donne des densités en fonctions amines beaucoup plus faibles que les densités de fonctions acrylates des polyanions complexés.

En conclusion de cette étude physicochimique, on retiendra que toutes les polyamines étudiées ici permettent de former des micelles complexes électrostatiques bien définies, de structure cœur-couronne, sur une gamme de pH qui dépend du pKa de la polyamine. Les micelles à base d'oligochitosane ou de PLL se distinguent des autres de par les propriétés suivantes : les micelles obtenues ont les tailles hydrodynamiques, les tailles de leurs cœurs et les nombres d'agrégation les plus élevés, elles se dissocient à des forces ioniques plus basses, les complexes qu'elles forment avec un homopolyelectrolyte PAA ont les taux d'hydratation les plus élevés et sont les plus éloignés de la stoechiométrie en fonctions amines par rapport aux fonctions acrylates. Des assemblages plus denses, plus stables, avec une coopérativité plus favorable semblent se former dans le cas de la PEI linéaire ou de la PALA par exemple.

Lorsque les micelles PIC PAPEO-b-PAA/polyamine doivent jouer leur rôle d'agents structurants de la silice, on observe des comportements très différents selon la polyamine. Les matériaux présentent des mésostructures bien organisées avec l'OC, un peu moins organisées avec la PLL mais avec les autres polyamines comme la PALA, les PEI (b) et (l), la P2VP, un ensemble de petites particules non poreuses est obtenu. À pH 5,5, nous avons démontré qu'une compétition pour la polyamine a lieu entre les silicates et les chaînes polyacrylates PAA. Si les interactions entre la polyamine et le PAA sont favorisées par rapport aux interactions entre la polyamine et la silice, des matériaux hautement organisés et mésostructurés par les micelles complexes sont obtenus comme c'est le cas pour l'OC. Par contre, si la polyamine a plus d'affinité pour la silice (PEI(b), PEI(l), PALA et P2VP) que pour le PAA, il se forme de petites particules de silice faiblement poreuses qui sont stabilisées par les polyamines. Le cas du mélange PAPEO-b-PAA/PLL semble être intermédiaire, car de petites particules mésoporeuses sont bien organisées. L'utilisation des micelles PIC pour nanostructurer la silice n'est donc pas aussi modulable qu'on aurait pu le penser, car dès que des espèces polycationiques sont présentes, à pH 5,5, celles-ci peuvent interagir avec la silice ; le matériau hybride obtenu par précipitation est donc le résultat des interactions coexistantes et en compétition entre les différents polyélectrolytes et les espèces silicates en cours de condensation pendant l'élévation du pH. Ajoutons enfin que les polyamines qui formaient les complexes, avec les polyacrylates, les plus denses, les plus stables et les plus proches de la stoechiométrie de fonctions, sont les mêmes qui montrent une affinité la plus forte pour les espèces condensées silicates, et que en cas de compétition d'interaction entre les deux (PAA ou silicates), ce sont les espèces silicatées qui l'emportent, au dépens des polyacrylates.

Après avoir fait varier la nature de l'agent complexant polyamine, nous avons fait varier la nature des DHBC (**Chapitre V**) et nous avons utilisé les autres DHBC dont la synthèse a été discutée au chapitre II. Le but était de montrer le potentiel de chaque type de DHBC lorsqu'il est utilisé comme agent structurant de matériaux et de mettre en évidence les

différents phénomènes mis en jeu dans le processus de structuration de la silice avec les micelles PIC. Dans cette étude, la nature de la séquence polyelectrolyte du DHBC a été variée (tout comme au chapitre précédent), mais aussi la nature de la séquence neutre.

Avant de réaliser des tests de nanostructuration, nous avons commencé par étudier la formation des micelles en solution aqueuse sans ajout de précurseur inorganique avec le DHBC de type neutre-cationique PEO-b-PMAEMA. Ce DHBC cationique a été complexé par le PVS, polyacide fort. Chargé sur toute la gamme de pH, le PVS est un agent complexant qui permet aux micelles PEO-b-PDMAEMA/PVS d'être formées dès pH=1, et ce sur une large gamme de pH. Nous avons montré que ces micelles se dissocient à un pH supérieur à 7,5, mais aussi lorsque la concentration en NaCl devient supérieure à 0,6 M.

Avec les micelles PIC PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀/PVS, nous avons réalisé les premiers tests de nanostructuration en exploitant le milieu acide dans le but de diminuer les interactions entre les espèces cationiques et les silicates. À pH=2, le matériau obtenu après calcination est très poreux avec un volume poreux de 0,6 cm³/g mais il ne présente aucune organisation à l'échelle mésoscopique. Les rendements sont très élevés avec 78% pour le DHBC, 93% pour le PVS et 93% pour le silicium, ce qui montre que les polymères sont bien introduits dans le matériau et sont responsables de la porosité après calcination. À pH=2, un rapport de 0,8 (N/S) entre les fonctions amine et sulfonate montre un léger défaut de fonctions cationiques dans le matériau final, ce qui suggère qu'il est possible de moduler les interactions entre les silicates et les espèces polycationiques, en jouant sur le pH.

Les tests suivants de structuration de la silice ont été effectués à pH 5, puisque les structures obtenues à pH acide n'étaient pas satisfaisantes. Pour déterminer les conditions optimales de structuration, nous avons fait varier le rapport molaire EO/Si en gardant les autres paramètres constants. Et nous avons aussi fait varier le rapport entre les fonctions DMAEMA/VS ou N/S en gardant EO/Si constant. Dans les deux cas, la concentration molaire en DHBC est gardée constante. Ces micelles PIC n'étant pas influencées par le pH, nous avons finalement suivi le protocole du chapitre III en induisant la condensation des silanols par une augmentation du pH jusqu'à pH 5. Cependant, même si les micelles PIC ne sont pas influencées par le pH lorsqu'elles sont seules en solution aqueuse, en présence de silice, les micelles de départ deviennent sensibles aux espèces silicates en présence (Chapitre IV). L'équilibre est en effet perturbé par la compétition qu'il peut y avoir entre les espèces silicates et sulfonates pour les espèces cationiques de la polyamine PDMAEMA. Ces conclusions découlent des résultats obtenus qui montrent que dans tous les matériaux synthétisés à pH=5, le rapport N/S est supérieur à 1, alors qu'à pH=2, N/S=0,8. De plus, les rendements en PDMAEMA sont très élevés quelles que soient les synthèses, pouvant atteindre 99%. Lorsque le rapport EO/Si diminue, c'est-à-dire lorsque la quantité d'espèces siliciques augmente, on passe de la formation de petites particules avec une mésoporosité mal organisée à des

matériaux massifs plus structurés intégrant les polymères sous la forme de micelles structurantes.

Aussi, plus le milieu de synthèse est riche en polymères par rapport aux espèces siliciques et plus le matériau obtenu est sous la forme de nanoparticules. Le taux élevé de polymères cationiques obtenu dans ces matériaux nanoparticulaires montre que ces polymères aminés régulent la surface des particules, ce qui induit en contrepartie une baisse de la qualité de la mésostructuration en raison du désengagement des copolymères cationiques dans la formation des micelles. Ainsi, une diminution de la concentration en polyamine par rapport aux polyions sulfonates semble favoriser la mésostructuration par les micelles de polyions.

Le copolymère PEO₅₀₀₀-b-PDMAEMA₁₇₀₀ de type neutre cationique, peut donc jouer un double rôle dans la synthèse des matériaux siliciques. Une partie gère la croissance des particules de silice en interagissant avec les espèces silicates et l'autre partie qui est complexée par des PVS joue le rôle d'agent structurant en apportant une mésostructuration au matériau final.

Nous avons également essayé d'utiliser le PEO-b-P2VP pour nanostructurer la silice. Ce copolymère qui est double hydrophile lorsque la P2VP est chargée devient amphiphile lorsque la P2VP n'est plus chargée. Pour ce système, il n'est pas nécessaire d'ajouter un agent complexant pour induire la formation de micelles, une augmentation du pH à une valeur supérieur au pKa 5 de la P2VP peut induire une micellisation. Nous avons ici un système monocomposant sensible au pH. Mais, jusqu'à présent, nous n'avons pas réussi à utiliser le système PEO-b-P2VP pour jouer le rôle d'agent structurant, car la P2VP interagit trop fortement avec la silice.

Dans une étude exploratrice, nous avons également utilisé des micelles à couronne mixte résultant de l'association de deux copolymères séquencés doublement hydrophiles de type neutre-ionique de charges opposées pour diriger la condensation de la silice. Parmi les copolymères que nous avons synthétisés au chapitre II, nous avons choisi le PEO-b-P2MVP et le PVOH-b-PAA. Selon la littérature, ces micelles pourraient être soit de type Janus soit de type « patché ».

Pour la première fois, nous avons combiné ici un DHBC de type neutre-anionique avec un autre DHBC de type neutre-cationique, dont les séquences neutres diffèrent de par leur nature, pour nanostructurer la silice. Même si la fraction de copolymère PVOH-b-PAA final dans le matériau est faible, il semble que les micelles à couronne mixte PVOH/PEO peuvent permettre une mésostructuration de la silice, comme le montrent les particules de mésostructure lamellaire bien définie qui ont été obtenues. Le copolymère cationique en excès dans le matériau final (AA/N=0,2) ne joue pas le seul rôle d'agent structurant, il permet aussi de contrôler la croissance des particules siliciques en contrôlant la surface spécifique externe.

Il s'agit ici d'un unique test de structuration avec des micelles à couronne mixte, mais ce premier résultat semble prometteur.

D'un point de vue des applications, dans le **chapitre VI** nous avons exploité le potentiel des DHBC pour complexer des principes actifs chargés hydrosolubles, et pour préparer de façon directe des matériaux hybrides mésostructurés à l'aide de micelles « bio-fonctionnelles » pour des applications biomédicales.

La première approche décrite dans ce chapitre consistait à utiliser comme agent structurant des micelles PIC résultant de la complexation entre un principe actif et un DHBC. Nous avons étudié deux types de principes actifs : des anesthésiques locaux et des antibiotiques. Les premiers ont été étudiés en solution aqueuse et utilisés pour nanostructurer la silice. Les seconds ont été utilisés directement en nanostructuration de la silice, sans une étude détaillée du processus de micellisation.

Pour les anesthésiques locaux, comme la dibucaïne, la formation de micelles PIC a été mise en évidence en complexant le PEO₇₈₀₀-b-PMAA₂₀₀₀. Pour ce système, la gamme de pH sur laquelle les micelles sont formées est comprise entre 3,5 à 6,5. L'étude a été étendue en utilisant deux autres anesthésiques, la tétracaïne et la procaïne, ainsi que deux autres DHBC, le PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀ et le PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀. Il a été montré que la complexation des DHBC avec la TC et la DC peut amener à la formation de micelles PIC, par contre la PC, trop hydrophile, ne conduit pas à la formation de micelles PIC.

Ces micelles PIC ont été utilisées pour nanostructurer la silice. Dans le cas des polymères PEO-b-PMAA, de petites particules poreuses sont obtenues tandis qu'avec le PAPEO-b-PAA, un matériau massif avec une porosité non organisée est obtenue. Il semblerait que, comme au chapitre IV et V, une compétition des fonctions anioniques (silicates/carboxylates) pour les fonctions cationiques (anesthésiques) existe ici aussi. Une hypothèse qui pourrait expliquer la formation des petites particules poreuses a été émise, elle repose sur la nanostructuration de la silice par des micelles d'anesthésiques et la stabilisation des nanoparticules par les copolymères. Ces particules, bien qu'ayant des porosités non ordonnées, présentent des taux de chargement très encourageants allant de 21% pour les hybrides obtenus avec PEO₅₀₀₀-b-PMAA₂₁₀₀/TC à 51% avec le système PAPEO₁₃₀₀₀-b-PAA₃₀₀₀/DC.

Ces premiers résultats sont intéressants car, pour la délivrance de médicaments, les nanoparticules peuvent présenter un grand intérêt. Ces vecteurs nanoparticulaires peuvent pénétrer efficacement ou passer à travers la membrane cellulaire, pour y réaliser une libération contrôlée. Bien que beaucoup de nanoparticules inorganiques aient été produites, peu de travaux ont été réalisés en synthèse des particules nanométriques de silice mésoporeuse fonctionnelle [252,254,255]. La combinaison des caractéristiques structurales et des propriétés chimiques de nanoparticules présentées ici devrait pouvoir conduire à des

applications fascinantes des nanoparticules pour la biotechnologie et plus largement dans le domaine biomédical. Des efforts supplémentaires devraient être faits pour améliorer les propriétés de ces matériaux et mieux comprendre leurs mécanismes de formation.

Obtenir des nanoparticules poreuses est très intéressant pour les applications pharmaceutiques. Mais l'organisation de la porosité avec ces systèmes décrits précédemment est difficile à contrôler. Pour essayer de former des matériaux mieux structurés en utilisant un principe actif comme agent complexant du DHBC, nous avons, dans un second temps, utilisé des antibiotiques aminés tels que la gentamicine (GM) et la kanamycine (KM) qui ont des structures moléculaires proches de celles de l'oligochitosane. Comme il a été montré au chapitre III, l'OC amène à la formation de matériaux mésoporeux hautement organisés. En suivant le même procédé de synthèse en deux étapes que celui du chapitre III, notre idée s'est avérée constructive, car des matériaux mésostructurés bien organisés ont été obtenus lorsque l'agent complexant du PAPEO-b-PAA est soit la KM, soit la GM. Le rapport AA/N = 1 dans les matériaux hybrides montre que la GM et la KM se comportent comme l'OC, et conduisent à des micelles PIC qui jouent complètement leurs rôles d'agents structurants. De cette façon, des taux de chargement de 18 et 11 % respectivement pour la KM et la GM sont obtenus. Ce ne sont que des résultats préliminaires, mais en nous basant sur les résultats de lavage obtenus précédemment, il semble possible que la totalité des molécules antibiotiques puisse être libérée dans les mêmes conditions de lavage que celles utilisées pour l'oligochitosane.

La deuxième approche décrite dans ce chapitre a permis d'encapsuler un principe actif cationique hydrosoluble dans un matériau mésoporeux préalablement préparé avec des polymères DHBC fonctionnels complexants. L'encapsulation a été décrite dans le cas de l'anesthésique procaine, molécule cationique très hydrophile qui a été complexée dans les pores fonctionnalisés par des chaînes polyacrylates, d'un matériau mésoporeux. Ces matériaux à mésoporosité organisée hautement fonctionnels sont donc très prometteurs. En effet, ces matériaux hybrides fonctionnels jouant le véritable rôle d'éponge complexante pourraient être utilisés pour complexer différents types d'espèces chargées positivement. Ainsi différentes applications en séparation, en catalyse, en tant que capteurs, pourraient être envisagées.

En conclusion, les micelles complexes électrostatiques de polyions (PIC) permettent de structurer la silice et de conduire à des mésophases hybrides organisées à longue distance. Nous avons montré que la nature des deux polyions de charges opposées a une grande influence sur le processus de structuration de la silice. Des polyélectrolytes cationiques dont l'interaction avec des espèces condensées silicates est très favorable auront tendance à gêner le processus de mésostructuration par les micelles complexes suite à leur désengagement des

micelles. Par contre, si leur concentration est modulée, ils permettront à la fois de mésostructurer la silice et de contrôler la croissance de nanoparticules de silice.

De façon analogue à des polyélectrolytes cationiques organiques, des principes actifs hydrosolubles cationiques ont été utilisés ; certains présentent un faible caractère amphiphile (anesthésiques) alors que les autres (antibiotiques) sont complètement solubles dans l'eau. Dans les deux cas, des matériaux mésostructurés à l'aide de micelles complexes entre principes actifs et DHBC ont été obtenus, ce qui ouvre tout un champ d'études dans ce domaine.

Enfin, la dissociation des micelles complexes électrostatiques par une variation de pH et de force ionique a permis de préparer des matériaux mésoporeux dont la porosité est très ordonnée et la distribution de tailles des pores très étroites. L'agent de micellisation polyaminé peut-être éliminé totalement en conditions douces alors que le polymère DHBC est relargué de façon partielle. Un contrôle de l'élimination de ce copolymère pourra conduire à l'obtention de matériaux mésoporeux fonctionnels d'un grand intérêt pour de nombreuses applications. Ajoutons que les méthodes de synthèse décrites ici présentent l'avantage d'être respectueuses de l'environnement, de n'utiliser que des molécules et macromolécules solubles en milieu aqueux, de n'utiliser comme seul solvant l'eau, dans des conditions douces de pH, de température, de pression. Enfin, l'utilisation de micelles fonctionnelles ouvre des voies intéressantes qui relèvent de l'intensification des procédés puisqu'elles représentent des économies d'étapes, et d'atomes pour la préparation de matériaux mésoporeux fonctionnalisés.

ANNEXES

Caractérisation des polymères

Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)

La RMN du proton en phase liquide est une technique indispensable pour la détermination structurale des composés organiques.

Dans cette étude, elle a été utilisée pour déterminer la structure des produits obtenus à chaque étape mais surtout pour déterminer le nombre d'unités monomères dans les polymères synthétisés. Les spectres sont réalisés dans un solvant deutéré à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker AM qui travaille à une fréquence de 400 ou 250 MHz. Le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du solvant utilisé

Préparation des échantillons :

Les polymères à analyser sont dissous dans le solvant deutérié approprié à température ambiante et à une concentration d'environ 30 mg/ml.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonctions de leur volume hydrodynamique.

Dans ce travail, la chromatographie d'exclusion stérique est réalisée dans du DMF contenant du LiBr (0,25M) à 55°C, en utilisant un chromatographe en phase liquide Waters muni d'un réfractomètre différentiel. L'appareil est équipé d'une série de colonnes linéaires (HR1, 100-5000; HR2, 200-20000; HR4, 5000-600000). Ces colonnes sont étalonnées à l'aide d'échantillons standards de polystyrène dont l'indice de polymolécularité est inférieur à 1,05.

Préparation des échantillons :

Les polymères à analyser sont dissous dans le diméthylformamide (DMF) à température ambiante et à une concentration d'environ 20 mg/g

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La FTIR a été utilisée dans ce travail pour vérifier la présence de fonctions chimiques sur les produits de réaction et confirmer ainsi leur formation. L'apparition ou la disparition de

bandes de vibration sont le résultat de la formation de liaison ou la disparition de groupements fonctionnels.

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX équipé d'un système ATR PiKE technologies GladiATR.

Préparation des échantillons :

Les spectres FTIR ont été réalisés à partir de composés dispersés dans une pastille de KBr.

Caractérisation des micelles

Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)

L'appareil utilisé au laboratoire pour les expériences de diffusion de la lumière est un AutoSizer 4800 de marque MALVERN. La source de lumière est un laser, d'une puissance de 50 mW opérant à 532 nm (dans le vert). L'unité de détection est fixé sur un bras en rotation autour du porte-échantillon grâce à un goniomètre permettant de faire varier l'angle de diffusion de 25° à 145°. Le porte-échantillon est constitué d'une cuve contenant de l'eau dans laquelle est immergée la cellule. L'ensemble cuve et cellule est thermostaté à 25°C. Le tout est relié, par une interface informatique, à un corrélateur analysant les signaux provenant du détecteur. L'eau de la cuve est filtrée, en circuit fermée, sur un filtre d'une porosité de 0,2 µm avant utilisation. Les fonctions de corrélation ont été traitées soit par la méthode CONTIN soit par la méthode des Cumulants.

Préparation des échantillons :

1 ml de solution est placé dans une cuve spéciale en verre (Kimble Chase, 10x75 mm). Avant d'être analysés, les échantillons sont filtrés à l'aide de filtres (0,22-0,45 ou 0,80 µm).

Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Dans le cadre de nos expériences de diffusion aux petits angles nous avons utilisé le montage de DXPA « Nanostar » du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux conçu par la firme Bruker. Il comporte un tube à anode de cuivre fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 35 mA. Une optique constituée de deux miroirs de Göbels sélectionne la raie K_{α} ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) du cuivre. Le faisceau est collimaté par trois trous, les « Pinholes ». Un détecteur à fils « HiStar » de Bruker de dimensions 22 x 22 cm est placé à la distance D de l'échantillon et permet d'acquérir un spectre bidimensionnel qui est ensuite intégré. On obtient ainsi l'intensité diffusée $I(q)$ en unités arbitraires en fonction du vecteur de diffusion q . La gamme de vecteurs de diffusion disponible s'étend de 0,0096 à 0,2 $\text{\AA}^{-1}$.

Préparation des échantillons :

Les suspensions (environ 0,5 ml) ou les matériaux finement broyés (environ 15 mg) sont placés dans des capillaires de verre borosilicate d'environ 1,5 mm de diamètre (de marque GLAS). Les capillaires sont ensuite scellés au chalumeau.

Pour les liquides, afin d'éliminer les termes de diffusion autres que celui de l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer plusieurs mesures de références pour chaque configuration :

- Mesure avec une cellule vide.
- Mesure avec une cellule remplie d'eau (H₂O).
- Mesure de transmission de chaque échantillon.

Spectroscopie UV-visible et fluorescence

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectromètre UVIKON XL avec des cellules de quartz (Hellma) de 10 mm de trajet optique.

Les spectres d'émission de fluorescence stationnaire et les mesures de temps de vie ont été réalisés sur un fluorimètre en multi-fréquence de phase (K2-001, ISS, Champaign, USA) à géométrie à angle droit.

Pour les spectres de fluorescence stationnaire, la longueur d'onde d'excitation a été fixée à 430 nm et l'émission a été enregistrée de 460 à 600 nm (acquisition par pas de 1 nm, la largeur de bande est de 8 nm et les fentes de 1 mm). Un filtre passe haut 3-70 (Kopp Glass, Pittsburgh, USA) a été ajouté pour éliminer les problèmes de diffusion.

Pour les mesures de polarisation, en plus du filtre (3-70), deux polariseurs Glan-Thompson en quartz ont été insérés dans le trajet de la lumière: un entre les monochromateurs d'excitation et de l'échantillon et le second entre l'échantillon et le détecteur. En raison de la faiblesse du signal résultant, le canal de gauche de l'instrument a été utilisé car il n'y a pas de monochromateur, mais un porte-filtre permettant la détection de l'ensemble de l'émission. Le rapport d'intensités pour les quatre combinaisons d'excitation polarisées verticalement et horizontalement et les faisceaux d'émission ont été enregistrés dans le mode rapport afin d'éliminer les fluctuations d'intensité de la source. Les résultats corrigés pour le facteur de transmission G, sont exprimés en anisotropie r.

Pour les temps de vie de fluorescence, l'excitation a été faite par le biais d'un monochromateur, en utilisant une largeur de bande passante de 8 ou 16 nm, et l'émission a été sélectionnée par des filtres passe-haut (3-70, Kopp Glass, Pittsburgh, USA) choisi pour supprimer toute la lumière diffusée. Les temps de vie ont été déterminés en utilisant la coumarine 6 dans l'éthanol ($\tau_f = 0,91$ ns) comme standard [15]. Une exponentielle simple ou

double est utilisée pour ajuster les courbes expérimentales de la phase avec des valeurs acceptables de χ^2 .

pH-métrie

Un pH-mètre utilisé est un CyberScan 500 de UETEOH Instrument équipé d'une microélectrode. Il a été utilisé pour vérifier les pKa et nombre des fonctions des différents polyélectrolytes

Par exemple : les solutions aqueuses de copolymères PAPOE-b-PAA à 4 mg/mL sont dosées par ajouts réguliers de fractions de 10 μ L d'une solution de soude à 0,1 mol/L. Les mesures de pH sont effectuées à température ambiante (25°C).

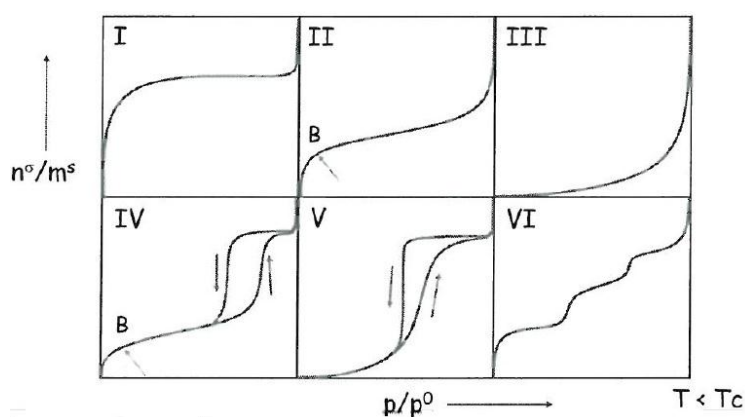
Caractérisation des matériaux

Caractérisation de la porosité par volumétrie à l'azote à 77K

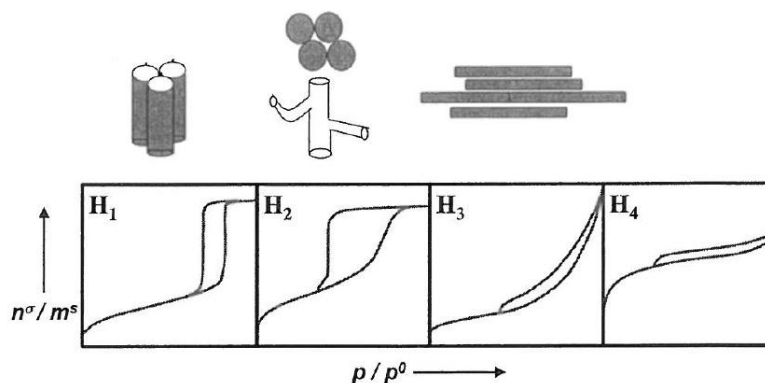
Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K permettent de caractériser les propriétés texturales des matériaux, par exemple la taille des pores, la distribution de la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées au laboratoire MACS en utilisant un appareil Micromeritics TriStars.

Préparation des échantillons :

Les échantillons sont préalablement dégazés à $3 \cdot 10^{-3}$ Torr pendant un minimum de 5 h à une température de : 250°C pour les matériaux calcinés et 50°C pour les matériaux lavés. La mesure est effectuée sur environ 30 mg de solide pesé au 1/10ème de mg près.



Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption physique.



Classification des hystérésis pour l'adsorption/désorption de gaz.

Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les analyses ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Montpellier II. L'appareil utilisé est un microscope JEOL 1200 EX II travaillant à 80-100 KV. Les électrons issus du canon à électrons, même fortement accélérés, ne traversent qu'une très faible épaisseur de matière. L'échantillon doit donc être très mince.

Préparation des échantillons :

Une technique classique de préparation des matériaux étudiés en MET consiste en l'amincissement de l'échantillon sous forme de coupes minces. Dans le cas de nos matériaux, les coupes fines ont été réalisées par ultramicrotomie au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Montpellier II. Les matériaux nanostructurés étudiés étant peu denses et donc fragiles, quelque mg des de ces matériaux ont dû être préalablement inclus dans une résine (acrylique LR WHITE). Les coupes minces placées dans une goutte d'eau sont ensuite déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de formvar/carbone (S162-3, grille Cu(50) 300 mesh, Agar Scientific).

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les analyses ont été effectuées au service de l'Université Montpellier II. L'appareil utilisé est un microscope HITACHI S4800 à effet de champ.

Préparation des échantillons :

Uniquement les matériaux nanostructurés à base de silice ont été caractérisés par cette technique. Les matériaux (quelques mg), sous forme de poudre, sont fixés sur un plot en aluminium puis métallisés au platine avant d'être placés dans le microscope.

Analyse Élémentaire (AE)

L'analyse des espèces chimiques organiques s'effectuent par une combustion dans le dioxygène. Le carbone et l'hydrogène contenus dans l'échantillon se combinent avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone et de l'eau. La mesure des quantités de CO₂ et de H₂O formées permet de déterminer la formule brute de l'espèce. Ces mesures ont été effectuées au service commun de l'Université Montpellier II.

Préparation des échantillons :

Uniquement les matériaux nanostructurés hybrides à base de silice ont été caractérisés par cette technique. Quelques mg par élément analysé sont nécessaires.

Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer les pertes de masse engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz. Le traitement thermique est communément utilisé pour l'analyse des matériaux structurés à partir d'agents structurants organiques. Cette étude a été réalisée sur un appareil NETZSCH TG 209C. Elle consiste à chauffer l'échantillon de 25°C à 900°C sous flux d'air. La vitesse de montée en température est de 10°C par minute pour tous les échantillons. Cette analyse permet d'estimer les quantités d'eau et de composés organiques présents dans le matériau

- $T < 100-110^{\circ}\text{C}$: Déshydratation.
- $110^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$: Décomposition de l'agent structurant organique.
- $T > 550^{\circ}\text{C}$: La perte de masse est due à la perte d'eau par déshydroxylation de la surface.

Préparation des échantillons :

Uniquement les matériaux nanostructurés hybrides et lavés à base de silice ont été caractérisés par cette technique. 10 à 20 mg sont nécessaires.

Résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN ²⁹Si)

La résonance magnétique nucléaire à l'angle magique (RMN/MAS) du ²⁹Si a été utilisé pour contrôler le degré de condensation au cours d'une synthèse. Les analyses à l'état solides ont été réalisées au plateau technique de l'ICGM. Les spectres ont été obtenus sur un appareil Varian VNMRS 400 MHz en utilisant une vitesse de rotation de 6 kHz, des impulsions de $\pi/6$ à 60 s d'intervalle.

Préparation des échantillons :

L'échantillon (50 à 500mg) devra être placé dans un rotor de 1 à quelques millimètres de diamètre. Il est préférable que l'échantillon se présente sous forme de poudre, et sera si possible broyé avant l'analyse.

Références

- [1] N. Baccile, J. Reboul, B. Blanc, B. Coq, P. Lacroix-Desmazes, M. In and C. Gerardin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8433-8437.
- [2] C. Gerardin, M. In, N. Baccile, F. Luck, J. Reboul and S. Van Donk, *TOTAL* **2009**, Patent WO 2009/081000 A1
- [3] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373-2420.
- [4] F. Schüth and W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 629-638.
- [5] L. Raehm and J.-O. Durand, *Techniques de l'ingénieur* **2009**, Référence NM 4050.
- [6] H. Yiu, C. Botting, N. Botting and P. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 2983-2985.
- [7] A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi and D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2000**, 1145-1146.
- [8] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surfaces forces*, Hartcourt Brace & Company, London, **1992**.
- [9] M. Even, D.M. Haddleton and D. Kukulj, *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 633-639.
- [10] G.J. de Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau and J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093-4138.
- [11] S. Förster and T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 688-714.
- [12] S. Förster, B. Berton, H.P. Hentze, E. Krämer, M. Antonietti and P. Lindner, *Macromolecules* **2001**, 34, 4610-4623.
- [13] G. Riess, *Prog. Polym. Sci* **2003**, 28, 1107-1170.
- [14] K. Loos, A. Böker, H. Zettl, M. Zhang, G. Krausch and A.H.E. Müller, *Macromolecules* **2005**, 38, 873-879.
- [15] S. Foerster, M. Zisenis, E. Wenz and M. Antonietti, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9956-9970.
- [16] S. Jain and F.S. Bates, *Macromolecules* **2004**, 37, 1511-1523.
- [17] P.L. Soo and A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 923-938.
- [18] M.H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T.P. Davis and H.M. Dalton, *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 445-453.
- [19] Y. Zheng, Y.-Y. Won, F.S. Bates, H.T. Davis, L.E. Scriven and Y. Talmon, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10331-10334.
- [20] H. Kaya, L. Willner, J. Allgaier, J. Stellbrink and D. Richter, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2002**, 74, S499-S501.
- [21] M. Antonietti and B. Smarsly, in *Block Copolymer in Nanoscience: Block Copolymers as Templates for the Generation of Mesostuctured Inorganic Materials*, Ed.: John Wiley & Sons **2006**.
- [22] N.S. Cameron, M.K. Corbierre and A. Eisenberg, *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 1311-1326.
- [23] C.J. Brinker and G.W. Scherer, in *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Ed.: Academic Press, San Diego, **1990**.
- [24] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, s.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka and et al., *Science* **1995**, 267, 1138-43.
- [25] S.A. Bagshaw, E. Prouzet and T.J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 269, 1242-1244.
- [26] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548-552.
- [27] C. Boissiere, A. Larbot, C. Bourgaux, E. Prouzet and C.A. Bunton, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3580-3586.
- [28] H.E. Stanley and N. Ostowski: *On Growth and Form*, Ed.: Martinus-Nijhoff, Boston, **1986**.

- [29] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi and B.F. Chmelka, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176-1191.
- [30] N. Ulagappan and C.N.R. Rao, *Chem. Commun.* **1996**, 1047-1048.
- [31] D.M. Antonelli and J.Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2014-2017.
- [32] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schueth and G.D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317-21.
- [33] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff and G.D. Stucky, *Science* **1995**, 268, 1324-1327.
- [34] Q. Huo, D.I. Margolese and G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147-1160.
- [35] P.T. Tanev and T.J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865-7.
- [36] P.T. Tanev and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2068-2079.
- [37] T.J.P. Eric Prouzet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 516-518.
- [38] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024-6036.
- [39] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2813-2826.
- [40] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Nature* **1998**, 396, 152-155.
- [41] G.S. Attard, J.C. Glyde and C.G. Goltner, *Nature* **1995**, 378, 366-8.
- [42] V. Meynen, P. Cool and E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 125, 170-223.
- [43] V. Chiola, J.E. Ritsko and C.D. Vanderpool, *US Patent 3 556 725* **1971**.
- [44] F. Di Renzo, H. Cambon and R. Dutartre, *Microporous Mater.* **1997**, 10, 283-286.
- [45] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710-12.
- [46] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson and E.W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834-10843.
- [47] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker and et al., *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2317-26.
- [48] J. Frasc, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin and R. Zana, *Langmuir* **2000**, 16, 9049-9057.
- [49] E. Prouzet, F. Cot, G. Nabias, A. Larbot, P. Kooyman and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1498-1503.
- [50] W. Zhang, B. Glomski, T.R. Pauly and T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **1999**, 1803-1804.
- [51] A. Karkamkar, S.S. Kim, S. Mahanti and T. Pinnavaia, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 507-512.
- [52] S.-S. Kim, T.R. Pauly and T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **2000**, 1661-1662.
- [53] G.S. Attard, M. Edgar and C.G. Goltner, *Acta Mater.* **1998**, 46, 751-758.
- [54] C.G. Göltner, S. Henke, M.C. Weissenberger and M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 613-616.
- [55] S. Polarz and M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2593-2604.
- [56] C.G. Göltner, B. Berton, E. Krämer and M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 395-398.
- [57] H.P. Hentze, E. Kramer, B. Berton, S. Forster, M. Antonietti and M. Dreja, *Macromolecules* **1999**, 32, 5803-5809.
- [58] E. Kraemer, S. Foerster, C. Goeltner and M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, 14, 2027-2031.
- [59] A. Thomas, H. Schlaad, B. Smarsly and M. Antonietti, *Langmuir* **2003**, 19, 4455-4459.
- [60] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 579-585.
- [61] E. Bloch, P.L. Llewellyn, T. Phan, D. Bertin and V. Hornebecq, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 48-55.
- [62] E. Bloch, T. Phan, D. Bertin, P. Llewellyn and V. Hornebecq, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 112, 612-620.

- [63] L. Cao, H. Dong, L. Huang, K. Matyjaszewski and M. Kruk, *Adsorption* **2009**, 15, 156-166.
- [64] M. Kruk, B. Dufour, E.B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec and K. Matyjaszewski, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1417-1424.
- [65] M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schadler and U. Wiesner, *Science* **1997**, 278, 1795-1798.
- [66] B. Smarsly, G. Xomeritakis, K. Yu, N. Liu, H. Fan, R.A. Assink, C.A. Drewien, W. Ruland and C.J. Brinker, *Langmuir* **2003**, 19, 7295-7301.
- [67] C.G. Göltner, B. Smarsly, B. Berton and M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1617-1624.
- [68] Y. Deng, T. Yu, Y. Wan, Y. Shi, Y. Meng, D. Gu, L. Zhang, Y. Huang, C. Liu, X. Wu and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1690-1697.
- [69] K. Yu, B. Smarsly and C. Brinker, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 47-52.
- [70] K. Yu, A.J. Hurd, A. Eisenberg and C.J. Brinker, *Langmuir* **2001**, 17, 7961-7965.
- [71] C.-F. Lin, H.-P. Lin, C.-Y. Mou and S.-T. Liu, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 91, 151-155.
- [72] R.C. Hayward, B.F. Chmelka and E.J. Kramer, *Macromolecules* **2005**, 38, 7768-7783.
- [73] J.M. Kim, Y. Sakamoto, Y.K. Hwang, Y.-U. Kwon, O. Terasaki, S.-E. Park and G.D. Stucky, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2552-2558.
- [74] P. Van Der Voort, M. Benjelloun and E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9027-9032.
- [75] G. Øye, J. Sjöblom and M. Stöcker, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, 89-90, 439-466.
- [76] H. Colfen, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 219-252.
- [77] I.K. Voets, A. de Keizer and M.A. Cohen Stuart, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, 147-148, 300-318.
- [78] J.-F. Lutz, J. Andrieu, S. Uezguen, C. Rudolph and S. Agarwal, *Macromolecules* **2007**, 40, 8540-8543.
- [79] J.-F. Lutz, S. Stiller, A. Hoth, L. Kaufner, U. Pison and R. Cartier, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 3132-3138.
- [80] J.-F. Lutz, O. Akdemir and A. Hoth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13046-13047.
- [81] J.-F. Lutz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 3459-3470.
- [82] J.-F. Lutz and A. Hoth, *Macromolecules* **2006**, 39, 893-896.
- [83] P. Alexandridis and T. Alan Hatton, *Colloids Surf. A* **1995**, 96, 1-46.
- [84] V. Butun, S.P. Armes and N.C. Billingham, *Polymer* **2001**, 42, 5993-6008.
- [85] V. Butun, N.C. Billingham and S.P. Armes, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11818-11819.
- [86] D. Christova, R. Velichkova, W. Loos, E.J. Goethals and F.D. Prez, *Polymer* **2003**, 44, 2255-2261.
- [87] Y.E. Kirsh, in *Water soluble Poly-N-Vinylamides*, Ed.: Wiley, Chichester, **1998**.
- [88] P. Lin, C. Clash, E.M. Pearce, T.K. Kwei and M.A. Aponte, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1988**, 26, 603-619.
- [89] T. Nishi and T.K. Kwei, *Polymer* **1975**, 16, 285-290.
- [90] Y. Qiu and K. Park, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, 53, 321-339.
- [91] H.G. Schild, *Prog. Polym. Sci* **1992**, 17, 163-249.
- [92] S. Verbrugghe, A. Laukkanen, V. Aseyev, H. Tenhu, F.M. Winnik and F.E. Du Prez, *Polymer* **2003**, 44, 6807-6814.
- [93] B. Sun, Y. Lin, P. Wu and H.W. Siesler, *Macromolecules* **2008**, 41, 1512-1520.
- [94] S. Holappa, L. Kantonen, F.M. Winnik and H. Tenhu, *Macromolecules* **2004**, 37, 7008-7018.
- [95] J.-F. Gohy, S. Mores, S.K. Varshney, J.-X. Zhang and R. Jerome, *e-Polym.* **2002**, 21.
- [96] J.-F. Gohy, S. Antoun and R. Jerome, *Macromolecules* **2001**, 34, 7435-7440.

- [97] M.A. Cohen Stuart, N.A.M. Besseling and R.G. Fokkink, *Langmuir* **1998**, 14, 6846-6849.
- [98] M.A. Cohen Stuart, B. Hofs, I.K. Voets and A. de Keizer, *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* **2005**, 10, 30-36.
- [99] S. van der Burgh, A. de Keizer and M.A. Cohen Stuart, *Langmuir* **2004**, 20, 1073-1084.
- [100] I.K. Voets, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart and P. de Waard, *Macromolecules* **2006**, 39, 5952-5955.
- [101] I.K. Voets, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart, J. Justynska and H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, 40, 2158-2164.
- [102] I.K. Voets, A.d. Keizer, F.A.M. Leermakers, A. Debuigne, R. Jérôme, C. Detrembleur and M.A. Cohen Stuart, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 2913-2925.
- [103] I.K. Voets, S. van der Burgh, B. Farago, R. Fokkink, D. Kovacevic, T. Hellweg, A. de Keizer and M.A. Cohen Stuart, *Macromolecules* **2007**, 40, 8476-8482.
- [104] A. Harada, S. Cammas and K. Kataoka, *Macromolecules* **1996**, 29, 6183-6188.
- [105] A. Harada and K. Kataoka, *Macromolecules* **1995**, 28, 5294-9.
- [106] A. Harada and K. Kataoka, *Langmuir* **1999**, 15, 4208-4212.
- [107] A. Harada and K. Kataoka, *Macromolecules* **2003**, 36, 4995-5001.
- [108] Y. Kakizawa, A. Harada and K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11247-11248.
- [109] K. Kataoka, H. Togawa, A. Harada, K. Yasugi, T. Matsumoto and S. Katayose, *Macromolecules* **1996**, 29, 8556-8557.
- [110] S. Katayose and K. Kataoka, *Bioconj. Chem.* **1997**, 8, 702-707.
- [111] C. Gerardin, N. Sanson, F. Bouyer, F. Fajula, J.-L. Putaux, M. Joanicot and T. Chopin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3681-3685.
- [112] R. Gref, M. Lück, P. Quellec, M. Marchand, E. Dellacherie, S. Harnisch, T. Blunk and R.H. Müller, *Coll. Surf. B* **2000**, 18, 301-313.
- [113] V.P. Torchilin, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, 54, 235-252.
- [114] P. Wang, K.L. Tan and E.T. Kang, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **2000**, 11, 169-186.
- [115] K. Jette, D. Law, E. Schmitt and G. Kwon, *Pharm. Res.* **2004**, 21, 1184-1191.
- [116] J.H. Lee, H.B. Lee and J.D. Andrade, *Prog. Polym. Sci* **1995**, 20, 1043-1079.
- [117] C. Passirani and J.P. Benoit, in *Biomaterials for Delivery and Targeting of Proteins and Nucleic Acids Complement activation by injectable colloidal drug carriers*, Ed.: R. I. Mahato, CRC, Boca Raton, FL, **2005**, p. Ch.6.
- [118] E. Prouzet and C. Boissiere, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 579-596.
- [119] P. Alexandridis and T. Alan Hatton, *Colloids Surf. A* **1995**, 96, 1-46.
- [120] C. Gerardin, M. In, N. Baccile, F. Luck, J. Reboul and S. Van Donk, *Patent*, **WO 2009/081000 A1**.
- [121] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168-9.
- [122] M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656-7.
- [123] M. Szwarc, in *Ions and ion pairs in organic reactions*: . Ed.: New York : Wiley, **1972**.
- [124] S. J.Wang, K. Varshney, R. Jerome and P. Teyssie, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, 30, 2251-2261.
- [125] R.P. Quirk and S. Corona-Galvan, *Macromolecules* **2001**, 34, 1192-1197.
- [126] P.R. Rao, P. Masson, P. Lutz, G. Beinert and P. Rempp, *Polym. Bull* **1984**, 11, 115-120.
- [127] J.-F. Gohy, S.K. Varshney, S. Antoun and R. Jerome, *Macromolecules* **2000**, 33, 9298-9305.
- [128] J.-F. Gohy, S.K. Varshney and R. Jerome, *Macromolecules* **2001**, 34, 3361-3366.
- [129] K. Van Butsele, S. Cajot, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Passirani, J.-P. Benoit, R. Jérôme and C. Jérôme, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1416-1425.
- [130] M.-H. Cui, H.-Q. Xie and J.-S. Guo, *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, 257, 37-42.

- [131] C. Wang and M. Cui, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 1632-1636.
- [132] R.P. Quirk and J.J. Ma, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1988**, 26, 2031-2037.
- [133] M.A. Hillmyer and F.S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 6994-7002.
- [134] K. Van Butsele, F. Stoffelbach, R. Jérôme and C. Jérôme, *Macromolecules* **2006**, 39, 5652-5656.
- [135] Li, Y. Li, Ikeda, S. Ikeda, Nakashima, K. Nakashima, Nakamura and H. Nakamura, *Colloid. Polym. Sci* **2003**, 281, 562-568.
- [136] A. Brzozowska, A. de Keizer, W. Norde, C. Detrembleur and M. Cohen Stuart, *Colloid. Polym. Sci*, 288, 1081-1095.
- [137] A.H.E. Müller and K. Matyjaszewski, in *Controlled and Living Polymerizations*, Ed.: John Wiley & Sons, **2009**.
- [138] Y. Cai and S.P. Armes, *Macromolecules* **2004**, 37, 7116-7122.
- [139] J.F. Tan, P. Ravi, H.P. Too, T.A. Hatton and K.C. Tam, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 498-506.
- [140] N. Karanikolopoulos, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, K. Georgikopoulou, T. Calogeropoulou and J.R. Dunlap, *Langmuir* **2007**, 23, 4214-4224.
- [141] X. Zhang, J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, 31, 5167-5169.
- [142] X. Zhang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, 32, 1763-1766.
- [143] F. Zeng, Y. Shen, S. Zhu and R. Pelton, *Macromolecules* **2000**, 33, 1628-1635.
- [144] Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng and R. Pelton, *Macromolecules* **2000**, 33, 5399-5404.
- [145] F. Zeng, Y. Shen, S. Zhu and R. Pelton, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3821-3827.
- [146] S. Lenoir, C. Pagnoulle, C. Detrembleur, M. Galleni and R. Jérôme, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1214-1224.
- [147] M. Bednarek, T. Biedroń and P. Kubisa, *Macromol. Rapid. Commun.* **1999**, 20, 59-65.
- [148] S. Hou, E.L. Chaikof, D. Taton and Y. Gnanou, *Macromolecules* **2003**, 36, 3874-3881.
- [149] J.-F. Lutz, H.G. Börner and K. Weichenhan, *Macromolecules* **2006**, 39, 6376-6383.
- [150] J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo and S.H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562.
- [151] J.T. Lai, D. Filla and R. Shea, *Macromolecules* **2002**, 35, 6754-6756.
- [152] M.-F. Llauro, J. Loiseau, F. Boisson, F. Delolme, C. Ladavière and J. Claverie, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 5439-5462.
- [153] C. Ladavière, N. Dörr and J. Claverie, *Macromolecules* **2001**, 34, 5370-5372.
- [154] J. Loiseau, N. Doerr, J.M. Suau, J.B. Egraz, M.F. Llauro, C. Ladavière and J. Claverie, *Macromolecules* **2003**, 36, 3066-3077.
- [155] S.b. Garnier and A. Laschewsky, *Macromolecules* **2005**, 38, 7580-7592.
- [156] M. Mertoglu, S. Garnier, A. Laschewsky, K. Skrabania and J. Storsberg, *Polymer* **2005**, 46, 7726-7740.
- [157] A. Aqil, S. Vasseur, E. Duguet, C. Passirani, J.P. Benoit, A. Roch, R. Muller, R. Jerome and C. Jerome, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3191-3199.
- [158] S. Boisse, J. Rieger, K. Belal, A. Di-Cicco, P. Beaunier, M.-H. Li and B. Charleux, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1950-1952.
- [159] M. Destarac, *Macromol. React. Eng.*, 4, 165-179.
- [160] A. Aqil, Thèse de doctorat: *Synthesis and stabilization of colloids for optical and magnetic detections*, Université de Liège, **2008**.
- [161] D.L. Patton, M. Mullings, T. Fulghum and R.C. Advincula, *Macromolecules* **2005**, 38, 8597-8602.
- [162] W.H. McDowell and W.O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 415-417.

- [163] M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito and M. Sawamoto, *Macromolecules* **2001**, 35, 330-333.
- [164] J. Xia, H.-j. Paik and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, 32, 8310-8314.
- [165] C.J. Hawker, A.W. Bosman and E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661-3688.
- [166] G. Moad, J. Chiefari, Chong, J. Krstina, R.T. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo and S.H. Thang, *Polym. Int.* **2000**, 49, 993-1001.
- [167] E. Rizzardo, J. Chiefari, R. Mayadunne, G. Moad and S. Thang, *Macromol. Symp.* **2001**, 209-212.
- [168] M. Destarac, D. Charmot, X. Franck and S.Z. Zard, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, 21, 1035-1039.
- [169] M.C. Iovu and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, 36, 9346-9354.
- [170] S. Maria, H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski and R. Poli, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2480-2492.
- [171] A. Debuigne, R. Poli, C. Jérôme, R. Jérôme and C. Detrembleur, *Prog. Polym. Sci* **2009**, 34, 211-239.
- [172] B.B. Wayland, G. Poszmik, S.L. Mukerjee and M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7943-7944.
- [173] B.B. Wayland, L. Basicckes, S. Mukerjee, M. Wei and M. Fryd, *Macromolecules* **1997**, 30, 8109-8112.
- [174] Z. Lu, M. Fryd and B.B. Wayland, *Macromolecules* **2004**, 37, 2686-2687.
- [175] A. Debuigne, J.R. Caille, C. Detrembleur and R. Jérôme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3439-3442.
- [176] A. Debuigne, J.R. Caille and R. Jérôme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1101-1104.
- [177] B.B. Wayland, C.-H. Peng, X. Fu, Z. Lu and M. Fryd, *Macromolecules* **2006**, 39, 8219-8222.
- [178] A. Debuigne, J.-R. Caille and R. Jérôme, *Macromolecules* **2005**, 38, 5452-5458.
- [179] C. Detrembleur, A. Debuigne, R. Bryaskova, B. Charleux and R. Jérôme, *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, 27, 37-41.
- [180] C. Detrembleur, O. Stoilova, R. Bryaskova, A. Debuigne, A. Mouithys-Mickalad and R. Jérôme, *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, 27, 498-504.
- [181] H. Kaneyoshi and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 8163-8169.
- [182] A. Debuigne, N. Willet, R. Jérôme and C. Detrembleur, *Macromolecules* **2007**, 40, 7111-7118.
- [183] A. Debuigne, J.-R. Caille, N. Willet and R. Jérôme, *Macromolecules* **2005**, 38, 9488-9496.
- [184] R. Bryaskova, N. Willet, A. Debuigne, R. Jérôme and C. Detrembleur, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 81-89.
- [185] R. Bryaskova, N. Willet, P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme and C. Detrembleur, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 2532-2542.
- [186] A. Debuigne, J. Warnant, R. Jérôme, I. Voets, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart and C. Detrembleur, *Macromolecules* **2008**, 41, 2353-2360.
- [187] J. Brandrup, E.H. Immergut and A. Grulke, in *Polymer handbook, fourth edition*, Ed.: John Wiley & Sons, INC, **1999**.
- [188] O.E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert and A.R. Khokhlov, *Macromolecules* **1997**, 30, 8278-8285.
- [189] J.V.M. Weaver, S.P. Armes and S. Liu, *Macromolecules* **2003**, 36, 9994-9998.
- [190] S.V. Solomatin, T.K. Bronich, T.W. Bargar, A. Eisenberg, V.A. Kabanov and A.V. Kabanov, *Langmuir* **2003**, 19, 8069-8076.
- [191] L.E. Bromberg and D.P. Barr, *Macromolecules* **1999**, 32, 3649-3657.
- [192] M. Schmidt and W. Burchard, *Macromolecules* **1981**, 14, 210-211.

- [193] M. Antonietti, W. Bremser and M. Schmidt, *Macromolecules* **1990**, 23, 3796-3805.
- [194] A. Qin, M. Tian, C. Ramireddy, S.E. Webber, P. Munk and Z. Tuzar, *Macromolecules* **1994**, 27, 120-126.
- [195] S. Pispas and N. Hadjichristidis, *Langmuir* **2002**, 19, 48-54.
- [196] A.V. Kabanov, T.K. Bronich, V.A. Kabanov, K. Yu and A. Eisenberg, *Macromolecules* **1996**, 29, 6797-6802.
- [197] M.-H. Dufresne and J.-C. Leroux, *Pharm. Res.* **2004**, 21, 160-169.
- [198] H. Dautzenberg and N. Karibyants, *Macromol. Chem. Physic.* **1999**, 200, 118-125.
- [199] J. Reboul, Thèse de doctorat: *Assemblages induits et réversibles de Copolymères à Blocs Double Hydrophiles : de la synthèse des copolymères à leur utilisation en tant qu'agents structurants de matériaux siliciques à porosité ordonnée.*, Université Montpellier II, **2009**.
- [200] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo and F. Fajula, *Langmuir* **2001**, 17, 8328-8335.
- [201] N.S. Zacharia, M. Modestino and P.T. Hammond, *Macromolecules* **2007**, 40, 9523-9528.
- [202] E.J. Shepherd and J.A. Kitchener, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2448-52.
- [203] J. Choi and M.F. Rubner, *Macromolecules* **2004**, 38, 116-124.
- [204] A. Boudier, A. Aubert-Pouessel, C. Gerardin, J.-M. Devoisselle and S. Begu, *Int. J. Pharm.* **2009**, 379, 212-7.
- [205] M. Glasbeek and H. Zhang, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1929-1954.
- [206] P. Gautam and A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 697-701.
- [207] G. Oster and Y. Nishijima, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1581-4.
- [208] P. Changenet, H. Zhang, M.J. van der Meer, M. Glasbeek, P. Plaza and M.M. Martin, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6716-6721.
- [209] R.H. Conrad, J.R. Heitz and L. Brand, *Biochemistry* **1970**, 9, 1540-6.
- [210] Z.A. Dreger, G. Yang, J.O. White, Y. Li and H.G. Drickamer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9511-9519.
- [211] L.F.V. Ferreira, A.R. Garcia, M.R. Freixo and S.M.B. Costa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 1937-44.
- [212] Y. Hirose, H. Yui and T. Sawada, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 9070-9076.
- [213] M. Hasegawa, T. Sugimura, Y. Suzuki, Y. Shindo and A. Kitahara, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2120-4.
- [214] L.S. Choi and O.K. Kim, *Langmuir* **1994**, 10, 57-60.
- [215] O.K. Kim, L.S. Choi, T. Long, K. McGrath, J.P. Armistead and T.H. Yoon, *Macromolecules* **1993**, 26, 379-384.
- [216] R.V. Pereira and M.H. Gehlen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6537-6542.
- [217] Y. Wang and H. Morawetz, *Macromolecules* **1986**, 19, 1925-1930.
- [218] R.F. Chen, *Arch. Biochem. Biophys.* **1977**, 179, 672-681.
- [219] L.A. Brey, G.B. Schuster and H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 2648-50.
- [220] J. Kriz, J. Brus, J. Plestil, D. Kurkova, B. Masar, J. Dybal, C. Zune and R. Jerome, *Macromolecules* **2000**, 33, 4108-4115.
- [221] C. Boissiere, A. Larbot, A. van der Lee, P.J. Kooyman and E. Prouzet, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2902-2913.
- [222] T.J. Martin, K. Prochazka, P. Munk and S.E. Webber, *Macromolecules* **1996**, 29, 6071-6073.
- [223] A. Drechsler, A. Synytska, P. Uhlmann, M.M. Elmahdy, M. Stamm and F. Kremer, *Langmuir* **2009**, 26, 6400-6410.
- [224] S.C. McLean and M.L. Gee, *Macromolecules* **2007**, 40, 4644-4653.

- [225] I. Voets, A. de Keizer, P. de Waard, P. Frederik, P. Bomans, H. Schmalz, A. Walther, S. King, F. Leermakers and M. Cohen Stuart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6673-6676.
- [226] A.V. Kabanov and V.A. Kabanov, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **1998**, 30, 49-60.
- [227] L. Yang and P. Alexandridis, *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* **2000**, 5, 132-143.
- [228] A. Harada and K. Kataoka, *Macromol. Symp.* **2001**, 172, 1-9.
- [229] K. Kataoka, A. Harada and Y. Nagasaki, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, 47, 113-131.
- [230] Y. Kakizawa and K. Kataoka, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, 54, 203-222.
- [231] Y. Bae, S. Fukushima, A. Harada and K. Kataoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4640-4643.
- [232] C.L. Gebhart and A.V. Kabanov, *J. Bioact. Compat. Pol.* **2003**, 18, 147-166.
- [233] E.R. Gillies and J.M.J. Frechet, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1295-1307.
- [234] A. Harada and K. Kataoka, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 949-982.
- [235] N. Nishiyama, W.-D. Jang and K. Kataoka, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1074-1082.
- [236] A. Boudier, A. Aubert-Pouessel, C. Gerardin, J.-M. Devoisselle and S. Begu, *Int. J. Pharm.* **2009**, 379, 212-217.
- [237] A. Boudier, A. Aubert-Pouessel, C. Gerardin, J.-M. Devoisselle, S. Begu, P. Louis-Pence, J. Quentin and C. Jorgensen, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2009**, 35, 950-958.
- [238] A. Boudier, A. Aubert-Pouessel, P. Louis-Pence, C. Gerardin, C. Jorgensen, J.-M. Devoisselle and S. Begu, *Biomaterials* **2008**, 30, 233-241.
- [239] M. Vallet-Regi, A. Ramila, R.P. del Real and J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* **2000**, 13, 308-311.
- [240] C. Tourné-Péteilh, D.A. Lerner, C. Charnay, L. Nicole, S. Bégu and J.M. Devoisselle, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 281-286.
- [241] G. Cavallaro, P. Pierro, F.S. Palumbo, F. Testa, L. Pasqua and R. Aiello, *Drug Delivery* **2004**, 11, 41-46.
- [242] P. Horcajada, A. Rámila, J. Pérez-Pariente and M. Vallet-Regí, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 68, 105-109.
- [243] J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva and M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4160-4167.
- [244] C. Charnay, S. Bégu, C. Tourné-Péteilh, L. Nicole, D.A. Lerner and J.M. Devoisselle, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, 57, 533-540.
- [245] S. Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 117, 1-9.
- [246] P.T. Frangopol and D. Mihailescu, *Coll. Surf. B* **2001**, 22, 3-22.
- [247] J. Deupree, S.J. Enna and B.B. David, in *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference: Dibucaine*, Ed.: Elsevier, New York, **2007**, pp. 1-4.
- [248] J. Deupree, S.J. Enna and B.B. David, in *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference: Tetracaine*, Ed.: Elsevier, New York, **2007**, pp. 1-5.
- [249] J.K. Aronson, in *Meyler's Side Effects of Drugs: The International Encyclopedia of Adverse Drug Reactions and Interactions: Procaine*, Ed.: Elsevier, Amsterdam, **2006**, pp. 2929-2929.
- [250] A.C. Errington, K. Madison, A. Kumar and G. Lees, *Curr. Anaesth. Crit. Care.* **2005**, 16, 81-87.
- [251] G. Aya, Pharmacologie des anesthésiques locaux, <http://alr.canal-medecine.com/MA/Resources/CM2-8086/fr-FR/Document/AYA.Pharmacologie-comparee-des-AL.pdf>, **2010**, accessible le 10 sept 2010.
- [252] K. Suzuki, K. Ikari and H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 126, 462-463.
- [253] A.L. Doadrio, E.M.B. Sousa, J.C. Doadrio, J. Pérez Pariente, I. Izquierdo-Barba and M. Vallet-Regí, *J. Controlled Release* **2004**, 97, 125-132.
- [254] C.E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau and S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 649-652.

- [255] W. Zhao and Q. Li, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4160-4162.