



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

**LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE
UMR CNRS-INPL 7568**

**ECOLE DOCTORALE :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement**

**THESE EN CO-TUTELLE
avec l'Université Djillali LIABES, Sidi Bel-Abbès, Algérie**

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INPL

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES ET DES PRODUITS

par

Fatiha BEZZAOUCHA

**Nouveaux polyamphiphiles cationiques :
synthèse et étude de leur organisation en milieu aqueux
et aux interfaces en relation avec leur structure**

Soutenance publique le 2 Juillet 2008

JURY	Rapporteurs :	M. D. Hourdet, ESPCI, Paris M. J. Selb, ICS, Strasbourg
	Examineurs :	M. D. Aïnad-Tabet - Directeur de thèse en Algérie Mme. A. Jonquières - Directeur de thèse en France M. A. Mansri, Université de Tlemcen, Algérie M. R. Meghabar, Université d'Oran Es Sénia, Algérie
	Invités :	M. A. Brembilla, Université Henri Poincaré Nancy I Mme. M.-J. Stébé, CNRS, UMR 7565, Nancy

" La part de l'imagination dans le travail scientifique est la même que dans le travail du peintre ou de l'écrivain. Elle consiste à découper le réel, et à recombinaer les morceaux pour créer quelque chose de neuf "

**François JACOB, 1981
Prix Nobel 1965**

A mes Parents pour m'avoir fait confiance

A mon cher mari Noureddine pour son soutien constant

A ma petite chérie Dalal

A mes sœurs et frères

A mon neveu Abdrrahim

A ma belle-mère, ma belle-soeur et mes beaux-frères

DEDICACE
" A TITRE POSTHUME "

Je tiens tout particulièrement à dédier ce travail de thèse de Doctorat à Monsieur Feu Pierre LOCHON, Professeur émérite à L'École Nationale des Industries Chimiques de Nancy, pour son suivi, ses conseils et ses directives. Il a su me guider et m'apporter une aide inestimable lors de l'élaboration de mon travail de recherche.

Monsieur LOCHON, Un Grand Merci pour tout ce que vous m'avez appris

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit des travaux réalisés dans le cadre d'une thèse en cotutelle internationale réalisée en collaboration entre le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM UMR CNRS-INPL 7568) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) à Nancy (France), et le Laboratoire de Chimie Organique Physique et Macromoléculaire (LCOPM) de la Faculté des Sciences de l'Université Djillali LIABES (UDL) de Sidi Bel-Abbès (Algérie). Je tiens à remercier leurs Directeurs respectifs, *Madame Brigitte JAMART*, et *Monsieur Abdrezzaq MESLI* de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans mes directeurs de thèse :

- ✎ *Madame Anne JONQUIÈRES*, Professeur à l'ENSIC, (côté Français) pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, son soutien et son suivi de la progression du travail. J'admire en elle sa qualité de pousser à fond les expériences afin de tirer non pas le maximum mais le meilleur ;
- ✎ *Monsieur Driss AÏNAD-TABET*, Professeur à l'UDL de Sidi Bel-Abbès, (côté Algérien) qui m'a fait confiance et m'a laissé une large liberté dans le travail.

Je remercie mes deux rapporteurs de thèse :

- ✎ *Monsieur Dominique HOURDET*, Professeur à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris
- ✎ *Monsieur Joseph SELB*, Chargé de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg,

ainsi que les autres membres et invités du jury

- ✎ *Monsieur Ali MANSRI*, Professeur à l'Université de Tlemcen en Algérie
- ✎ *Monsieur Rachid MEÇHABAR*, Professeur à l'Université d'Oran Es Sénia en Algérie
- ✎ *Monsieur Alain BREMBILLA*, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy,
- ✎ *Madame Marie-José STÉBÉ*, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique à l'Université Henri Poincaré de Nancy

qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Au cours de cette thèse, j'ai pu mener des collaborations et je remercie chaleureusement les chercheurs qui m'ont accueillie au sein de leurs équipes :

✎ *Monsieur Alain BREMBILLA*, Professeur dans l'équipe de Chimie Physique Organique et Colloïdale (UMR CNRS-UHP 7565) à l'Université Henry Poincaré de Nancy, pour les expériences menées au sein de son équipe, et pour ses explications dans le domaine de spectroscopie de fluorescence.

- ✎ *Madame Marie-José STÉBÉ*, Directeur de recherche au CNRS dans l'Équipe de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'Université Nancy I-Henri Poincaré pour la réalisation des films de Langmuir ainsi que pour les longues discussions au sujet du comportement des polymères amphiphiles à l'interface.

Le travail avec *Madame STÉBÉ* m'a également permis de rencontrer *Monsieur Valéry BABAK*, Professeur à l'Académie des Sciences de Moscou en Russie, le spécialiste des tensioactifs cationiques, que je remercie pour les calculs de modélisation qu'il a abordés sur les isothermes de compressions des films de Langmuir.

Le travail qui a été mené au sein des deux laboratoires m'a offert l'occasion de rencontrer de nombreuses personnes parmi lesquelles je cite :

- ✎ *Monsieur Robert CLEMENT*, Maître de Conférences à l'ENSIC
- ✎ *Madame Emmanuelle MARIE*, Chargée de Recherche au CNRS
- ✎ L'ensemble du personnel du LCPM, parmi eux: *Henri LENDA*, *Marie-Christine GRASSIOT* (pour les mesures de la SEC-MALLS), *Olivier FABRE* (Monsieur RMN), *Jeannine FOURIER*, *Dominique STORCK*, *Jean-Marie GROSSE* et *Jean-Claude SIVAUT* pour son aide après le suicide du disque dur de mon ordinateur juste quelques jours avant la clôture de ce manuscrit.
- ✎ *Madame B. BOUTOUIZGHA*, technicienne au LCOPM pour son aide à commander les produits chimiques et la verrerie.

J'adresse mille mercis à :

- ✎ *Monsieur et Madame BOUKLI-HACENE* pour leur aide tout au long de ce travail
- ✎ *Madame S. TALEB*, Professeur à l'UDL de Sidi Bel-Abbès pour les nombreux conseils qui m'ont été prodigués.
- ✎ *Monsieur S. BENOULLA*, Enseignant-Chercheur à L'UDL de Sidi Bel-Abbès et Chef-adjoint du département de pharmacie, qui a su aménager mon emploi du temps afin de me permettre de me rendre en France dans le cadre des travaux de thèse.
- ✎ *Monsieur et Madame BEKKARA*
- ✎ L'ensemble du corps technique et médical du Laboratoire Environnement et Santé du Service Médecine de Travail au CHU de Sidi Bel-Abbès.
- ✎ Tous mes enseignants depuis l'école maternelle jusqu'à l'université.

Une pensée amicale pour tous les thésards que j'ai rencontrés: *Nabila OUKLI*, *Nacer BOUDOUIA*, *Michel AWKAL*, *Charbel KANAAN*, *Magali BILLY*, *Mamadou TRAOURÉ*, *Man WU*, *Nadia GABSI*, *Anne-Sophie FELTEN*, *Jing ZHAO*.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I - LES POLYMÈRES AMPHIPHILES : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I- Introduction	3
II- Structure et synthèse des polymères amphiphiles.....	6
II-1. Structure des polymères amphiphiles.....	6
II-2. Classification des polymères amphiphiles	6
II-3. Modes de synthèse des polymères amphiphiles.....	8
II-3.1. Polymérisation de monomères tensioactifs ("micellisables")	8
A- Polymérisation en milieu micellaire	8
B- Polymérisation de vésicules	8
C- Autres milieux de polymérisation	8
II-3.2. Copolymérisation de monomères hydrophiles et de monomères hydrophobes.....	9
A- Copolymères à blocs	9
B- Copolymères statistiques et alternés	10
II-3.3. Polycondensation	12
II-3.4. Modifications chimiques de polymères.....	12
III- Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse	14
III-1. Polymères associatifs intermoléculaires	14
III-1.1. Les copolymères à blocs et greffés	14
III-1.2. Les polymères modifiés	17
III-2. Polymères associatifs intramoléculaires	19
III-2.1. Propriétés générales	19
III-2.2. Polysavons anioniques	23
III-2.3. Polysavons zwitterioniques.....	25
III-2.4. Polysavons cationiques	26
A- Les sels de polyvinylalkylpyridinium	27
B- Les sels de polyvinylalkylimidazolium.....	30
C- Les sels de poly (alkylméthyldiallylammonium).....	32
D- Les sels de poly (vinylbenzylammonium)	33
E- Les polyacrylates ou méthacrylates à sites ammonium quaternaires.....	34
F- Les polyacrylamides ou méthacrylamides à sites ammonium quaternaires	37
IV- Conclusion	39
V- Références bibliographiques	40
CHAPITRE II - NOUVEAUX POLYMÈRES AMPHIPHILES CATIONIQUES : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	50
I- Introduction	50
II- Synthèse des nouveaux polymères amphiphiles cationiques	52
II-1. Méthode de synthèse n°1	53
II-2. Méthode de synthèse n°2	56
II-2.1. Synthèse des monomères amphiphiles IV.....	56
II-2.2. Polymérisation des monomères amphiphiles IV	58
III- Synthèse d'amphiphiles moléculaires modèles	62
IV- Caractérisation des nouveaux composés synthétisés.....	63
IV-1. Prépolymères III	63

IV-1.1. Résonance Magnétique Nucléaire	63
IV-1.2. Propriétés macromoléculaires.....	64
A- Solubilité	64
B- Viscosité	64
C- Chromatographie d'exclusion stérique, masses molaires moyennes	65
IV-2. Monomères amphiphiles IV	66
IV-2.1. Résonance Magnétique Nucléaire	67
IV-3. Polymères amphiphiles cationiques II	72
IV-3.1. Résonance Magnétique Nucléaire	72
IV-3.2. Propriétés macromoléculaires.....	74
A- Solubilité	74
B- Viscosité	75
IV-4. Amphiphiles moléculaires modèles	76
V- Conclusion	78
VI- Références bibliographiques.....	80

CHAPITRE III - PROPRIÉTÉS EN SOLUTION AQUEUSE DES NOUVEAUX POLYMÈRES AMPHIPHILES CATIONIQUES.....

I- Introduction	82
II- Etude viscosimétrique	84
II-1. Rappels sur les propriétés de viscosité des solutions de polymère	84
II-2. Influence de l'eau sur le comportement hydrodynamique des nouveaux polymères amphiphiles cationiques	85
II-2.1. Solutions dans les alcools purs.....	86
II-2.2. Solutions dans les mélanges hydro-alcooliques	87
II-3. Effets de la structure sur la formation des repliements hydrophobes	96
II-3.1. Effet de la taille de la chaîne alkyle latérale.....	96
II-3.2. Effet de la taille du segment espaceur	97
II-3.3. Effet d'un groupe méthyle sur l'enchaînement principal.....	97
II-4. Effet de la masse molaire moyenne sur la formation des repliements hydrophobes	98
III- Étude par spectroscopie de fluorescence	99
III-1. Principes de base.....	99
III-1.1. Utilisation de sondes de fluorescence	99
III-1.2. Sondes de polarité utilisées en spectroscopie de fluorescence	101
A- Le pyrène.....	101
B- Le (4-diméthylamino)cinnamylidènemalononitrile ou DMAC, rotor moléculaire.....	102
III-1.3. Influence du micro-environnement sur la fluorescence du pyrène et du DMAC ...	104
A- Cas du pyrène.....	104
B- Cas du rotor DMAC	105
III-2. Etude des nouveaux polymères amphiphiles cationiques par fluorescence du pyrène et du rotor moléculaire DMAC	106
III-2.1. Présentation des résultats	106
III-2.2. Étude de la variation de polarité subie par la sonde de fluorescence.....	111
A- Cas du pyrène.....	111
B- Cas du DMAC	112
C- Comparaison entre le pyrène et le DMAC	112
III-2.3. Effets de la structure sur la polarité des micro-domaines hydrophobes	112
A- Effet de la taille de la chaîne alkyle	113
B- Effet de la taille du segment espaceur E ou P	118
C- Influence du groupe méthyle en α de la fonction amide de l'unité répétitive	120

III-2.4. Effets de la masse molaire moyenne des polymères amphiphiles cationiques sur la formation et la polarité des micro-domaines hydrophobes	121
III-2.5. Comparaison du comportement des nouveaux polymères amphiphiles cationiques à d'autres systèmes amphiphiles cationiques.....	122
A- Comparaison avec des systèmes moléculaires parents	122
B- Comparaison avec d'autres types de polymères amphiphiles cationiques.....	125
IV- Tensiométrie	127
IV-1. Principes généraux sur les phénomènes d'adsorption des tensioactifs classiques aux interfaces mettant en jeu un liquide.....	127
IV-2. Propriétés tensioactives des nouveaux polymères amphiphiles cationiques	129
IV-3. Comparaison avec les amphiphiles moléculaires modèles.....	130
Conclusion.....	133
V- Références bibliographiques	135

CHAPITRE IV - ETUDE DES FILMS DE LANGMUIR OBTENUS À PARTIR DE POLYMÈRES AMPHIPHILES CATIONIQUES..... 137

I- Étude bibliographique.....	137
I-1. Introduction	137
I-2. Energie de surface	138
I-3. Adsorption des polymères amphiphiles.....	139
I-3.1. Loi d'échelle	140
I-4. Isotherme de compression	141
II- Films de Langmuir préparés à partir des nouveaux polymères amphiphiles cationiques	150
II-1. Description générale des isothermes obtenues.....	150
II-2. Effet de la quantité de polymère déposée à la surface	152
II-3. Effet de la vitesse de compression	153
II-4. Effet de la nature de la sous-phase : effet de sel	154
II-5. Stabilité des films	157
II-5.1. Hystérèse	157
II-5.2. Cinétique de relaxation des films de Langmuir	160
II-6. Effet de la longueur de la chaîne alkyle latérale	161
II-7. Effet du bras espaceur	164
II-8. Effet de la masse molaire moyenne du polymère	167
III- Conclusion	171
IV- Références bibliographiques.....	172

CHAPITRE V – PARTIE EXPERIMENTALE

I- Protocoles de synthèse et de caractérisation.....	175
I-1. Réactifs	175
I-2. Synthèse et caractérisation des monomères.....	175
I-2.1. Diméthylaminoalkylacrylamides I (Figure II-2, Tableau II-1)	175
I-2.2. Monomères amphiphiles IV : bromures de N-[2(ou 3)-alkyldiméthylammonio)éthyl (ou propyl)] (méth)acrylamide (Figure II-5, Tableau II-4).....	176
I-3. Synthèse et caractérisation des polymères.....	179
I-3.1. Synthèse des prépolymères III.....	179
I-3.2. Synthèse de poly(méth)acrylamides II par la voie I (Tableau II-3)	180
I-3.3. Synthèse de poly(méth)acrylamides II par la voie II (Figure II-3, Tableau II-5, II-6 et II-7).....	180
I-4. Synthèse et caractérisation des amphiphiles moléculaires modèles.....	181
II- Méthodes d'analyse et de caractérisation.....	183

II-1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire : RMN.....	183
II-2. Analyse élémentaire	183
II-3. Test de solubilité	183
II-4. Chromatographie par Exclusion stérique	183
III- Etudes physico-chimiques des propriétés amphiphiles.....	184
III-1. Viscosimétrie	184
III-1.1. En milieu chloroforme	184
III-1.2. En milieu hydro-alcoolique.....	184
III-2. Spectroscopie de fluorescence	185
III-2.1. Appareillage.....	185
III-2.2. Sondes de fluorescence	186
III-2.3. Préparation des solutions	186
III-3. Tensiométrie	188
III-3.1. Appareillage.....	188
III-3.2. Préparation des solutions	189
III-4. Balance de Langmuir	189
III-4.1. Principe de la méthode de la lame mouillable	190
III-4.2. Préparation des échantillons	190
III-4.3. Choix des facteurs expérimentaux.....	191
IV- Références bibliographiques.....	194
 CONCLUSION GENERALE	 195
 ANNEXES	 198
Liste des figures.....	198
Liste des tableaux.....	205
Formules et nomenclature des principaux monomères obtenus (page double dépliant)	209

LISTE DES SYMBOLES

CARACTERES GRECS

$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
α	Coefficient de Mark-Houwink
ε	Module d'élasticité
ϕ	Fraction volumique du monomère
Δ	Teneur minimale en eau
$\Delta\lambda$	Paramètre d'abaissement de polarité du DMAC
Φ	Rendement quantique de fluorescence
Γ	Excès de concentration à la surface
γ	Tension superficielle
η	Viscosité
η_{red}	Viscosité réduite
η_{sp}	Viscosité spécifique
λ	Longueur d'onde au maximum d'émission
λ_{em}	Longueur d'onde émise
λ_{exc}	Longueur d'onde d'excitation
λ_{max}	Longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence
μ	Potentiel chimique
ν	Fréquence
π	Pression de surface
δ	Déplacement chimique
Σ	L'aire de la surface

CARACTERES LATINS

A	Aire occupée par molécule ou unité monomère
A_t	Aire totale occupée par l'ensemble des molécules à l'interface
C	Concentration
CMC	Concentration micellaire critique
D	Distance moyenne entre les chaînes voisines
$E_T(30)$	Paramètre de Dimroth et Reichardt
F	Energie libre de surface
G^0	Energie libre de transition
g_D	Nombre de monomères
h	Constante de Planck
I	Intensité de fluorescence au maximum d'émission
I_1	Intensité de la première bande du spectre de fluorescence du pyrène
I_3	Intensité de la troisième bande de fluorescence du pyrène
I_1/I_3	Rapport de la première et la troisième bande du spectre de fluorescence du pyrène
$\Delta(I_1/I_3)$	Paramètre d'abaissement de polarité du pyrène
I_a	Intensité d'absorption à la longueur d'onde d'excitation
J	Constante de couplage
K_H	Coefficient d'Huggins
L	Epaisseur de la brosse
m/v	Masse par unité de volume
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en poids
M_w/M_n	Indice de polymolécularité
N	Degré de polymérisation
n	Nombre de moles
N_A	Nombre d'Avogadro
n_i	Nombre de moles de soluté à l'interface
n^s	Différence entre le nombre de moles de soluté à l'interface et le nombre de moles de soluté en solution
R	Constante des gaz parfaits
R_F	Rayon de Flory
S_0	Niveau d'énergie à l'état fondamental
S_i^*	Niveau d'énergie à l'état excité
T	Température
T_g	Température de transition vitreuse
U	Energie de cohésion d'un liquide
V	Volume
v/v	Volume par unité de volume
V_t	Vitesse
W	Travail

LISTE DES ABREVIATIONS

6-NBIC	6-nitro-benzisoxazole-3-carboxylate
AcOEt	Acétate d'éthyle
ADVN	2,2'-azo-bis-2,4-diméthylvaléronitrile
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutyronitrile
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation
BPO	Peroxyde de benzoyle
BuOH	Butanol
C ₆ D ₆	Benzène deutérié
CDCl ₃	Chloroforme deutérié
CES	Chromatographie par Exclusion stérique
CMC	Concentration Micellaire Critique
CTAB	Bromure d'héxadécyltriméthylammonium
DMAB	Diméthylamino azobenzène
DMAEMA	2-(diméthylamino)éthylméthacrylate
DMAPA	3-diméthylamino-1-propylamine
DMEDA	N,N-diméthyléthylènediamine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EtOH	Ethanol absolu
HI	Acide iodique
HLB	Hydrophilic lipophilic balance
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy
ICT	Intramolecular Charge Transfert
MALLS	Détecteur par diffusion de la lumière/ Multi-Angle Laser Light Scattering
MeOH	Méthanol
NMP	Nitroxyl Mediated Polymerisation
Nu	Nucléophile
Orange OT	1-(o-toluylo)-2-naphtol
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
1-PrOH	1-Propanol
P4VP	Poly(4-vinylpyridine)
PC ₁₆ VIB	Poly bromure de (3-héxadécyl-1-vinylimidazolium)
PC ₁₆ VPB	Poly bromure de (1-héxadécyl-3-vinylpyridinium)
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerisation
R-Hal	Agent alkylant
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SDS	Dodécylsulfate de sodium
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
TMS	Tétraméthylsilane

La nomenclature et les formules des monomères obtenus au cours de cette thèse font l'objet d'une double page dépliant en fin du manuscrit pour en faciliter la lecture.

Nouveaux polyamphiphiles cationiques : synthèse et étude de leur organisation en milieu aqueux et aux interfaces en relation avec leur structure.

Résumé :

Dans le but d'approfondir les connaissances fondamentales entre la structure des polymères associatifs intramoléculaires (polysavons) et leurs propriétés physico-chimiques en milieux aqueux, trois nouvelles familles de polymères amphiphiles cationiques ont été synthétisées par deux méthodes complémentaires permettant une grande variabilité de structure. Les polymères obtenus sont des poly(méth)acrylamides en peigne avec des groupes latéraux de type ammonium quaternaire portant une chaîne alkyle de taille variable. Une étude du comportement physico-chimique de ces polymères en solution, par viscosimétrie et spectroscopie de fluorescence avec deux sondes aux caractéristiques complémentaires, montre qu'ils présentent des propriétés de polysavons qui varient progressivement avec la structure des polymères amphiphiles étudiés, notamment la longueur de la chaîne alkyle latérale, la taille de l'espaceur entre les deux sites polaires amide et ammonium quaternaire et la masse molaire moyenne en nombre. En parallèle, la tensiométrie a montré que ces polyamphiphiles ont une très faible activité à l'interface eau/air confirmant la prédominance de l'effet hydrophobe, alors que les modèles moléculaires correspondants présentent d'excellentes propriétés tensio-actives. Des films de Langmuir ont ensuite été réalisés dans le cadre de la première étude de cette importance sur des polyamphiphiles cationiques. Dans ce domaine également, la grande variabilité de structure des polymères a permis des observations originales et de dégager de nouvelles relations entre la structure du polymère et les caractéristiques des isothermes de compression obtenues.

Mots clés :

Polymères amphiphiles cationiques. Micro-domaines hydrophobes. Relations structure/propriétés. Viscosimétrie. Spectroscopie de fluorescence. Tensiométrie. Films de Langmuir. Isothermes de compression.

New cationic polyamphiphilic polymers: Synthesis and investigation of their behaviour in aqueous media and at interfaces in relation to their structure.

Abstract :

In order to improve the fundamental knowledge of the relationships between the chemical structure of intramolecular associative polymers (polysoaps) and their physical chemical properties in aqueous media, three new families of cationic amphiphilic polymers were obtained by complementary methods offering great structure variability. The corresponding polymers were comb poly(meth)acrylamides with pendant ammonium groups with alkyl side chains of variable lengths. A first investigation of their physical chemical behaviour in aqueous solutions, by viscometry and fluorescence spectrometry with two complementary fluorescent probes, showed that they displayed polysoap properties which varied progressively with their chemical features, in particular the length of the alkyl side chain, the size of the spacer between the two polar amide and ammonium groups and the polymer molecular weight. Tensiometry confirmed the prevailing of the hydrophobic effect by showing that these polymers displayed a very weak activity at the water/air interface although the corresponding molecular models showed excellent tensio-active properties. Langmuir's films were eventually obtained in the first study of this importance on cationic amphiphilic polymers. Here again, the great structural variability enabled original observations and new structure/properties relationships were obtained for the corresponding compression isotherms.

Key words :

Cationic amphiphilic polymers. Hydrophobic microdomains. Structure/properties relationships. Viscometry. Fluorescence spectrometry. Tensiometry. Langmuir's films. Compression isotherms.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis environ une cinquantaine d'années, les polymères amphiphiles suscitent un intérêt croissant chez les chercheurs et dans l'industrie. Ils forment une classe importante regroupant des types très divers de macromolécules depuis les protéines, les polymères naturels modifiés jusqu'aux très nombreux polymères synthétiques. Leurs applications sont nombreuses et ne cessent de s'étendre à des domaines très variés : formulations thérapeutiques et cosmétiques, les échanges d'ions, la stabilisation des émulsions, les phases pseudo-stationnaires en chromatographie électrocinétique micellaire, la séparation d'énantiomères, la compatibilisation de mélanges de matériaux de polarités très différentes, ou la récupération des fluides pétroliers...

Lorsque les polymères amphiphiles sont utilisés en milieu aqueux, ils présentent une propriété très étudiée qui est leur caractère associatif, conséquence de l'effet hydrophobe s'exerçant sur leurs parties peu ou non polaires, principalement des chaînes hydrocarbonées. L'agrégation de ces chaînes se manifeste alors de manière intermoléculaire ou intramoléculaire et les deux modes présentent un intérêt aussi bien fondamental que pratique. Un certain nombre de travaux ont été réalisés pour essayer de relier ce type de comportement à la structure chimique du polymère ainsi qu'à son architecture.

Depuis une quinzaine d'années, le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) de l'ENSIC à Nancy et plus récemment en collaboration avec des chercheurs de l'Équipe de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'Université Nancy I-Henri Poincaré, s'intéresse aux polymères associatifs intramoléculaires (polysavons) et plus précisément à ceux qui portent des sites cationiques. Plusieurs études originales ont été développées, principalement en faisant évoluer l'architecture des polymères étudiés sur la base d'un important travail de synthèse : nouveaux sites cationiques, homopolymères à structure contrôlée, copolymères statistiques ou à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) avec un co-monomère très hydrophile, modifications chimiques de polymères.

Toutes ces études ont montré que les polymères possédant une longue chaîne alkyle latérale sur chaque unité de répétition (structure en peigne dense) sont particulièrement aptes à développer en présence d'eau des associations intramoléculaires qui conduisent à la formation de micro-domaines hydrophobes. Cette propriété est observée pour les homopolymères comme pour les copolymères à blocs comportant un bloc hydrosoluble même de taille importante. C'est encore vrai pour les copolymères statistiques, mais dans une moindre mesure. On observe en effet dans ce cas une diminution progressive de cette aptitude et une variation des propriétés des micro-domaines lorsque la proportion en co-monomère hydrophile augmente. L'agrégation intramoléculaire des chaînes alkyles peut alors se transformer en association intermoléculaire. Certaines propriétés des micro-domaines ont également été étudiées comme leur polarité et compacité internes, leur capacité à dissoudre des réactifs hydrophobes et à accélérer leurs réactions chimiques.

Une étude de la bibliographie montre par ailleurs que d'autres équipes ont également développé des travaux importants sur cette catégorie de polymères. Cependant, bien que dans certains cas la caractérisation des conformations adoptées par ces polymères ait été très approfondie, il existe encore relativement peu de travaux sur ce sujet. De ce fait, il y a également peu de relations concernant leur comportement associatif, les caractéristiques et les propriétés des micro-domaines générés en relation avec l'évolution d'éléments structuraux dans une même série d'homologues, comme la taille des groupements hydrophobes introduits, la géométrie des sites polaires, la masse molaire etc. Jusqu'à présent, les travaux ont été principalement réalisés sur des systèmes à chaque fois sensiblement différents et n'ont pas permis de tirer des conclusions précises en termes de relations propriétés-structure.

Une meilleure compréhension de ces phénomènes nécessite de réaliser des études systématiques sur des structures amphiphiles bien caractérisées et pouvant varier progressivement.

C'est dans ce contexte que se situent les travaux qui font l'objet de cette thèse en co-tutelle avec l'Université Djillali LIABES de Sidi Bel-Abbès en Algérie. Ils ont été réalisés en collaboration entre l'équipe du Professeur Driss AÏNAD-TABET de cette université, et deux laboratoires nancéiens : le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques à Nancy, sous la co-direction du Professeur émérite Pierre LOCHON à l'initiative de cette thèse et la direction d'Anne JONQUIERES, et l'Équipe de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'Université Nancy I-Henri Poincaré avec la participation d'Alain BREMBILLA, Arnaud FISCHER et Marie-José STEBE.

Pour atteindre l'objectif précédemment défini, il fallait s'intéresser à d'autres types de monomères précurseurs d'amphiphiles cationiques, aisément polymérisables et permettant une variation progressive de plusieurs éléments structuraux.

C'est le cas des monomères acryliques associés à une fonction amine tertiaire transformable en sel d'ammonium quaternaire par introduction d'une chaîne alkyle de taille variable. L'intérêt supplémentaire de ces monomères est de présenter une partie hydrophile constituée de deux sites polaires. Il devient ainsi possible d'étudier les conséquences de ces deux sites et de leur espacement, ce qui n'a encore été que très peu pris en compte dans la littérature. Mis à part leur utilisation dans la classe très particulière des macro-surfactants, les propriétés amphiphiles de ce type d'enchaînement macromoléculaire n'ont pas été décrites même pour le cas simple des homopolymères.

Les objectifs de cette thèse étaient donc de :

- définir une nouvelle catégorie de polymères amphiphiles sur la base des considérations précédentes
- de vérifier et d'exploiter la possibilité de faire varier leur structure sur plusieurs points
- de déterminer si leur comportement général correspondait bien à celui des polysavons
- de réaliser une étude complète de leurs propriétés amphiphiles en relation avec les variations de structure autorisées par la conception même de ces polymères.

Dans le premier chapitre, une large analyse bibliographique sur les polymères amphiphiles est développée en la focalisant progressivement sur les polysavons, ce qui permet d'aider à la synthèse de nouveaux polymères ciblés dans cette étude.

Le second chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de ces polymères et des composés modèles apparentés qui seront étudiés par la suite.

Le troisième chapitre rassemble les très nombreux résultats obtenus sur les propriétés amphiphiles en solution aqueuse des polymères cationiques synthétisés avec de fréquentes discussions sur leur relation avec la structure évolutive des polymères.

Le quatrième chapitre résulte d'une nouvelle collaboration avec Marie-José STEBE, directeur de recherche au CNRS dans l'Équipe de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'Université Nancy I-Henri Poincaré. Ce travail en commun étudie les films de Langmuir générés par ces nouveaux polymères à l'interface eau/air et décrit les propriétés évolutives de ces films en fonction des variations structurales des polymères.

Enfin la dernière partie rassemble les protocoles expérimentaux.

**CHAPITRE I - LES POLYMÈRES AMPHIPHILES :
ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE**

I- Introduction

Les amphiphiles (en grec, « *amphi* » : double, et « *philos* » : ami) sont définis comme des molécules constituées de groupements ayant des affinités opposées vis-à-vis d'un même solvant, très souvent l'eau. Plus généralement cette propriété est la conséquence de fortes différences de polarité entre ces groupements. En milieu aqueux les amphiphiles classiques, surfactants ou tensioactifs, sont composés d'une tête hydrophile et d'une ou deux chaînes alkyles hydrophobes. La présence de deux parties antagonistes dans une même structure confère à la famille des amphiphiles des propriétés caractéristiques en présence d'eau, comme l'adsorption aux interfaces, l'auto-organisation dans des micelles ayant des géométries variables, ainsi que l'agrégation dans des mésophases lyotropiques à des concentrations élevées en tensioactif.

L'essor des polymères, des méthodes de polymérisation ainsi que le développement des connaissances sur les macromolécules naturelles ont fait naturellement apparaître la notion de polymères ou de macromolécules amphiphiles qui forment maintenant une famille à part entière.

Il existe des différences de comportement et de propriétés entre les polymères amphiphiles et les molécules amphiphiles analogues. Nous avons essayé de les analyser en rassemblant les résultats dans le tableau I-1 :

Tableau I-1. Comparaison entre les polymères amphiphiles et leurs analogues moléculaires

Molécule amphiphile	Polymère amphiphile
<p>Variabilité moléculaire limitée</p> <ul style="list-style-type: none"> - Partie hydrophobe limitée à des chaînes hydrocarbonées et fluorocarbonées. - Partie hydrophile souvent des groupes ioniques ou non ioniques de taille limitée <p>Structure moléculaire très accessible et généralement bien connue</p>	<p>Grande variabilité structurale et architecturale</p> <ul style="list-style-type: none"> - Concept très large de partie hydrophile ou hydrophobe chacune d'entre elles pouvant être déjà de nature macromoléculaire. Possibilité d'ajuster la polarité de chaque partie - Variabilité de la masse molaire moyenne - Grande variété d'architectures : en peigne, à blocs, en étoile, etc. <p>Structures plus complexes \Rightarrow plus difficiles à étudier.</p>
<p>Comportement d'agrégation</p> <ul style="list-style-type: none"> - CMC à des concentrations relativement élevées $10^{-3} \leq \text{CMC} \leq 1 \text{ M}$ - Concentrations plus élevées \Rightarrow organisations plus complexes 	<p>Comportement d'agrégation</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pas de CMC (polysavons) ou CMC à des concentrations très faibles (macrosurfactants) $10^{-9} \leq \text{CMC} \leq 10^{-4}$ - Concentrations plus élevées \Rightarrow non possible ou structures encore mal connues
<p>Faible influence de la masse molaire</p> <ul style="list-style-type: none"> -Grande mobilité moléculaire -Dissolution rapide dans l'eau au dessus T_{Krafft} - Coefficient de diffusion élevé -Échanges cinétiques rapides \rightarrow mouillage efficace. 	<p>Forte influence de la masse molaire</p> <ul style="list-style-type: none"> -Mobilité moléculaire diminuée -Dissolution lente dans l'eau pour certains polymères amphiphiles ou dissolution directe dans l'eau impossible -Coefficient de diffusion faible - Échanges cinétiques lents \rightarrow L'équilibre micellaire peut prendre quelques jours \rightarrow Formation d'agrégats

<p style="text-align: center;">Propriétés tensioactives</p> <ul style="list-style-type: none"> - Forte réduction de la tension superficielle - Tension superficielle constante après la CMC - Pouvoir moussant souvent élevé - Stabilisation des colloïdes par des répulsions électrostatiques - Emulsifiant pour les huiles - Bon dispersant pour particules solides - Pouvoir solubilisant moyen 	<p style="text-align: center;">Propriétés tensioactives</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réduction faible de la tension superficielle - Diminution de la tension superficielle après la CMC si elle existe - Pouvoir moussant faible et ajustable - Stabilisation des colloïdes par effets électrostatiques et stériques - Capacité émulsifiante faible à moyenne - Dispersant excellent pour particules solides - Pouvoir solubilisant élevé modulable
	<p style="text-align: center;">Propriétés particulières</p> <ul style="list-style-type: none"> - Agrégation possible dans des solvants organiques et dans un mélange de solvants - Changement de mode de micellisation et des propriétés tensioactives en fonctions des paramètres extérieurs (pH, température, force ionique) - Adaptation possible des polymères pour des applications spécifiques (ex : solubilisation de substances hydrophobes, encapsulation de médicaments, etc.)

Un des intérêts majeurs des macromolécules amphiphiles est la possibilité de prédéfinir et de réaliser une grande diversité de structures et d'architectures. Cela permet d'élargir les investigations scientifiques et éventuellement de définir des solutions optimales dans divers domaines d'applications. Pour ce dernier point, les exemples suivants illustrent la diversité des problèmes abordés et d'utilisation potentielle relevée dans la littérature scientifique et industrielle :

- Application comme agents conditionneurs de cheveux dans la fabrication de shampoings [1-3] et de teintures pour les cheveux [4,5].
- Formulation de produits cosmétiques et pharmaceutiques pour retarder le vieillissement de la peau [6].
- Agents de "compatibilisation" lors de mélanges de polymères incompatibles [7,8]
- Modification des propriétés de surface de certains matériaux [9]
- Stabilisation des systèmes colloïdaux et dispersés [10]
- Modélisation de l'action catalytique des enzymes par polymères amphiphiles portant des fonctions catalytiques [11]
- Récupération assistée du pétrole [12,13]
- Intérêt particulier dans le domaine médical pour la recherche de systèmes transporteurs de médicaments. Le but est de stabiliser des dispersions instables ou à caractère labile en y incorporant des monomères tensioactifs et en les polymérisant. Les premiers résultats publiés par Fendler, se sont avérés prometteurs dans le cas de la polymérisation de vésicules [14,15] présentant une stabilité accrue, comparée à celle des micelles qui ne conservent pas leur structure au cours de la polymérisation. Depuis, plusieurs travaux se sont succédés dans cette thématique [16-18].
- Agents biomimétiques, émulsifiants et agents dispersants [19-23].
- Agents biocompatibles entrant dans le traitement des maladies inflammatoires [24] et génétiques [25].
- Traitement des eaux polluées par concentration des substances organiques hydrophobes [26].

- Ceratins polymères amphiphiles montrent une activité antibactérienne et une sélectivité pour les bactéries [27].
- Une nouvelle branche d'applications des polymères amphiphiles vers laquelle s'orientent les travaux et qui mérite d'être citée, est l'utilisation de ces polymères dans des méthodes destinées au traitement des cellules cancéreuses [28-31].
- Agents floculants [23], agents solubilisants de cristaux liquides [32] et de sels métalliques [33].

L'intérêt pour les polymères amphiphiles a débuté avec les premiers travaux réalisés par Strauss et al. [34-36] dont l'un des objectifs était de relier les propriétés à la structure moléculaire. Les observations portaient sur les composés obtenus par quaternisation incomplète de la poly (2-vinylpyridine) par des bromures d'alkyles et d'étudier les propriétés de systèmes polymères avec une unité de répétition de structure équivalente à celle de tensioactifs mais qui seraient reliés de façon covalente, afin de pouvoir mieux comprendre les propriétés des micelles de tensioactifs classiques. Ils sont également les premiers à montrer la capacité qu'ont ces polymères à dissoudre dans leurs solutions aqueuses des substances hydrophobes aliphatiques et aromatiques [37].

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence, dans leur structure, de groupements ou parties peu polaires et hydrophobes. En présence d'eau ces derniers ont tendance à s'associer en domaines plus ou moins larges ou encore en réseaux. Ces associations peuvent être intermoléculaires et donner selon la structure et la taille des macromolécules mises en jeu, des solutions visqueuses, des gels ou encore des micelles. Dans d'autres cas l'association est intramoléculaire par repliement des macromolécules sur elles même créant ainsi des micro-domaines hydrophobes de dénominations diverses : pseudo-micelles (par analogie aux micelles de tensioactifs), micelles intrachaînes, micelles unimoléculaires (unimer micelles) etc. Les polymères qui les génèrent constituent alors la catégorie des polysavons (polysoaps). Cependant jusqu'à nos jours, les études physico-chimiques engagées dans cette thématique montrent la difficulté de définir précisément la structure conformationnelle de ces macromolécules qui est conditionnée par de nombreux paramètres dont les plus importants sont : la balance hydrophile/hydrophobe, la solubilité, la densité des groupements hydrophobes etc.

Comme dans le cas des amphiphiles moléculaires, les polymères amphiphiles peuvent être caractérisés par la nature de leurs parties polaires:

- Les polymères amphiphiles ioniques (anionique, cationique, zwitterionique)
- Les polymères amphiphiles non-ioniques

II- Structure et synthèse des polymères amphiphiles

II-1. Structure des polymères amphiphiles

Les polymères amphiphiles se présentent dans des géométries ou architectures variées. Les plus courantes (Figure I-1) sont les structures à blocs, en peigne, alternées, en étoiles ou dendrimères.

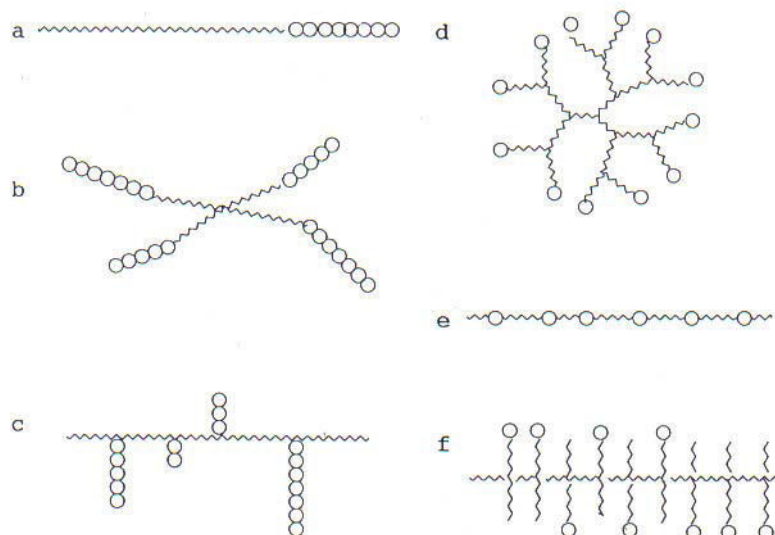


Figure I-1. Différentes structures de polymères amphiphiles : a: Copolymères à bloc, b: Etoiles, c: Copolymères à structure en peigne aérée, d: Dendrimères, e: Copolymères alternés, f: structure en peigne dense

○ Tête hydrophile, \wedge Queue hydrophobe

II-2. Classification des polymères amphiphiles

Les tentatives de classification les plus claires concernent les polymères cationiques qui ne sont pourtant pas les macro-amphiphiles les plus étudiés. L'une des premières, celle de Wessling et Pickelman [38], consiste principalement à distinguer les polysavons (polysoaps) cationiques des autres édifices cationiques par leur aptitude à former des micro-domaines hydrophobes intramoléculaires. Dans ces polymères, on peut définir une unité de répétition qui est amphiphile par elle-même.

- ❖ Les polysavons possèdent des unités de répétition ayant un caractère tensioactif. Les charges positives sont incorporées dans l'enchaînement principal, ou bien dans des groupements latéraux eux-mêmes reliés à une longue chaîne alkyle. Les polysavons cationiques combinent le caractère polyélectrolyte et tensioactif dans une seule entité. Ces espèces possèdent de faibles viscosités en solution aqueuse et un grand pouvoir solubilisant des espèces hydrophobes.
- ❖ Les polymères tensioactifs sont composés d'unités monomères, qui individuellement ne présentent pas un caractère tensioactif. Le comportement des "polymères tensioactifs" n'est pas comparable à celui des "polysavons". Les polymères tensioactifs montrent une formation typique des micelles réversibles quand la masse molaire et le nombre des groupes hydrophobes sont faibles.

Par la suite, Berger [39] distingue deux catégories de macro-amphiphiles en fonction de la position de la charge positive:

- ❖ "Internal cationic polymers" : où la charge cationique est située sur la chaîne principale. Ce type de polymères représente la classe des ionènes, connus depuis 1920, et qui s'obtiennent par condensation de composés bifonctionnels portant des groupements aminés ou halogénés. Sonessa, Ander, Knapick et al. [40,41] ont synthétisé une famille d'ionènes variant par la longueur de la chaîne alkyle latérale et la densité de charge. Ils ont démontré que lorsque la longueur de la chaîne alkyle pendante augmente, on peut observer une transition de type polyélectrolyte -polysavon et que l'effet de la densité de charge est négligeable devant celui de la chaîne alkyle latérale.
- ❖ "External cationic polymers" dans lesquels la charge cationique n'appartient pas à la chaîne principale. Ils s'obtiennent par modification chimique de polymères précurseurs ou par polymérisation de monomères amphiphiles. Cette classe de polymères rassemble les sels quaternaires de polyvinylbenzylammonium, de polyvinylimidazolium et de polyvinylpyridinium.

Enfin plus récemment, Laschewsky et al. [42] présentent une classification basée sur la situation de la chaîne principale de polymère par rapport aux groupements alkyles. Quatre types de géométrie peuvent être ainsi définis, comme le montre la figure I-2 :

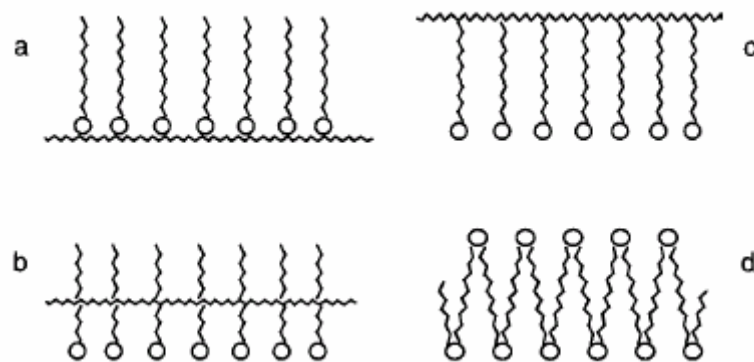


Figure I-2. Schématique représentation des différentes catégories de macroamphiphiles cationiques selon Laschewsky : (a) tête-tête, (b) milieu de chaîne, (c) tête-queue, (d) chaîne principale

Cette classification ne prend finalement en compte que les structures relativement simples, principalement en peigne et donc de comportement polysavons. C'est ainsi que les structures à blocs n'apparaissent pas.

- Géométrie "tête-tête" : la chaîne principale est située à proximité de la tête polaire, cette géométrie est appelée aussi "attachement frontal".
- Géométrie "tête-queue" : la chaîne principale et la tête polaire sont séparées par la chaîne alkyle, cette géométrie est appelée aussi : "attachement terminal".
- Géométrie "Milieu de chaîne" : la chaîne principale et la tête polaire sont séparées par quelques segments espaceurs flexibles.
- Géométrie "chaîne principale" : La tête polaire appartient à la chaîne principale.

II-3. Modes de synthèse des polymères amphiphiles

II-3.1. Polymérisation de monomères tensioactifs ("micellisables")

La polymérisation de monomères tensioactifs dépend de l'organisation adoptée par ces derniers dans le milieu réactionnel. Les paramètres cinétiques et la structure macromoléculaire sont liés aux modes d'association et d'orientation des monomères amphiphiles. Diverses études ont été réalisées sur leur polymérisation notamment lorsqu'elle se déroule dans des systèmes organisés :

A- Polymérisation en milieu micellaire

Bistline et al. furent les premiers à réaliser des essais de polymérisation de monomères tensioactifs [43], en vue d'étudier les propriétés détergentes de poly (allyl α -sulfopalmitate) et de poly (allyl α -sulfostéarate). Par la suite, on relève plusieurs travaux sur la polymérisation en milieu micellaire de monomères tensioactifs non ioniques, anioniques et cationiques [44-49].

Généralement la structure micellaire qui est issue d'un phénomène dynamique n'est pas conservée, et dans de nombreux cas le polymère se retrouve sous forme d'une suspension solide plus ou moins stable au cours de la polymérisation. L'obtention éventuelle de micelles "polymérisées" n'est possible que si le monomère possède une structure particulière dépendant des positions relatives du groupement polymérisable et de la tête polaire ou dans le cas d'une méthode de polymérisation particulière, photochimique par exemple.

B- Polymérisation de vésicules

Les vésicules offrent l'avantage de conserver leur structure après polymérisation. En effet, elles ont fait l'objet de nombreuses recherches [50-54], dont l'objectif était d'examiner si les polymères conservaient la structure vésiculaire prise préalablement en solution par les monomères amphiphiles utilisés.

La polymérisation vésiculaire est réalisée en utilisant l'AIBN ou $K_2S_2O_8$ comme amorceur radicalaire, ou bien par exposition à des radiations ultraviolettes.

Les vésicules polymères sont stables au niveau thermique et morphologique par rapport à leurs analogues non polymérisées, d'où il est possible de préparer des vésicules polymères stables avec des dimensions contrôlées. En plus, les vésicules polymères gardent la fluidité des vésicules non polymérisées et subissent une transition de phase thermotropique. Cela permet de les exploiter dans des applications potentielles comme :

- Biotechnologie,
- Encapsulation de principes actifs,
- Photosynthèse artificielle,
- Conversion de l'énergie solaire,
- Procédés membranaires

C- Autres milieux de polymérisation

La polymérisation de monomères capables de former des micelles a également été réalisée avec succès dans beaucoup d'autres milieux que l'eau.

- Polymérisation en monocouches aux interfaces air/liquide ou liquide/liquide [55]
- Polymérisation de cristaux liquides lyotropes ou thermotropes [56-59]
- Polymérisation en émulsion en présence de monomères tensioactifs [60]
- Polymérisation en micelles inverses [61]
- Polymérisation en milieu homogène dans un solvant organique
- Polymérisation de monomère tensioactif en solution moussante [62], où la structure liquide cristalline est conservée après polymérisation.

II-3.2. Copolymérisation de monomères hydrophiles et de monomères hydrophobes

La synthèse de copolymères amphiphiles peut se heurter à certaines difficultés dues à la différence de solubilité entre monomères hydrophiles et monomères hydrophobes. Néanmoins beaucoup de techniques et de méthodes sont utilisées comme la copolymérisation en phase micellaire, la copolymérisation radicalaire interfaciale [63], la copolymérisation homogène en solution [64], la copolymérisation par transfert de groupes [65], la polymérisation anionique vivante [66] et les polymérisations radicalaires contrôlées [67].

On peut distinguer deux types de copolymères :

- Les copolymères à blocs ;
- Les copolymères statistiques et les copolymères alternés.

Le cas des polymères obtenus par polycondensation sera exposé à part.

A- Copolymères à blocs

Les copolymères amphiphiles à blocs sont généralement appelés : "macro surfactants". Les premières synthèses réalisées étaient limitées à des copolymères diblocs comprenant le poly(oxyde d'éthylène) comme bloc hydrophile et le poly(oxyde de propylène) comme bloc hydrophobe [68-70]. Les recherches se sont orientées ensuite vers d'autres structures comme les diblocs poly(styrène) – bloc – poly(acide acrylique), où le bloc hydrophobe est à l'état vitreux à température ambiante et ce type de structure a fait l'objet de plusieurs études [71-74].

Garnier et al. [75] ont publié une étude récente sur des copolymères amphiphiles diblocs où la nature du bloc hydrophobe qui est le poly(butylacrylate) est fixée alors que celle du bloc hydrophile varie. L'objectif était d'examiner l'influence de la polarité et/ou de la masse molaire du bloc hydrophile sur le mode d'agrégation et de comparer les propriétés aux interfaces des copolymères amphiphiles résultants à celles du tensioactifs standards.

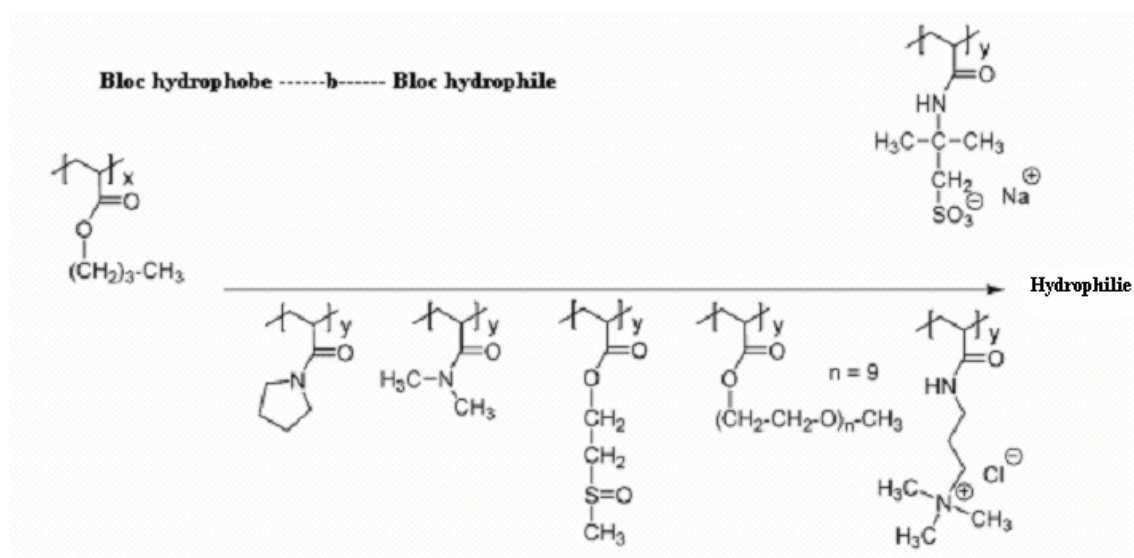


Figure I-3. Polymères amphiphiles diblocs comportant un bloc hydrophobe fixe et un bloc hydrophile de nature variable [77]

En comparant les différents systèmes analysés, l'auteur en déduit que l'activité de surface des macro surfactants est gouvernée par la longueur et la nature du segment hydrophile.

Le développement considérable des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée dans les années 90 a fortement simplifié la synthèse des copolymères à blocs comparativement aux méthodes de polymérisation anionique et cationique classiques utilisées dans les conditions vivantes. Ces techniques ont conduit à une plus grande diversité chimique des blocs utilisables et permettent la synthèse d'un grand nombre d'architectures amphiphiles par l'addition séquentielle de monomères [67,76-78]. Les 3 méthodes les plus utilisées sont :

*La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (**ATRP**) [79-83]. Elle nécessite l'usage d'halogénures d'alkyles comme amorceur et un catalyseur qui est un complexe d'un ion métallique comme Cu(I). Elle permet la synthèse des copolymères amphiphiles à blocs avec une structure bien définie à partir de monomère de type styrène, pyridine, méthacrylate ou méthacrylamide. Les réactions sont possibles, selon le cas, dans des milieux de différentes polarités et même en milieu aqueux.

*La polymérisation radicalaire contrôlée par l'utilisation de radicaux nitroxyde (**NMP**) [72,84]. Elle assure un bon contrôle de la polymérisation et permet seule ou couplée avec d'autres techniques de polymérisation d'obtenir des architectures amphiphiles complexes. Cette méthode nécessite des températures en moyenne plus élevées que la précédente. Assez longtemps cantonnée à être réalisée en masse ou dans un solvant organique, plus récemment la synthèse de polymères par NMP en milieu aqueux homogène ou en émulsion a été décrite [85,86].

*La polymérisation par transfert dégénératif (**RAFT**) [87,88] est basée sur le transfert d'activité entre les chaînes de polymère par un agent spécifique. Cette technique engendre des polymères purs [77], ce qui est important pour l'étude du comportement des polymères diblocs, car la présence d'un taux faible d'impuretés, comme les catalyseurs résiduels de l'ATRP influe sur le comportement de ces derniers.

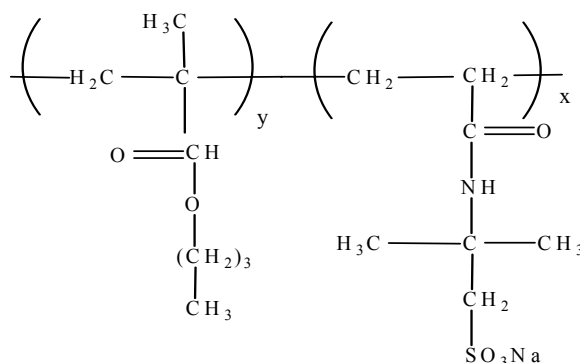
En conclusion, l'ATRP, la NMP et la RAFT sont des techniques efficaces pour la synthèse de copolymères amphiphiles à blocs avec bon contrôle de la taille et d'homogénéité des blocs.

B- Copolymères statistiques et alternés

Ce type de copolymères a été principalement obtenu par voie radicalaire. On citera trois exemples différant par la nature de la partie polaire du polymère visé.

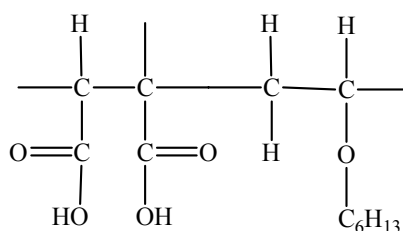
B-1 Copolymères non ioniques

Les poly[(butylméthacrylate) -co- (2-acrylamido-2-méthylpropane de sodium)] ont été obtenus par copolymérisation radicalaire dans la DMF en utilisant le 2,2'- azobis isobutyronitrile (AIBN) comme amorceur et en faisant varier la composition en comonomères [89].

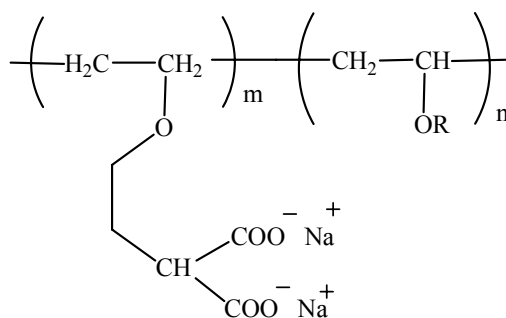


B-2 Copolymères anioniques

Plusieurs travaux dus à Strauss et al. [90], mais également à d'autres chercheurs concernent les copolymères alternés de l'anhydride maléique et d'alkyl vinyl éthers hydrolysés.

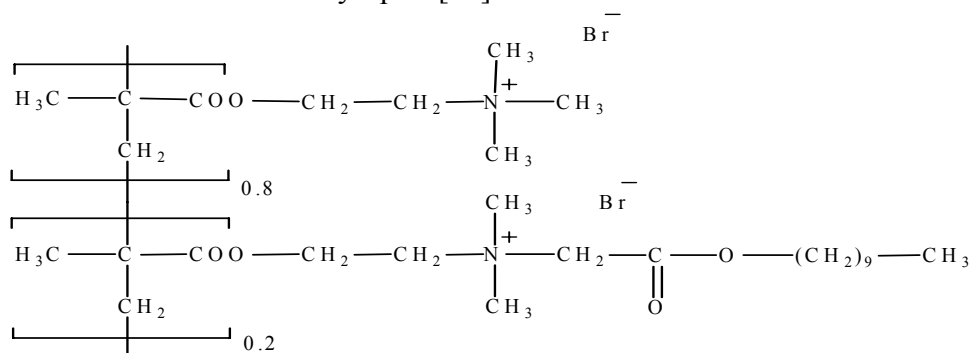


On citera encore les copolymères amphiphiles de vinyl éthers porteurs d'une fonction carboxylate et de vinyl éthers porteurs d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe [91]. Ces copolymères sont obtenus par polymérisation cationique vivante initiée par le système (HI/I₂), ce qui permet de contrôler la masse molaire du copolymère et sa composition.

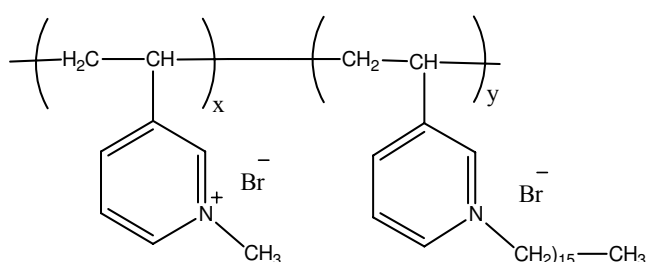


B-3 Copolymères cationiques

* Copolymères à base d'esters méthacryliques [92] :



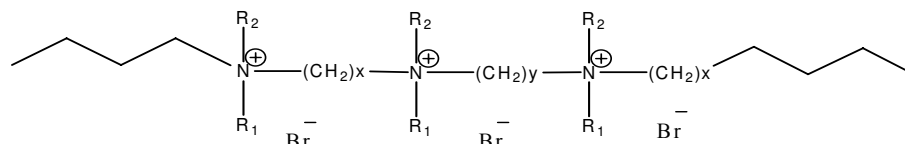
* Copolymères à base de sel quaternaires de 3-vinyl pyridinium [93] qui combine un monomère purement hydrophile et un monomère amphiphile permettant d'observer en solution aqueuse selon le rapport x/y un comportement polysavon ou une association intermoléculaire



II-3.3. Polycondensation

Cette voie de synthèse a été utilisée pour la synthèse des ionènes, polyesters et les polyuréthanes.

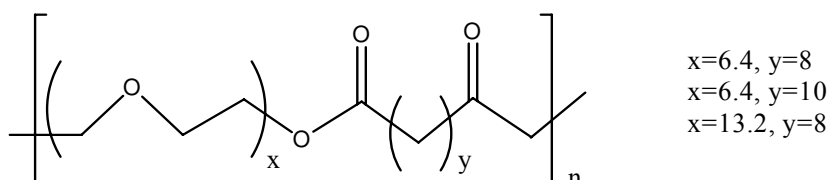
Ionènes: Ce sont des enchaînements cationiques qui s'obtiennent par polycondensation de monomères bifonctionnels portant des groupements aminés et halogénés. Ils peuvent avoir des structures très variables [41,94,95].



R₁, R₂ : radical alkyle

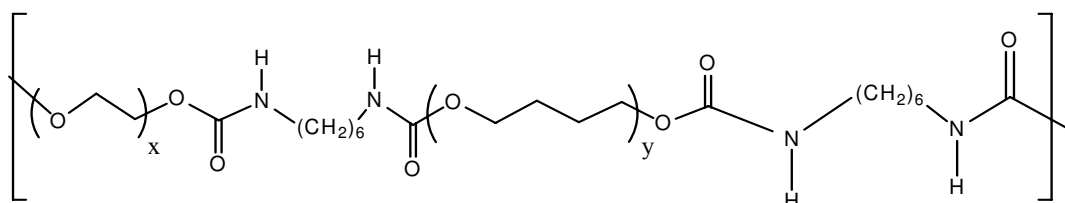
Polyesters [96] :

Par exemple ceux impliquant des séquences polyoxyéthylènes comme blocs hydrophiles



Polyuréthanes [97-100] :

Ici encore un exemple de séquences hydrophiles polyoxyéthylène x avec une balance hydrophile/hydrophobe qui varie avec le rapport x/y, représentant le nombre relatif des séquences hydrophobes polytétraméthylène oxyde



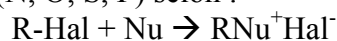
Les deux familles précédentes entrent dans la catégorie des polymères multiblocs alternés

II-3.4. Modifications chimiques de polymères

C'est une méthode très largement utilisée pour obtenir des macroamphiphiles de nature variée. La modification chimique peut être réalisée sur un polymère hydrophile comme un polysaccharide afin de lui conférer un caractère hydrophobe. Inversement, on peut modifier un polymère hydrophobe pour introduire une composante hydrophile.

L'introduction de sites ioniques donc hydrophiles a fait souvent appel à cette méthode:

- C'est ainsi que l'introduction de groupements anioniques sur un polymère a été réalisée par hydrolyse de fonctions esters déjà présentes [101,102], ou par métallation de polymères porteurs de liaisons C-Hal, suivie d'une réaction avec CO₂ [103].
- L'obtention de polymères cationiques a fait appel à la réaction d'alkylation d'atomes nucléophiles (N, O, S, P) selon :



Où Nu est le nucléophile et R-Hal un agent alkylant.

Le polymère siège de la modification peut être porteur soit de fonctions nucléophiles [34] soit de sites alkylants [38].

Les sites nucléophiles utilisés sont souvent des hétérocycles basiques, des sulfures, des amines ou phosphines tertiaires. Les sites alkylants sont principalement des groupements monohalogénés.

Dans le cas des polymères non ioniques, les modifications réalisées concernent l'introduction de groupements hydrophobes au sein de polymères hydrophiles comme les polysaccharides [104] ou autre enchaînement macromoléculaire [105]. Ou le greffage de polymères hydrophiles sur un polymère à caractère hydrophobe [106,107].

En conclusion la modification chimique de polymères s'avère être une méthode intéressante pour l'obtention de polymères amphiphiles, avec l'avantage d'offrir souvent une variation continue de la composition du polymère. Néanmoins, lors d'une modification partielle, les substituants (hydrophiles ou hydrophobes) sont fixés de façon aléatoire et il est difficile de caractériser la structure moléculaire du polymère résultant.

III- Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence dans leur structure de parties, séquences ou groupements ayant des polarités très différentes (polaires et très peu polaires) et par conséquent une affinité très différente pour les solvants et en particulier pour l'eau. Cette particularité leur confère des propriétés originales d'organisation en solution aqueuse et aux interfaces impliquant une phase aqueuse.

Ces propriétés ont intéressé les chercheurs à deux niveaux. D'une part, les parties hydrophobes ont la possibilité de s'associer entre elles en solution en formant des architectures variables, on parle alors de comportement "associatif", et d'autre part, les polymères amphiphiles peuvent s'adsorber et s'organiser aux interfaces. Par conséquent, ils peuvent modifier les propriétés de surface et améliorer la compatibilité de deux phases immiscibles.

Dans cette partie, l'exposé sera limité aux phénomènes d'association et l'accent sera plus particulièrement mis sur les polymères associatifs intramoléculaires.

Le phénomène d'association qui existe dans le cas des polymères amphiphiles en solution aqueuse est provoqué par l'effet hydrophobe des segments apolaires qui ont alors tendance à l'agrégation avec expulsion des molécules d'eau qui les solvatent. Il a lieu soit entre macromolécules différentes (associations intermoléculaires), soit au sein d'une même macromolécule (agrégation intramoléculaires). On obtient donc des solutions micro ou nano hétérogènes et les zones riches en groupes non polaires qui résultent de ces associations, sont considérées comme des micro ou nano-domaines hydrophobes avec des tailles, structures et formes variées.

III-1. Polymères associatifs intermoléculaires

Ce sont des polymères qui possèdent une grande richesse structurale. Il est possible de les classer en deux grandes familles :

- Les polymères à blocs et greffés
- Les polymères modifiés

III-1.1. Les copolymères à blocs et greffés

Les copolymères amphiphiles à blocs constituent une classe particulière de tensioactifs ; ils sont également appelés "polymères tensioactifs" ou "macrosurfactants". En les comparant aux tensioactifs classiques, ils montrent une mobilité réduite et un faible coefficient de diffusion, ce qui aura une conséquence sur l'établissement de l'équilibre entre les micelles du polymère.

L'importance des copolymères à blocs est manifeste car il est possible de faire varier la longueur et la nature des blocs hydrophiles ainsi que celle des blocs hydrophobes ce qui permet d'optimiser leurs propriétés associatives. L'intérêt pour cette classe ne cesse de croître en raison de leurs propriétés diversifiées.

La micellisation des copolymères à blocs dans un solvant sélectif à l'un des blocs est un aspect typique de leurs propriétés colloïdales. Quand un copolymère à blocs est dissout dans un solvant, ce dernier sera un bon solvant pour le premier bloc mais plutôt un précipitant pour le second. Les chaînes du second bloc du copolymère s'associent alors de façon réversible afin de former des agrégats micellaires. Ces micelles sont souvent sphériques avec une distribution dans leur taille, mais qui peut changer sous certaines conditions.

Les recherches au sujet du comportement colloïdale des copolymères à blocs ont été initiées par les travaux de Merrett [108] suivies par les travaux de Molau durant les années soixante [109]. Puis arrivent les investigations de Price [110] et Piirma [111] qui ont étudié la synthèse et les propriétés colloïdales en solution de copolymères à blocs comprenant le poly(oxyde d'éthylène) comme un des segments.

Ce type de recherche a été grandement facilité par la variété d'architectures obtenues récemment par des techniques de polymérisation contrôlée. Ces techniques ont permis la synthèse de copolymères à blocs avec une structure, une composition et une masse molaire bien définies. Les diverses stratégies de synthèse ont conduit à des copolymères de type diblocs (AB), triblocs (ABA ou BAB) et multibloc (AB)_n, d'où l'on a extrait ici quelques exemples: la figure I-4 suivante rassemble les enchaînements macromoléculaires souvent utilisés pour l'élaboration de copolymères à blocs :

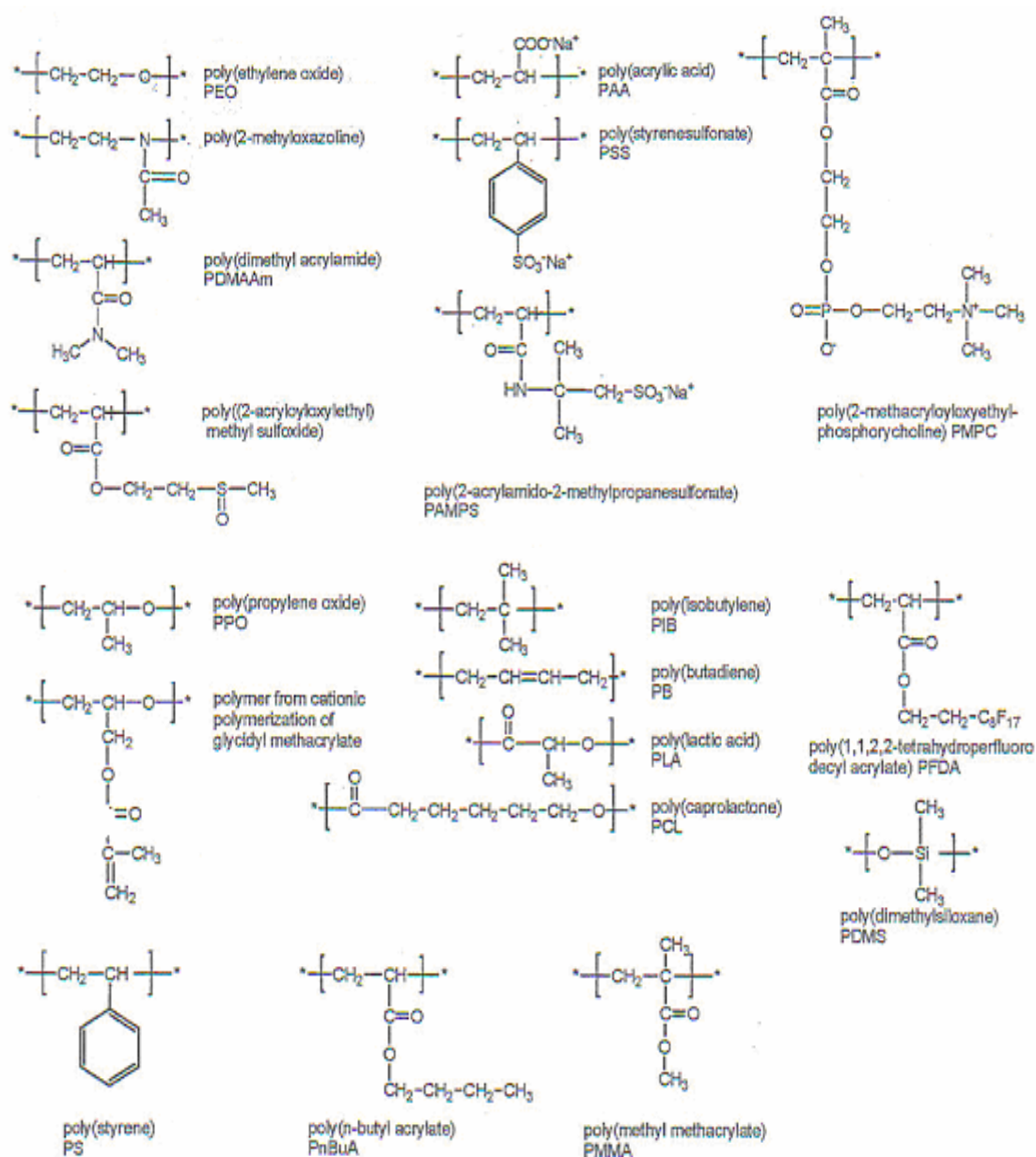


Figure I-4. Unités de répétition de segments polymères entrant dans l'élaboration de macrosurfactants [75]

L'auto-association des copolymères à blocs conduit à beaucoup de morphologies différentes (une trentaine) comme des micelles sphériques, hexagonales, des lamelles, et des vésicules.

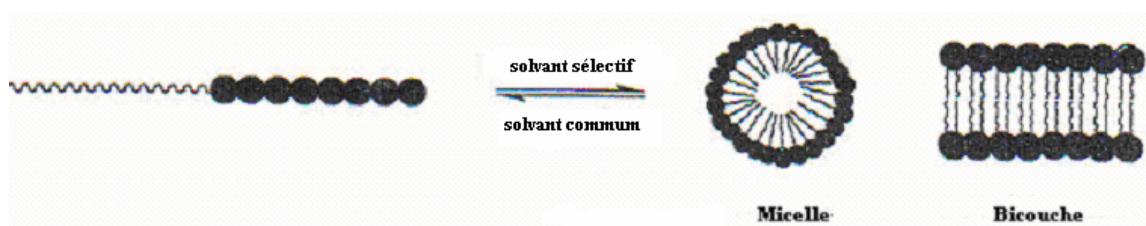


Figure I-5. Schéma d'auto-assemblage de copolymères amphiphiles à blocs en solution [75]

La polarité et la distribution en masse de chaque bloc, la masse molaire totale du copolymère ont un effet sur la taille, la géométrie et le nombre d'agrégation des associations formées par ce copolymère. Ces paramètres structuraux macromoléculaires contrôlent les propriétés macroscopiques comme l'effet moussant et épaississant. Ajuster ces paramètres est une méthode adéquate de synthèse de macrosurfactants avec des propriétés uniques. C'est le cas du système conçu par Matsuoka et al.[112] à partir d'un bloc anionique, poly(styrène)-bloc-poly(styrène sulfonate). Ce type de polymère forme des agrégats micellaires en milieu aqueux, ne s'adsorbe pas à la surface et ne mousse pas.

Un autre paramètre pris en compte lors de la synthèse, est la température de transition vitreuse (T_g). La T_g du bloc insoluble dans un solvant sélectif influe sur l'échange dynamique du système micellaire formé. Les copolymères à blocs comprenant un segment insoluble ayant une T_g élevée, tendent à former des micelles avec des cœurs rigides, le système est appelé donc "Frozen", et par la suite il n'y a pas d'échange micellaire. Au contraire ceux avec un bloc hydrophobe ayant une T_g basse forment des cœurs de micelles avec des chaînes mobiles et assurent un échange.

Afin d'étudier la morphologie et le comportement en solution aqueuse de ces polymères associatifs, différentes méthodes ont été utilisées et ont permis de dégager certaines propriétés :

- ❖ Effet épaississant : la viscosité réduite augmente avec la concentration en polymère indiquant qu'un réseau est formé par agrégations hydrophobes intermoléculaires.
- ❖ Propriétés tensioactives : les copolymères à blocs montrent une mobilité réduite et un faible coefficient de diffusion, ce qui influe sur l'établissement de l'équilibre entre les micelles du polymère et l'interface imposée à la solution.
Par comparaison avec les tensioactifs classiques, les valeurs de concentration micellaire critique (CMC) sont faibles. Elles se situent dans un intervalle de 10^{-9} à 10^{-4} M [23,60].
- ❖ Les propriétés d'adsorption des copolymères amphiphiles à blocs au niveau de la couche stabilisatrice de tensioactif a montré de bons résultats dans le domaine des microémulsions. L'addition d'une petite quantité de ces polymères dans une microémulsion augmente la capacité de solubilisation du tensioactif. Cet effet est appelé "Efficiency boosting".
- ❖ Lorsque des particules solides sont ajoutées à une solution de copolymères amphiphiles à blocs, le bloc insoluble forme une couche polymère dense sur la surface du solide à l'équilibre, et le bloc hydrophile est exposé au milieu aqueux. La nature des interactions entre le macrosurfactant et le substrat est physique ou bien chimique. Il a été noté que la CMC du polymère tensioactif et les interactions physiques jouent un rôle crucial sur la cinétique d'adsorption.

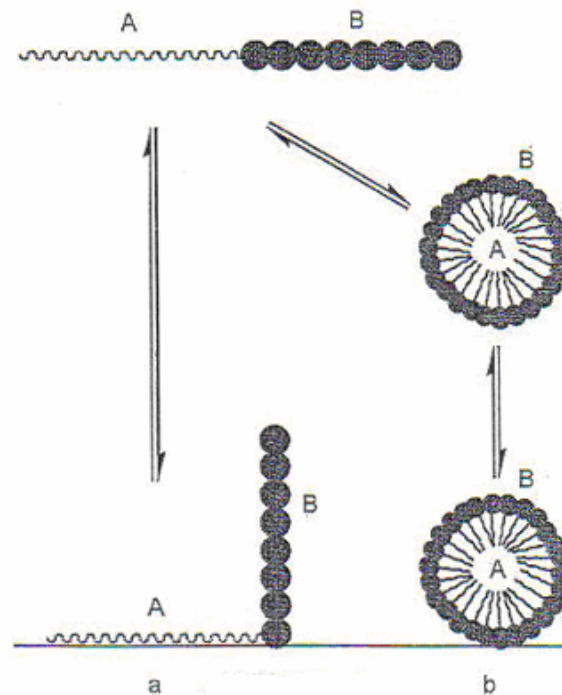


Figure I-6. Modification de surface d'un solide par des interactions physiques avec des copolymères amphiphiles à blocs. Le bloc A est insoluble dans le solvant, le bloc B est soluble. a : Affinité du bloc A avec la surface, b : Affinité du bloc B avec la surface [75]

L'adsorption des macrosurfactants sur une surface solide conduit parfois à un recouvrement hydrophile de la surface qui permet de réaliser une stabilisation stérique des suspensions aqueuses par la présence de chaînes macromoléculaires qui s'opposent au rapprochement des particules. La couche de polymère prévient ainsi l'agrégation consécutive à l'établissement d'effets hydrophobes.

Les propriétés des macrosurfactants citées précédemment, ouvrent les portes à diverses applications de ces polymères comme :

- Epaississants, dispersants, émoullissants, modificateurs de propriétés rhéologiques, fixateurs dans un bon nombre de formulations en cosmétique.
- Agglomération contrôlée du latex et la modification de surface en utilisant une liaison covalente entre la couronne des micelles polymères et la surface du solide.
- Stabilisation des microémulsions
- Amélioration de la fabrication des nanomatériaux comme des nanofibres, nanostructures poreuses, car ils sont capables de solubiliser des matériaux inorganiques, à titre d'exemple : des sels de métaux dans un solvant sélectif.

III-1.2. Les polymères modifiés

La classe des polysaccharides modifiés chimiquement s'est révélée particulièrement intéressante, car les copolymères ainsi obtenus, en plus d'être des macrosurfactants, possèdent des propriétés supplémentaires comme la biocompatibilité et la biodégradabilité. Un autre avantage, d'importance très actuelle vient de leur provenance à partir de sources renouvelables d'origine végétale, animale ou bactérienne.

Les travaux précurseurs sur ce type de polymères associatifs datent des années 80 où Landoll [113] a préparé une série de polysaccharides hydrophobiquement modifiés en partant de l'hydroxyéthylcellulose. La réaction se fait à l'aide d'époxyalcanes qui réagissent sur les groupements hydroxyles des motifs glucose en milieu alcalin. Selon la longueur de la chaîne

terminale de l'époxyalcane et selon la durée de la réaction, il est alors possible de faire varier respectivement la longueur des chaînes alkyles ainsi fixées et le taux de modification. La réaction de modification ne peut pas être réalisée dans l'eau, car les réactifs (acide gras, époxydes) sont insolubles dans l'eau. Jusqu'à maintenant cette réaction a été réalisée dans un solvant organique capable de dissoudre le polysaccharide et le réactif moléculaire, ou bien dans un mélange (eau/isopropanol) tout en ajustant les proportions pour une dissolution complète [114]. Pour compenser la faible solubilité dans l'eau du composé hydrophobe à introduire, certains chercheurs ont utilisé des tensioactifs afin d'encapsuler les composés hydrophobes dans leurs micelles et de promouvoir par la suite leur réactivité [115].

La possibilité de préparer des polysaccharides modifiés dans un milieu aqueux sans solvant organique volatil est devenu un challenge car un tel procédé favoriserait leur production sur une grande échelle pour les destiner à des applications biomédicales.

D'autres travaux se sont orientés vers la modification chimique des polysaccharides avec des composés organométalliques en utilisant un procédé interfacial.

Beaucoup de modifications chimiques sur les polysaccharides sont maintenant contrôlées ; c'est le cas des pullulanes que Carpov et Zhang ont modifié par des groupements ioniques, de la cellulose [116,117] ou encore du dextrane [115] et du chitosans [118].

Outre l'intérêt que constituent les recherches en terme de chimie de synthèse vers l'obtention de nouveaux polymères modifiés, les investigations sont souvent complétées par des études physico-chimiques. Les propriétés en solution telles que la solubilité et la viscosité sont ainsi évaluées ce qui amène à mettre en évidence les phénomènes d'association. Les associations hydrophobes sont gouvernées par le pH, la force ionique de la solution, la température, le degré d'alkylation ainsi que la longueur de la chaîne alkyle introduite ce qui permet d'observer des transitions sol-gel.

Voici à titre d'exemples certaines propriétés physico-chimiques observées lors de l'étude du comportement de cette classe de polymères en milieu aqueux :

- La tension interfaciale des dérivés hydrosolubles de la cellulose sur lesquels sont fixés des chaînes alkyles, passe de 19,5 mN/m à 8,5 mN/m.
- La formation d'associations intermoléculaires est compétitive avec des répulsions électrostatiques. La fixation de groupements hydrophobes engendre la formation de micelles en solution capables de solubiliser des composés hydrophobes.
- Une large augmentation de la viscosité réduite est observée lors d'un mélange de deux dérivés de chitosane modifié, le premier étant le chitosane portant des greffons de β -cyclodextrine, et le second étant le chitosane portant des greffons adamantane. L'augmentation de η_{red} est causée par une attraction spécifique entre les deux entités greffées [104].
- Akiyoshi et al. [119] ont étudié le comportement en solution aqueuse du pullulane hydrophobiquement modifié par des groupements choléstéryles. Les mesures en diffusion de lumière démontrent la présence d'objets compacts et sphériques de tailles définies appelées nanogels. Ces agrégats sont constitués d'environ 10 chaînes polysaccharidiques avec un nombre donné de micro-domaines déterminé par spectroscopie de fluorescence. Les expériences de tensiométrie couplée à la réflectivité de neutron effectuées sur le même type de polymère montrent qu'il se forme à l'interface air/liquide une couche de polymère qui se réarrange dans le temps. Ce phénomène est dû à la diffusion des groupes hydrophobes vers l'interface et au caractère associatif du polymère [120].
- L'adsorption du dextrane modifié par un isocyanate d'alkyle sur une interface eau-huile a montré que ce polymère formait un film fortement élastique [121].

- Babak et Desbrieres [118,122] ont étudié la cinétique d'adsorption sur une interface air-eau du chitosane modifié par des chaînes alkyle (C_3 , C_8 , C_{12}) et du complexe formé entre le chitosane et le dodécylsulfate de sodium (SDS). Ils ont remarqué que l'adsorption des chitosanes alkylés augmentait avec la longueur de la chaîne alkyle. La cinétique d'adsorption ainsi que les propriétés viscoélastiques des nanocouches ainsi formées produisent un impact remarquable sur la "stabilité agrégationnelle" des émulsions.

Les propriétés physico-chimiques mises en évidence sur les polysaccharides modifiés permettent leur usage dans divers domaines comme :

- La fabrication de biomatériaux biodégradables et biorésorbables destinés à la préparation de lésions (organes ou tissus endommagés)
- Modification de surface hydrophobe
- Vectorisation de médicaments anticancéreux
- Bio-ingénierie tissulaire
- Encapsulation de principes actifs
- Solubilisation de protéines membranaires
- Stabilisation de dispersions aqueuses
- Adhésifs

III-2. Polymères associatifs intramoléculaires

III-2.1. Propriétés générales

La famille de macromolécules amphiphiles synthétisée et étudiée dans ce travail de thèse appartient à celle des polymères associatifs intramoléculaires. Afin de situer dans leur contexte les nouveaux polymères qui y sont décrits, nous présentons ici les principaux travaux dans ce domaine ainsi que l'essentiel des propriétés physico-chimiques observées en solution aqueuse.

Les polymères associatifs intramoléculaires sont aussi appelés "polysavons" (polysoaps) ou bien "polymères micellaires". Leur structure consiste en une succession de fragments tensioactifs moléculaires liés entre eux par un squelette polymère d'où le nom général de polysavons avec une structure en peigne. Ils représentent une catégorie particulière des polymères amphiphiles. En effet, ils offrent des propriétés supplémentaires dues à leur particularité de favoriser en présence d'eau l'agrégation de leurs chaînes latérales hydrophobes qui se regroupent en micro- ou nano-domaines à caractère fortement hydrophobe. La formation de ces nano-domaines nécessite de forts repliements des macromolécules concernées. Et c'est cette originalité qui a initié leur étude depuis Strauss en 1951 [34]. Strauss et al. ont élaboré une famille de polysavons à partir de la poly(2-vinylpyridine) quaternisée par le bromododécane, mais que sur une partie des cycles. Il a étudié leurs propriétés par viscosimétrie et interprété les résultats en supposant la formation de micelles conférant aux polymères une structure très compacte. En plus il a montré que ces polymères pouvaient solubiliser des hydrocarbures en milieux aqueux ce qui permettait d'établir une relation entre le pouvoir solubilisant et la concentration en polysavon.

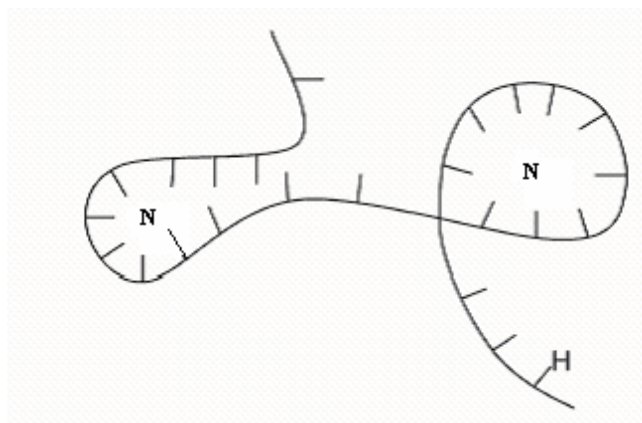


Figure I-7. Un modèle simple de polysavon. H: Chaîne latérale hydrophobe, N: nano-domaine

En 1961, Jorgensen [123] s'est intéressé aux propriétés tensioactives des sels quaternaires de la poly(2-vinylpyridine) par des mesures de la tension superficielle (interface air/eau) et interfaciale (interface liquide/liquide). Le polymère seul n'a pas manifesté un comportement tensioactif mais en présence de sel (bromure de potassium), l'abaissement de la tension superficielle est prononcé. KBr joue deux rôles, celui de faire écran aux charges électriques des polymères et celui de diminuer le pouvoir solvatant du solvant ce qui tend donc à repousser les macromolécules de polysavon vers la surface. Ce sont ces raisons qui favorisent l'adsorption du polysavon aux interfaces étudiées.

Depuis les travaux pionniers de Strauss, plusieurs autres investigations dans ce domaine des polysavons se sont succédées ouvrant un assez large éventail d'études et même d'applications conséquence de leur tendance particulière à l'auto-association en milieu aqueux. Quelle que soit la nature de leur partie polaire, les polysavons ont des propriétés physico-chimiques communes qui seront exposées dans ce paragraphe. Les propriétés plus spécifiques seront éventuellement développées ultérieurement lorsqu'on abordera les différentes structures de cette classe de polymères associatifs.

Les propriétés qui sont communes à la plupart des polymères s'associant intramoléculairement sont les suivantes :

- * La viscosité de leurs solutions aqueuses est faible voire très faible même à des concentrations élevées. Ce phénomène démontre qu'aucun réseau de polymère n'est formé, mais suggère plutôt une agrégation par effet hydrophobe intramoléculaire.
- * Ces agrégats intramoléculaires correspondent à des micro ou nano-domaines à caractère hydrophobe, qui ont des propriétés apparentées à celle des micelles classiques, d'où des appellations diverses comme pseudo-micelles ou micelles intramoléculaires, mais avec la quasi absence de concentration micellaire critique.

La relation entre les micelles polymères et celles des tensioactifs classiques n'est pas claire. Leur géométrie demeure toujours un sujet de discussion. Trois modèles sont ainsi proposés jusqu'à présent [124] :

- ❖ « Micelles locales » : dans ce modèle, on observe une agrégation d'un nombre limité de chaînes alkyles. Le modèle est indépendant du degré de polymérisation, permettant une transition graduée d'une agrégation complète à une agrégation partielle. Ce modèle impose une flexibilité importante au polymère.
- ❖ « Micelles moléculaires » : ce modèle suppose une agrégation intramoléculaire de toutes les chaînes alkyles du polymère pour donner naissance à un seul agrégat. Le nombre

d'agrégation dépendra du degré de polymérisation, et par la suite la géométrie des micelles sera contrôlée par ce facteur.

- ❖ « Micelles régionales » : ce modèle se situe entre les deux modèles cités précédemment. Il s'appuie sur l'agrégation d'un petit nombre de chaînes alkyles voisines dans un segment local. Les propriétés résultantes de cette association sont similaires à celles des micelles locales, sauf la restriction géométrique imposée par la flexibilité limitée du polymère. Ce modèle permet une transition des agrégations intramoléculaires vers des agrégations intermoléculaires.

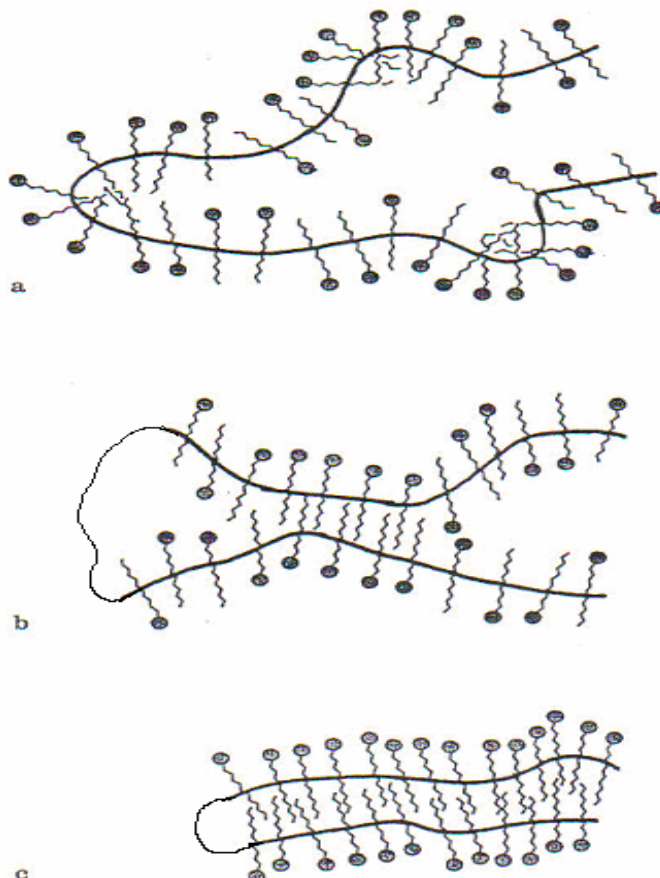


Figure I-8. Modèles des micelles polymères formées par les polysavons - (a) : Micelles locales, (b) / Micelles régionales, (c) : Micelles moléculaires d'après la référence [124]

Un certain nombre d'études théoriques essaient d'expliquer et de prévoir les phénomènes d'agrégations des polysavons en milieu aqueux :

Turner et al. [125] a présenté un modèle simple décrivant la distribution de taille des nano-domaines en se basant sur la théorie de micellisation classique en une seule dimension et en se plaçant dans un régime très dilué tout en négligeant certaines interactions. Turner a suggéré ainsi trois conformations intramoléculaires :

- ❖ Conformation "Zéro" : pas d'agrégation de chaînes alkyles,
- ❖ Conformation "Collier de micelles" : nano-domaines rassemblant des micelles sphériques séparées par des sections où l'on a la conformation zéro,
- ❖ Conformation "Micelles cylindriques" : toutes les molécules du polysavon collapsent pour former un domaine unique similaire à une micelle géante.

Ils en concluent que les micelles cylindriques sont favorisées par rapport à celles en "collier de perles".

De son côté, Borisov et al. [126] ont étudié le cas des polysavons obtenus par polymérisation de monomères amphiphiles. La configuration des polysavons est déterminée par le degré de

polymérisation et le nombre de monomères amphiphiles incorporés ainsi que leurs caractéristiques. Borisov a envisagé trois scénarios quand les micelles intra-chaînes sont sphériques et qui sont :

- ❖ Une série linéaire de micelles
- ❖ Une série branchée de micelles
- ❖ Globule de micelles.

Ces mêmes auteurs ont présenté une théorie d'échelle pour l'équilibre conformationnel des copolymères amphiphiles greffés ayant une structure en peigne dans une solution diluée [127].

* Les nano-domaines hydrophobes des polysavons ont une dynamique limitée au contraire des micelles classiques qui sont le siège d'échanges rapides.

* Les polysavons abaissent faiblement la tension de surface, ou bien ils ne l'abaissent que lorsque la concentration augmente mais il n'y a pas de concentration micellaire critique (CMC), responsable d'une rupture de pente.

* La géométrie des polysavons influe sur leur activité à la surface en solution aqueuse. Il a été observé que les propriétés tensioactives sont améliorées lorsqu'on diminue la distance entre le groupement ionique et le squelette polymère. De même, les polysavons de type 'tête-tête', selon le classement de Laschewsky, sont plus tensioactifs que les polysavons de type "tête-queue". En effet, cette dernière conformation atténue la capacité des groupements hydrophobes à migrer vers l'interface, les têtes polaires ont tendance à former un bouclier efficace autour des agrégats hydrophobes.

* Les polysavons montrent la capacité de solubiliser des molécules hydrophobes grâce à l'agrégation des parties hydrophobes. L'architecture du polymère a un effet sur le phénomène de solubilisation : une bonne solubilité dans l'eau est contrebalancée par une faible capacité de solubilisation.

La catégorie des polysavons comprend des polymères non-ioniques, ioniques et des zwitterioniques. Dans le tableau ci-dessous, on indique les points essentiels qui les séparent du point de vue structural et des propriétés physico-chimiques :

Tableau I-2. Différentes classes des polysavons

Classe de polysavons	Propriétés physico-chimiques
Polysavons non-ioniques	-Très peu de cas [128-130] -Hydrophobie réduite -Pas d'effet de "salting-in", "salting-out" -Présente une température de solution critique faible
Polysavons ioniques	-Effet polyélectrolyte par dilution -Hydrophobie élevée -Gel possible à forte concentration -Sensibilité à l'addition de sel
Polysavons zwitterioniques	-Absence d'effet polyélectrolyte -Sensibilité à l'addition de sel -Faible tendance à former un gel à fortes concentrations - solubilité plus faible comparée à celles des polysavons ioniques

Très peu de travaux dans la littérature ont entrepris l'étude des polysavons non-ioniques en milieu aqueux [128-130]. L'étude de leurs propriétés a été limitée aux phénomènes de tensiométrie

et du pouvoir moussant, détergent et solubilisant. Pour cette raison nous avons seulement résumé leurs propriétés dans le tableau I.2 et il ne leur a pas été consacré de développement particulier comme pour les autres classes.

III-2.2. Polysavons anioniques

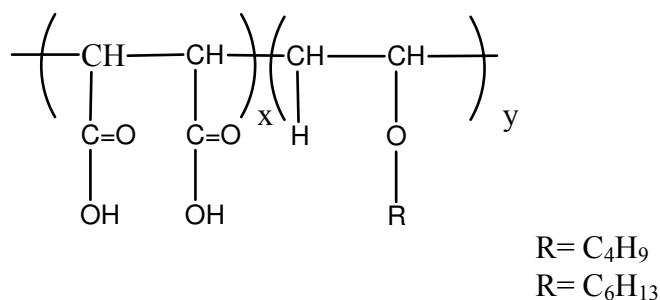
Ito et al. furent les premiers à synthétiser des polysavons anioniques représentés par les copolymères de l'anhydride maléïque et d'alkylvinyl éther en 1964 [131], le groupement alkyle étant de type dodécyle ou octadécyle.

Les études réalisées par viscosimétrie à 40°C mettent en évidence:

- L'association entre des groupes lyophobes a lieu dans des solvants peu ou moyennement polaires dans un ordre décroissant : cyclohexane > benzène > chloroforme > tétrahydrofurane,
- L'association entre des groupes hydrophobes a lieu dans des solvants polaires dans un ordre croissant : BuOH < HCONMe₂ < H₂O

Par la suite, Ito et al. [132] ont réalisé une étude approfondie du copolymère (anhydride maléïque-co-dodécylvinyl éther), dans lequel l'unité anhydride maléïque est finalement transformée en dicarboxylates alcalins. Les mesures de la viscosité montrent que l'hydratation du contre ion relié à la chaîne devient un facteur important pour l'expansion des chaînes du polysavon. Des essais de solubilisation de l'azobenzène montrent que le pouvoir dissolvant ne dépend pas de la nature du contre-ion. Les mesures faites à partir du spectre d'absorption du soluté et l'absorption compétitive de deux solutés, indiquent l'importance du groupe ionique du polysavon.

Ce n'est qu'en 1970 que Dubin et Strauss [133] se sont intéressés à cette classe de polysavons, en étudiant les copolymères anhydride maléïque-co-alkylvinyl éther (alkyle = C₄H₉, C₆H₁₃), obtenus par polymérisation radicalaire classique dans le THF en utilisant l'AIBN comme amorceur, la polymérisation est suivie de l'hydrolyse du cycle anhydride.



L'effet de l'agrégation hydrophobe sur la structure macromoléculaire à différents pH est étudié par viscosimétrie et titration potentiométrique.

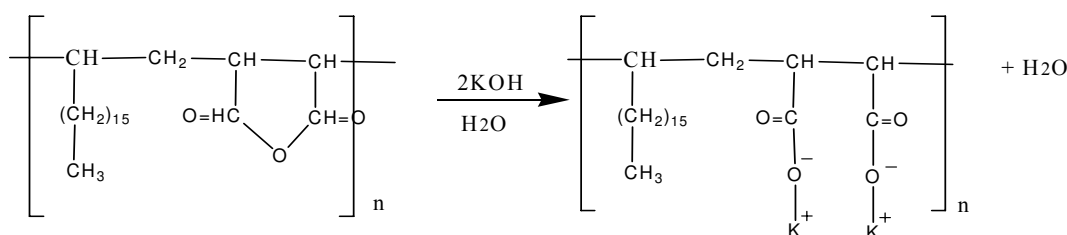
Les auteurs ont dégagé les résultats suivants :

- Tous les copolymères montrent une viscosité intrinsèque similaire à celle des polyélectrolytes déployés,
- Le copolymère avec l'éthylvinyl éther montre une augmentation de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ avec le degré de neutralisation ' α ' caractéristique d'un comportement de polyacide faible. Les copolymères réalisés avec le butylvinyl éther et l'héxylvinyl éther ont des valeurs faibles de $[\eta]$ pour des α faibles par comparaison avec le copolymère de l'éthylvinyl éther, montrant ainsi un degré de compacité élevée. La transition vers un état déployé apparaît lors de l'augmentation des valeurs de α .

- Les mesures de la valeur de l'énergie libre de transition de la conformation enchevêtrée vers une conformation étendue ΔG^0 permettent d'estimer que la contribution d'un groupe méthylène à la stabilisation hydrophobe d'une forme enchevêtrée est de 400 cal/Mole.

Par la suite, Strauss et al. ont utilisé la technique de fluorescence comme un indicateur de l'état conformationnel du polysavon. La sonde utilisée était le 1-diméthylamino-5-(β -aminoéthyl) sulfonamidonaphtalène. Il ont observé que lorsque α augmente, les valeurs du pic de fluorescence de la sonde diminuent montrant une transition conformationnelle du copolymère d'une structure enchevêtrée à une structure aléatoire [134].

L'effet du pH s'avère être un facteur intéressant à prendre en compte lors de l'étude des propriétés physico-chimiques de polysavons anioniques. Deh-Ying et al. ont étudié cette influence sur le rapport I_1/I_3 de fluorescence du pyrène dans le cas du copolymère (anhydride maléïque-co-1 octadécène) sous forme saline [135].

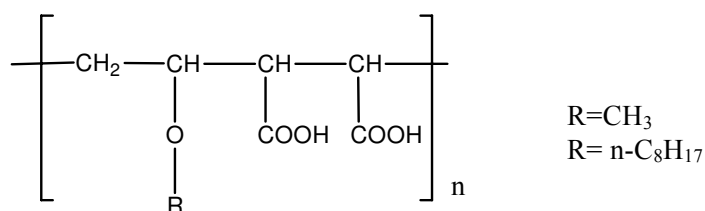


Ce polymère forme des domaines hydrophobes en solution aqueuse. Et lorsque le pH augmente, l'ionisation du polymère augmente menant à des interactions répulsives des groupements carboxylates au sein du polymère et par conséquent à un déploiement du copolymère. En plus, il a été démontré que les micelles intra-chaînes formées par ce copolymère sont plus hydrophobes que celles formées par les tensioactifs classiques.

Puis viennent les travaux de Zana et al. [136] sur les copolymères alternés (acide maléïque-alt-alkylvinyl éther) (alkyle = Butyle, hexyle, décyle, dodécyle, hexadécyle). La courbe du rapport (I_1/I_3) du spectre d'émission de fluorescence du pyrène ($[\text{pyrène}] = 5.10^{-7} \text{ M}$) en fonction de la concentration en polysavons est de forme sigmoïdale. L'analyse quantitative des valeurs de I_1/I_3 permet d'estimer la fraction des chaînes alkyles qui s'impliquent dans la formation des micro-domaines. Les mesures de durée de vie en fluorescence sont utilisées pour déduire des informations sur la dynamique des polysavons en solution aqueuse.

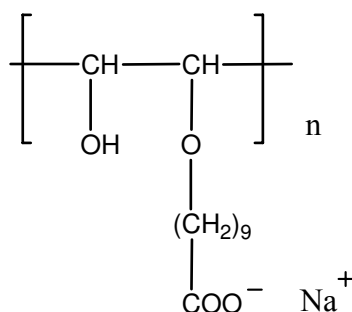
En 1993, Zdanowicz et Strauss se sont intéressés au copolymère (anhydride maléïque-co-héxylvinyl éther) hydrolysé [90]. La taille des micro-domaines hydrophobes est mesurée dans une solution aqueuse de LiCl par des mesures d'extinction de fluorescence en utilisant la technique du comptage de photons individuels. Lorsque le pH de la solution augmente, la taille des micro-domaines diminue. Des systèmes variables sonde-quercher sont étudiés en se basant sur la combinaison pyrène-nonylphénylcétone, pyrène-benzophénone, et tri(2,2'-bipyridine) ruthénium (II)-9 méthylantracène. Ces systèmes sont étudiés afin de déduire le nombre d'unité répétitive du copolymère dans les micro-domaines formés et qui s'avère changer d'un système à un autre. Les auteurs ont étudié en plus la solubilisation de substances hydrophobes dans les micro-domaines formés : la solubilisation dépend du pH du milieu, sauf dans le cas de la benzophénone où sa solubilisation est indépendante du pH.

D'autres travaux sur les poly (acide maléïque-co-alkylvinyl éther) sont dus à Qiu et al. [137] :



- L'association intramoléculaire dépend du pH de la solution,
- La solubilité du pyrène dans une solution de 1000 ppm du copolymère ayant une chaîne alkyle en C₈ décroît quand de degré de neutralisation augmente de 0 à 0,5 indiquant la perte de micro-domaines hydrophobes.

Une famille originale de polysavons anioniques répond à la structure suivante [138]:



La synthèse complexe donne des polymères solubles dans l'eau et dans un mélange eau-méthanol. L'existence des micelles est détectée par un changement du spectre UV visible d'une sonde, le chlorure de pinacyanol (colorant de type cyanine). Le spectre UV d'une solution de chlorure de pinacyanol à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M montre des bandes caractéristiques à 520, 545 et 600nm. L'addition du polymère amphiphile à cette solution fait disparaître ces bandes. Elles sont remplacées par deux autres bandes à 560 et 610nm caractéristiques d'une absorption dans un milieu apolaire. Ces polymères solubilisent le (diméthylamino)azobenzène (DMAB) et le 1-(o-toluyloxy)-2-naphtol (orange OT) en solution aqueuse. Ce caractère solubilisant est attribué à la géométrie "tête-queue".

III-2.3. Polysavons zwitterioniques

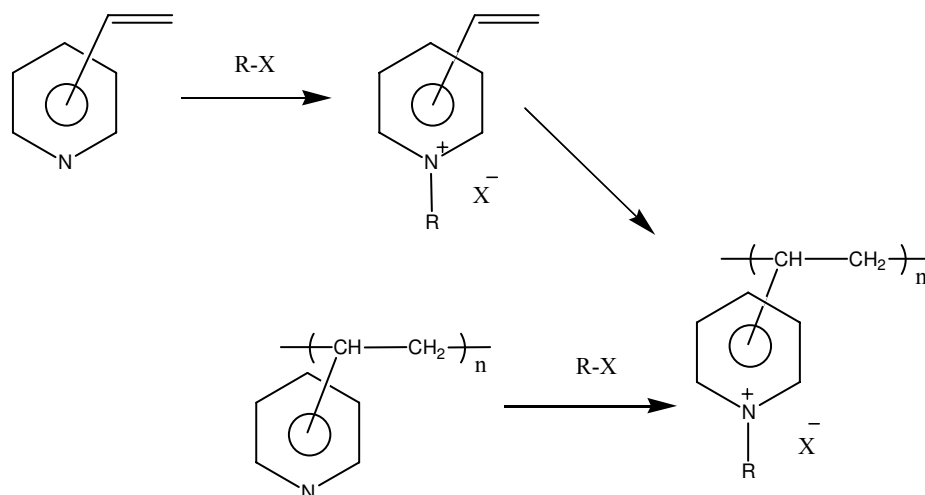
Les polysavons zwitterioniques combinent les avantages des systèmes polysavons ioniques et non ioniques. Les seuls travaux mentionnés dans la littérature sont ceux de l'équipe de Laschewsky [139,140]. Ils ont élaboré une série de polysavons zwitterioniques par polymérisation de monomères zwitterioniques dans des conditions micellaires et isotropes.

Les agrégats formés par ces polysavons peuvent solubiliser des solutés hydrophobes comme le pyrène, mais la faible valeur de décroissance du rapport (I_1/I_3) en fonction de la concentration en polymère, suggère que la solubilisation par les polysavons est faible. Les auteurs ont conclu que l'architecture du polymère a un effet sur son mode d'organisation dans un milieu aqueux, et que la solubilité est contrôlée par cette architecture macromoléculaire. Anton et al. ont complété cette série de polysavons en synthétisant d'autres homopolymères et en ajoutant des copolymères synthétisés à partir de monomères zwitterioniques et de monomères non ioniques comme le montre le tableau suivant (Tableau I-3) [141] :

A- Les sels de polyvinylalkylpyridinium

D'assez nombreux travaux sur les polymères amphiphiles cationiques ont été consacrés aux sels de polyvinylpyridiniums. Ces polymères sont obtenus par deux voies :

1. La quaternisation de la poly(2-ou 4-vinylpyridine) par des halogénures d'alkyles (modification chimique)
2. La polymérisation de la 4-vinylpyridine quaternisée



Dans son premier travail sur les polysavons cationiques, Strauss et al. se sont intéressés à l'étude des propriétés de la poly(2-vinylpyridine) quaternisée par le 1-bromododécane [34]. Le taux de quaternisation le plus élevé obtenu a été de 33,7% (dans le nitroéthane comme solvant de quaternisation) en raison de l'encombrement stérique. Ce polysavon présente des viscosités réduites en solution aqueuse inférieures à celles du polymère précurseur (poly 2-vinylpyridine). La structure relativement compacte de ce polymère en solution aqueuse est attribuée à la formation de systèmes organisés dus à la présence de chaînes alkyles hydrophobes reliées à l'enchaînement principal du polymère. Cette idée a été conçue par le fait que ces polysavons solubilisent facilement l'isooctane en solution aqueuse.

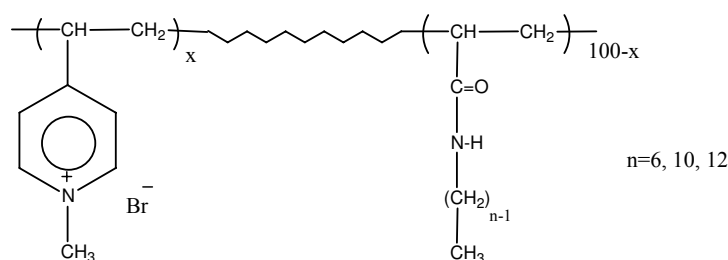
Pour essayer d'éviter l'effet stérique, Strauss et al. ont alors utilisé la poly(4-vinylpyridine) (P4VP) afin d'améliorer le taux de quaternisation par les groupements n-dodécyle. Mais même dans ce cas le pourcentage de quaternisation ne dépasse pas 46,7% [36].

La poly(4-vinylpyridine) a permis également de jouer [142,143] sur la balance hydrophile/hydrophobe de ces polyamphiphiles en utilisant deux 1-bromoalkanes de taille très différente: un motif 1-éthyl-4-vinylpyridinium représentait la contribution hydrophile, alors que la partie hydrophobe était constituée par des unités 1-dodécyl-4-vinylpyridinium. La transition polyélectrolyte-polysavon a été mise en évidence en milieu aqueux par une brusque diminution de la viscosité intrinsèque, et une brusque augmentation du coefficient d'Huggins (K_H) à partir d'un certain taux de chaînes latérales hydrophobes (10% en moles de chaînes dodécyles).

On peut encore citer les travaux réalisés sur des copolymères séquencés ou greffés : poly(styrène-b-vinylpyridine) quaternisés par le bromure d'éthyle ou bien l'iodure de méthyle [144,145]. Ces polymères ont une structure particulière et ont fait l'objet de plusieurs travaux sur l'étude de leur comportement en milieu solvant sélectif de la partie polyélectrolyte [144]. D'une façon générale, lorsque la teneur en solvant précipitant d'un des blocs dans le mélange est suffisamment importante la viscosité intrinsèque diminue fortement parallèlement à une brusque augmentation du coefficient d'Huggins (K_H). Les auteurs concluent à l'existence d'associations

intramoléculaires, ces matériaux se présentant comme des agrégats du polystyrène formant le cœur des micelles macromoléculaires stabilisées par des portions polaires solvatées. En réalité, ces systèmes ne font pas partie des polysavons.

Damas et al. [146,147] ont mis au point une série de copolymères statistiques poly(N-alkylacrylamide-co-bromure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium), obtenus par quaternisation du copolymère précurseur le poly(N-alkylacrylamide-co-4-vinylpyridine). Ce dernier est synthétisé par copolymérisation radicalaire en présence d'AIBN ou d'ADVN. Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle réalisée dans le chloroforme, le méthanol ou un mélange chloroforme/DMF permet d'obtenir des taux de conversion quasi quantitatifs (97%). Selon leur caractère hydrophobe (nombre d'atomes de carbone de la chaîne N-alkylacrylamide), ces polymères forment en milieu aqueux des micro-domaines avec une structure plus ou moins compacte.



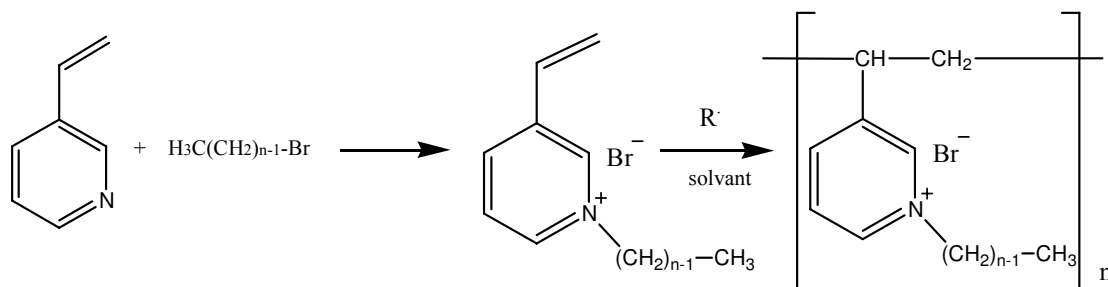
La présence des micro-domaines a été détectée par viscosimétrie et spectroscopie de fluorescence. Les propriétés des polymères amphiphiles sont liées au caractère hydrophobe global du polymère (teneur et longueur des motifs) et à la répartition des sites hydrophobes au sein du polymère. Les résultats indiquent que la présence d'une faible proportion en chaîne alkyle longue (10 à 16 atomes de carbones sur l'acrylamide) provoque une forte contraction de la macromolécule, alors qu'une proportion élevée de motifs hydrophobes courts ($n=6$) n'est pas suffisante pour donner naissance à une structure compacte. Les phénomènes d'adsorption en surface étudiés par la technique de tensiométrie reflètent le caractère plus ou moins compact des micro-domaines ainsi formés. Damas et al. ont conclu que la proportion relative des deux comonomères et la longueur de la chaîne alkyle pendante de l'unité acrylamide est essentielle pour gouverner la formation et la stabilité des micro-domaines. Ce phénomène est en compétition avec l'adsorption des macromolécules à l'interface air-méthylcyclohexane.

Les polysavons cités jusqu'à présent sont obtenus par modification chimique d'un polymère précurseur. L'inconvénient principal de cette voie de synthèse se manifeste par la quaternisation incomplète des sites pyridiniques. Cependant, le choix du solvant de la quaternisation peut largement améliorer cette réaction. Ainsi, Boucher et al. [148] ont réalisé des quaternisations presque totales en utilisant des solvants très polaires comme le sulfolane.

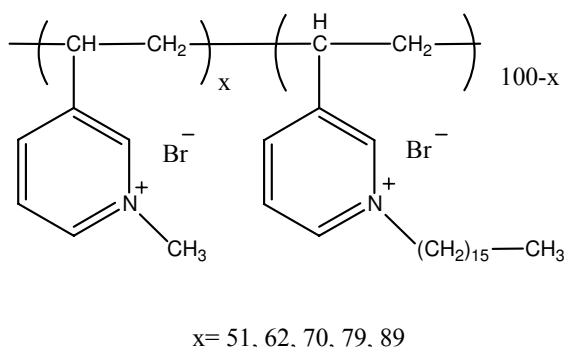
Une autre voie pour maîtriser complètement la structure du polymère amphiphile est la polymérisation d'un monomère déjà sel quaternaire amphiphile. C'est une opération très difficile dans le cas des polymères à base de 2- ou 4-vinylpyridine car les sels quaternaires réalisés avec des contre-anions courants polymérisent spontanément en présence de traces d'eau. Fife et al. [149] ont réussi à maîtriser la polymérisation de sels de 1-alkyl-4-vinylpyridinium en les stabilisant avec un contre ion trifluorométhane sulfonate (ou triflate).

Afin d'éviter les problèmes rencontrés avec la 2- ou 4-vinylpyridine, Benjelloun et al. [93] ont choisi d'étudier les polymères amphiphiles cationiques dérivés de la 3-vinylpyridine. Après avoir préparé la 3-vinylpyridine avec un haut rendement par une réaction type Wittig, il a réalisé la synthèse de nouveaux monomères amphiphiles. Ce sont des bromures de 1-alkyl-3-vinylpyridinium

(alkyl = CH₃, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃) et principalement un monomère portant une chaîne alkyle en C₁₆ qui lui confère un côté fortement hydrophobe et un second purement hydrophile avec une chaîne en C₁.



Ces nouveaux monomères permettent d'obtenir les polymères correspondants par voie radicalaire classique en solution [93]. Ensuite dans le but de disposer de polymères amphiphiles avec un caractère hydrophobe variable, l'auteur a réalisé la copolymérisation des monomères C₁₆ et C₁ dans des proportions variables ce qui donne des macroamphiphiles avec une structure en peigne plus ou moins dense [150]

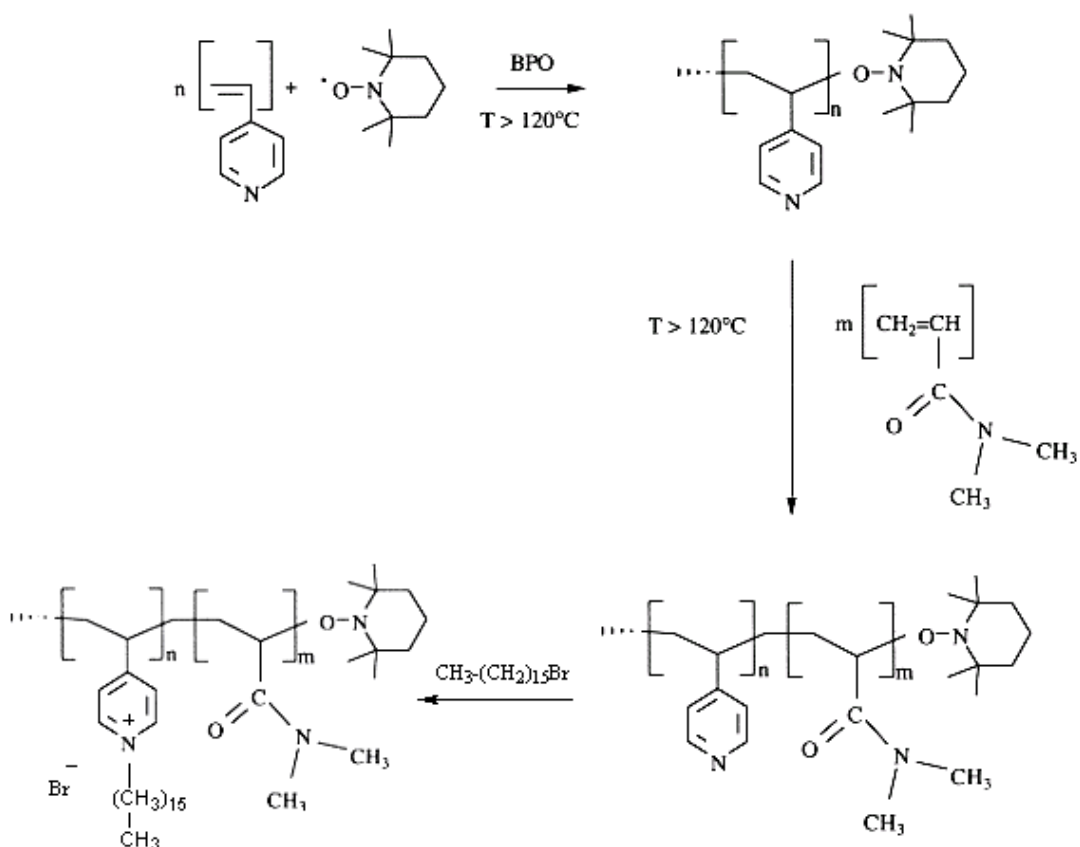


Les propriétés en solution aqueuse de ces nouveaux polymères et copolymères ont été étudiées par diverses techniques : la viscosimétrie, les effets de solvatochromie, la spectroscopie de fluorescence d'une sonde de polarité rotor moléculaire, la tensiométrie, la cryo-microscopie électronique en transmission et enfin la cinétique des réactions catalysées.

- En milieu hydro-alcoolique, l'agrégation intramoléculaire des polymères et des copolymères à teneur élevée en motifs C₁₆ (> 50%) intervient à partir de faibles teneurs en eau (≤ 10%). Pour les copolymères pauvres en motifs à chaîne hydrophobe, l'association hydrophobe intermoléculaire remplace le comportement de polysavon..
- L'existence de micro-domaines hydrophobes est révélée par l'étude d'effets de solvatochromie de colorants classiques et par la spectroscopie de fluorescence d'un rotor. La compacité et la stabilité des domaines sont liées aux taux d'hydrophobie.
- La forme, la taille et le nombre d'agrégation des micro-domaines hydrophobes formés par l'homopolymère avec une chaîne en C₁₆ en milieu aqueux, ont été évalués par cryo-microscopie électronique en transmission. A côté de dispositions type collier de perles, l'étude a révélé un regroupement de macromolécules dans des sortes de cellules de forme ovoïde à l'intérieur desquelles sont disposées les chaînes de polymères [151].
- La capacité des micro-domaines à solubiliser des substances hydrophobes a permis de montrer l'influence du micro-environnement ainsi créé sur la réaction d'hydrolyse d'esters activés hydrophobes en présence d'un catalyseur bifonctionnel [152].

Le développement assez récent de la polymérisation radicalaire contrôlée a permis de réaliser beaucoup plus facilement qu'auparavant des copolymères à blocs à structure évolutive. C'est ainsi que Fischer et al. [153,154] ont synthétisé des copolymères amphiphiles à blocs par

polymérisation radicalaire contrôlée par radicaux nitroxydes (PRCN). Ils comprennent un bloc amphiphile poly(bromure de 1-héxadécyl-4-vinylpyridinium) de taille fixe couplé à un second enchaînement poly(N,N-diméthylacrylamide) fortement hydrophile de longueur variable.



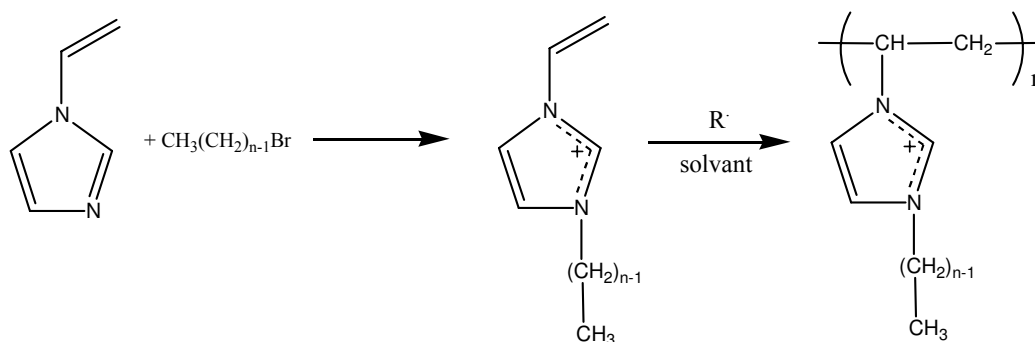
L'étude viscosimétrique de solutions hydro-alcooliques de ces copolymères a montré un comportement de polysavon même pour de faibles quantités d'eau. La chute de la viscosité réduite s'est manifestée quelle que soit la longueur du bloc hydrosoluble, ce qui indique que le bloc hydrophobe gouverne la dynamique de formation des nano-domaines. L'utilisation du rotor moléculaire en spectroscopie de fluorescence a permis de mettre en évidence l'influence du bloc hydrosoluble, l'augmentation de sa taille provoque une augmentation de la polarité ainsi qu'une perte de cohésion de l'environnement de la sonde. En revanche, les mesures de tension superficielle sur des solutions aqueuses ont montré qu'une augmentation de la longueur du bloc hydrosoluble réduisait le caractère tensioactif des copolymères.

En résumé, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des copolymères statistiques composés d'unités similaires à celles des copolymères à blocs, les copolymères biblocs préservent le comportement individuel de chaque bloc, le bloc amphiphile gouvernant à lui seul le mécanisme d'agrégation. L'adjonction d'un bloc hydrosoluble ne semble pas modifier la formation des micro-domaines mais conduit à une meilleure solubilité de l'ensemble.

B- Les sels de polyvinylalkylimidazolium

Salamone et al. [155] furent les premiers à décrire la synthèse de sels de 1-vinylimidazolium quaternisés par de longues chaînes alkyles et leur polymérisation par voie radiochimique ou radicalaire classique en solution aqueuse. C'est le cas également de copolymères avec le styrène, l'acrylamide et la N-vinylpyrrolidone réalisés en solution aqueuse ou dans l'éthanol en présence d'AIBN [156,157]. Cependant malgré le caractère amphiphile potentiel évident de ces polymères, l'étude de leurs propriétés en solution aqueuse n'a pas été réalisée.

La première étude sur des polymères dérivés du 1-vinylimidazole en tant qu'amphiphiles cationiques et générateurs de micro-domaines hydrophobes est due à Damas et al. [158] qui ont réalisé la synthèse et l'homopolymérisation de bromures de 3-alkyl-1-vinylimidazolium par voie radicalaire en solution aqueuse et dans plusieurs solvants organiques. Selon le système d'amorçage utilisé, les polymères obtenus ont des masses molaires différentes. Celles-ci sont étonnamment élevées ($5 \cdot 10^6$ Daltons) lorsque la polymérisation a eu lieu dans un solvant organique peu ou non polaire. L'étude des propriétés physico-chimiques en solution aqueuse de ces polymères à l'aide des techniques de viscosimétrie, spectroscopie de fluorescence du pyrène et la tensiométrie a montré que ces polymères se comportaient comme des polysavons en formant des micro-domaines hydrophobes.



Ce comportement se traduit par :

- Une chute brutale de la viscosité réduite pour des teneurs croissantes en eau (10% en volume d'eau pour le poly 3-héxadécyl-1-vinylimidazolium) des solutions de ces polymères dans le 1-propanol
- Une diminution des rapports des intensités de la première et la troisième bande d'émission de fluorescence du pyrène (I_1/I_3) avec l'augmentation de la concentration de la solution aqueuse de polymère. La diminution de la longueur des chaînes alkyles provoque une réduction du caractère hydrophobe des micro-domaines formés.
- Des propriétés tensioactives relativement faibles des solutions aqueuses de ces polymères aux interfaces à cause de la stabilité des micro-domaines formés.

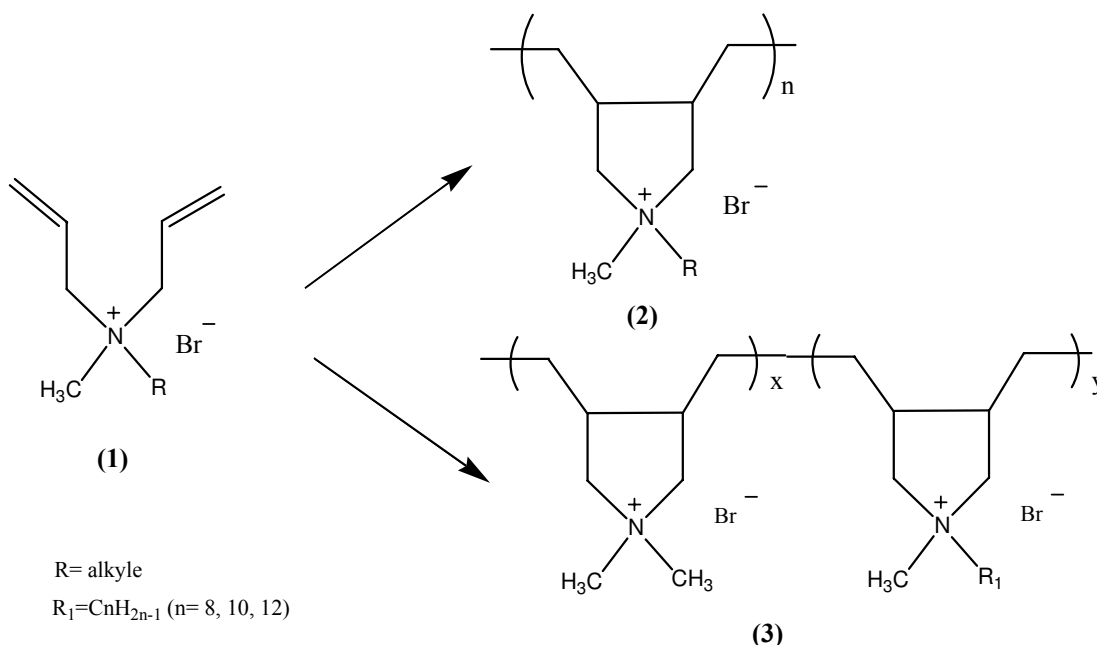
Enfin ces polymères ont été utilisés en milieu aqueux pour dissoudre deux réactifs hydrophobes et tirer partie d'un microenvironnement capable d'accélérer la réaction entre ces deux réactifs [158].

Poursuivant ce travail, Leddet et al. [159] ont synthétisé une série de polymères en peigne avec des longueurs de chaînes alkyles variables (8, 10 et 15 atomes de carbones). La polymérisation des sels quaternaires correspondants a été réalisée dans l'éthanol ce qui a conduit à des masses molaires nettement plus faibles que précédemment. L'étude des propriétés en solution aqueuse de ces polymères par viscosimétrie, spectroscopie de fluorescence et tensiometrie a donné les résultats suivants :

- Le type d'agrégation des chaînes alkyles dépend de leur taille. Il y a compétition entre l'effet hydrophobe et les interactions ioniques. Pour le polymère ayant une chaîne alkyle en C_{15} , l'agrégation est intramoléculaire. Par contre, pour les polymères avec une chaîne en C_8 et C_{10} , l'association est intermoléculaire.
- La tension superficielle diminue lorsque la concentration en polymère augmente et l'effet est beaucoup plus marqué dans le cas du polymère possédant les chaînes alkyles en C_{15} .

C- Les sels de poly (alkylméthyldiallylammonium)

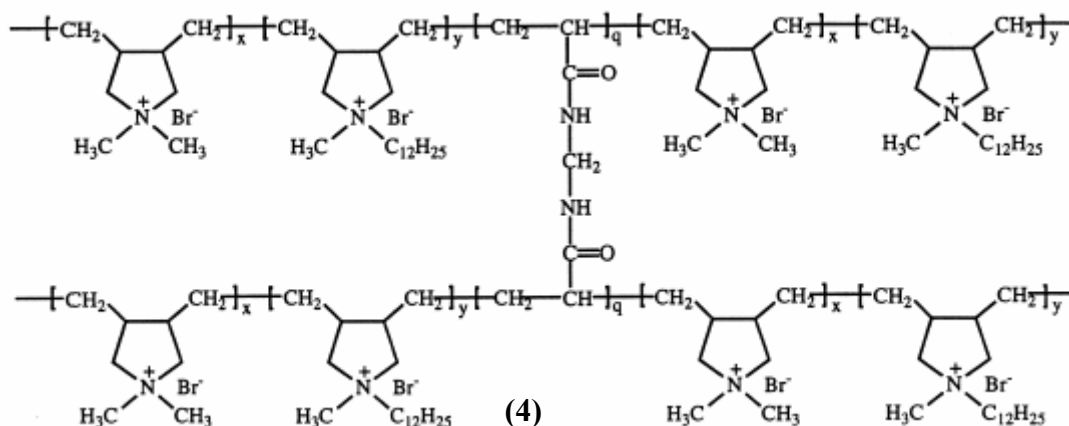
Plusieurs travaux concernent une série de polymères **(2)** et copolymères **(3)** issus de bromures d'alkylméthyldiallylammonium [160,161] obtenus par cyclo-(co)polymérisation radicalaire en solution aqueuse en présence d'hydroperoxyde de t-butyle comme amorceur.



L'étude de leurs solutions aqueuses réalisée par spectroscopie de fluorescence et par solvatochromie du méthylorange a montré que ce type de polymère formait des micro-domaines hydrophobes qui dépendaient:

- De la longueur de la chaîne alkyle ;
- Du taux d'hydrophobie dans le cas des copolymères (de 0 à 50%)

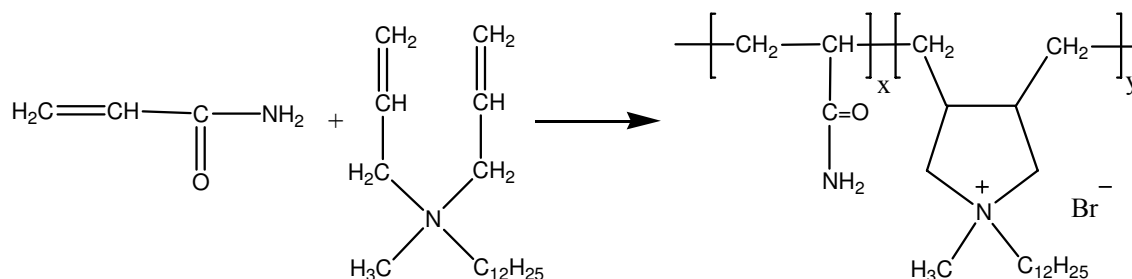
Pour différencier les deux types d'associations possibles (intra ou intermoléculaire), Wang et al. [161], ont élaboré une famille de poly(diallylammonium) en incorporant cette fois un agent réticulant. Les nouveaux polymères **(4)** ont été obtenus par cyclo(co)polymérisation entre deux bromure d'alkylméthyldiallylammonium et une petite quantité du N, N'-méthylène-bis-acrylamide en solution aqueuse en utilisant le persulfate d'ammonium comme amorceur.



Les mesures de viscosité révèlent que la transition conformationnelle d'un polysavon vers une conformation compacte en solution aqueuse, dépendait du taux des chaînes alkyles hydrophobes. La présence d'un pont de réticulation renforce le caractère compact des macroamphiphiles et favorise ainsi une micellisation intramolécule.

Les conclusions des auteurs concernant la relation entre la flexibilité macromoléculaire et la tendance à l'agrégation des polysavons pontés et non-pontés, sont confirmées par les différences observées sur leurs effets catalytiques dans la réaction de décarboxylation de l'anion 6-nitro-benzisoxazole – 3-carboxylate (6-NBIC).

L'influence d'un comonomère très hydrophile a été étudiée par Wang et al. [162] en réalisant la synthèse d'une série de copolymères du bromure de n-dodécylméthylallylammonium avec l'acrylamide, en solution aqueuse à 50°C en présence de persulfate d'ammonium.



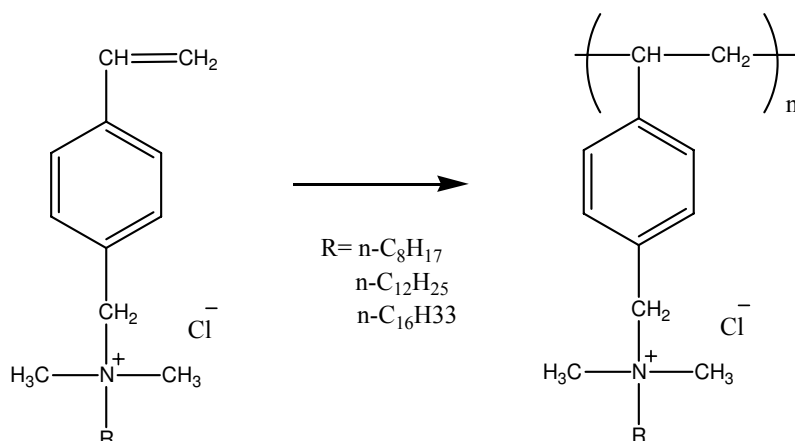
Le comportement amphiphile de ces copolymères a été étudié par solvatochromie du colorant méthyle orange. Elle révèle que les nano-domaines formés par ces copolymères en solution aqueuse sont plus hydrophobes que ceux formés par l'homopolymère correspondant à cause de la diminution des répulsions électrostatiques à la périphérie des nano-domaines. Cependant l'effet catalytique de ces copolymères sur la réaction de décarboxylation du 6-NBIC augmente avec le nombre de groupes n-dodécyle présents dans le copolymère.

D- Les sels de poly (vinylbenzylammonium)

Wessling et Pickelman [38] furent les premiers à réaliser des travaux sur cette famille en synthétisant une série de tétrapolymères (N-alkyl et N-méthylvinylbenzylammonium, méthacrylate de méthyle, et méthacrylate d'alkyle) variant par la taille du groupe alkyle du comonomère méthacrylate. L'étude de leurs propriétés tensioactives a conduit aux conclusions suivantes:

- Le comportement des polymères aux interfaces est contrôlé par la densité de charge, la masse molaire du polymère ainsi que le taux de substitution en motifs hydrophobes ;
- L'adsorption aux interfaces liquide-liquide est contrôlée par la position de la chaîne alkyle au sein du polymère. En effet, le groupement alkyle placé sur l'ammonium extérieur à la chaîne principale du polymère (unité N-alkylvinylbenzylammonium) favorise les interactions intermoléculaires. Les associations intramoléculaires sont favorisées dans le cas où le groupement dodécyle est placé plus près (unités méthacrylates) de la chaîne principale du polymère.

Cochin et al. [163,164] ont étudié une série de poly chlorure de (4-vinylbenzyl)alkyl diméthylammonium variant par la taille du groupement alkyle. Ces polymères sont obtenus par polymérisation photochimique en milieu micellaire en utilisant l'ADV N ou l'AIBN comme amorceur.



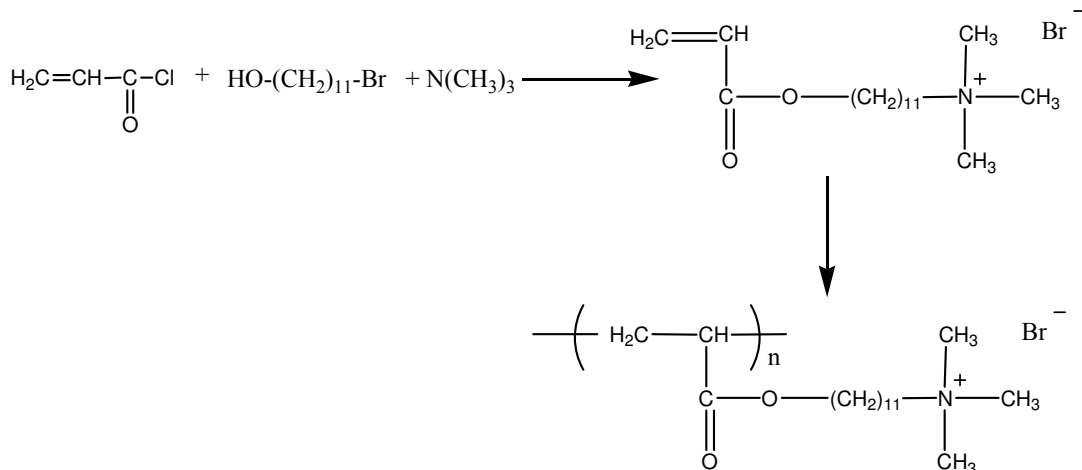
L'étude des solutions aqueuses par spectroscopie de fluorescence du pyrène a mis en évidence des comportements différents selon la taille de la chaîne alkyle R :

- Les polymères ayant des chaînes en C_8 et C_{12} ont un comportement de polyélectrolyte ;
- Le polymère avec les chaînes latérales en C_{16} a un comportement de polysavon. La technique de cryo-microscopie électronique fait apparaître, en partant d'un milieu aqueux, des microdomaines hydrophobes intramoléculaires comprenant environ 50 unités monomères, et reliés entre eux par de courts segments de la macromolécule.

La littérature est assez riche de travaux sur les polysavons à base de sels d'ammonium. On trouve également des macroamphiphiles à base de sels de phosphonium et de sulfonium [165]. L'utilisation de ces polysels demeure cependant limitée à cause de leur difficulté de synthèse et de leur instabilité.

E- Les polyacrylates ou méthacrylates à sites ammonium quaternaires

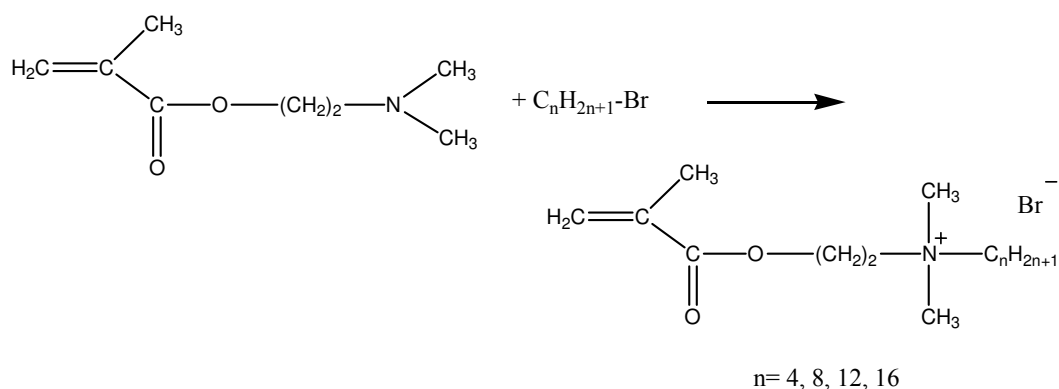
Ils ont été obtenus, en général, par polymérisation des monomères correspondants qui sont des sels d'ammonium quaternaires. Quelques uns seulement portent le groupe cationique en bout de chaîne hydrophobe c'est à dire très éloignés de l'enchaînement principal comme dans le travail de Paleos et al. [44].



Les propriétés physico-chimiques de ce type de polymère ont été étudiées par conductimétrie électrique et spectroscopie de fluorescence du pyrène :

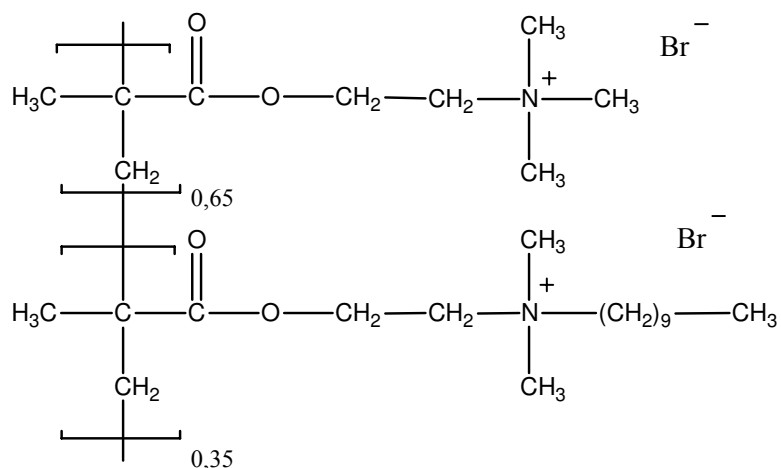
- Ce polymère ne présente pas de CMC à cause de la formation des micelles intramoléculaires ;
- Le pyrène détecte une agrégation intramoléculaire. Le nombre d'agrégation des micelles macromoléculaires a été déterminé par inhibition de fluorescence du pyrène, et il est de l'ordre de 42.

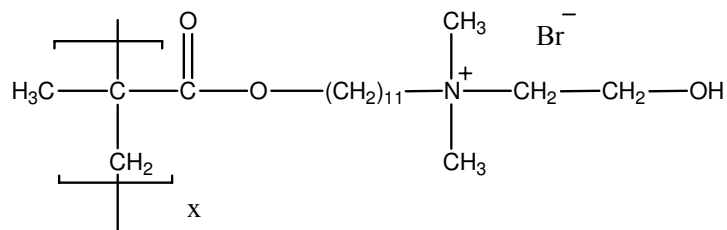
Plus fréquemment le site ammonium quaternaire n'est éloigné de l'enchaînement polyacrylique que par 2 ou 3 carbones et les monomères ioniques utilisés proviennent souvent de la quaternisation du 2-(diméthylamino)éthylméthacrylate DMAEMA. Les structures les plus simples ont été réalisées par Nagai et al. [48,49] et présentent un caractère hydrophobe croissant :



Les polymères ont été obtenus dans différents solvants et avec différents amorceurs. Cependant les propriétés en solution aqueuse de ces polymères, manifestement amphiphiles, n'ont pas été étudiées peut-être à cause de la quasi insolubilité dans l'eau de ceux qui portent les chaînes alkyles les plus longues.

Les monomères quaternaires dérivés du DMAEMA ou autre acrylate apparenté apparaissent plutôt dans la littérature dans des structures plus complexes, copolymères, terpolymères ou plus. Ils entrent souvent en partie dans ces compositions avec un site triméthylammonium destiné à améliorer la solubilité dans l'eau de l'ensemble. Ainsi les structures suivantes, dues à Bayouhdh et al. [95], comporte un copolymère et un homopolymère caractérisés par des configurations "tête-tête" et "tête-queue" selon Laschewsky.



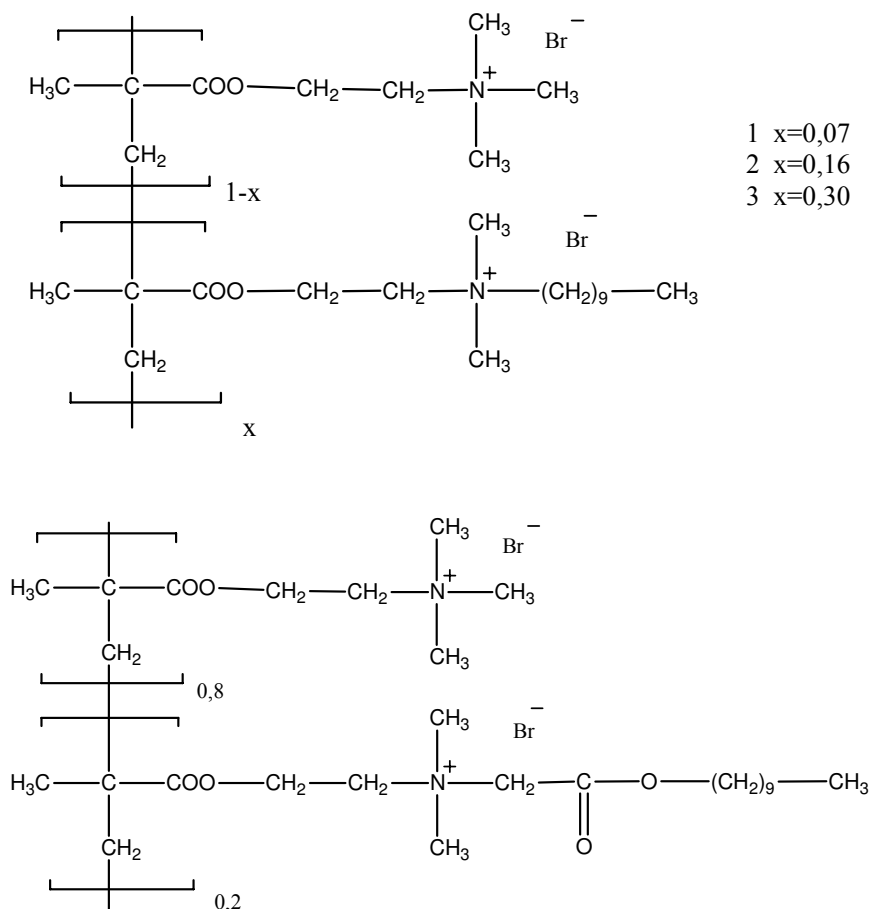


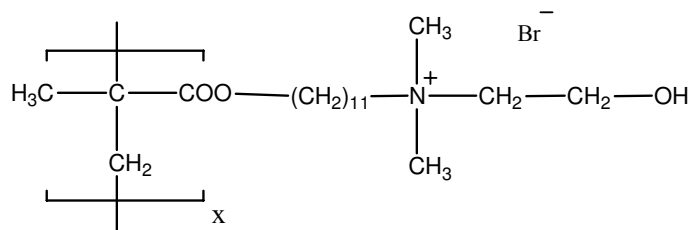
L'étude viscosimétrique effectuée dans l'eau et dans le méthanol montre que ces polymères ont un comportement polyélectrolyte : augmentation de η_{red} par la dilution.

Les polysavons type "tête-tête" diminuent la tension superficielle malgré leurs agrégations hydrophobes intramoléculaires. Ce phénomène est attribué à une protection incomplète des chaînes hydrophobes à cause des contraintes stériques imposées par la géométrie "tête-tête". Par contre, les polysavons "tête-queue" diminuent fortement la tension superficielle favorisés en cela par leur géométrie.

La solubilisation de substances hydrophobes est une propriété clé des micro-domaines hydrophobes générés par des associations intramoléculaires. En effet, deux substances hydrophobes ont été testées, qui sont : le 4-(N'-n-décanoylpiperazino) nitrobenzène, et le 4-diéthylamino-(4'-butylphénylazo) benzène. Les polysavons "tête-tête" apparaissent des agents solubilisants efficaces.

Cochin et al. [92] ont élaboré une série de poly (méthacrylate) en faisant varier leur géométrie.



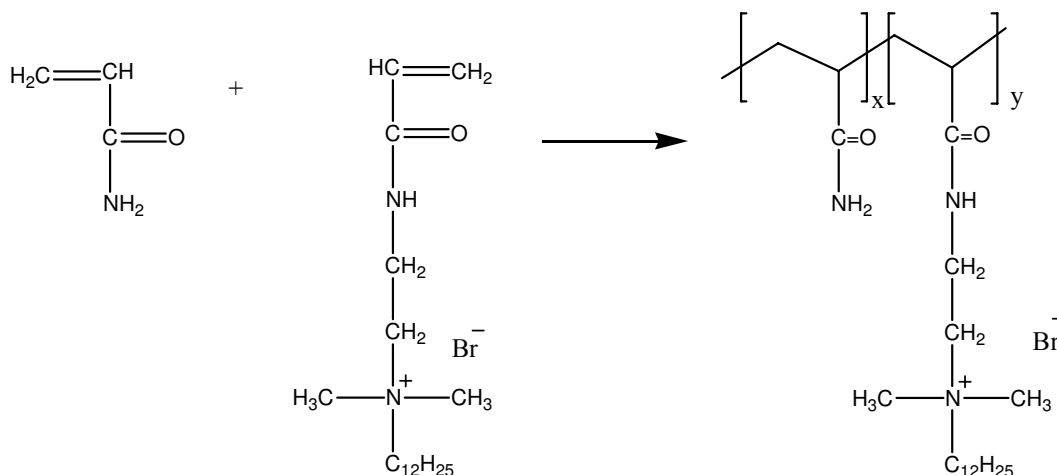


Ces copolymères sont obtenus par copolymérisation radicalaire classique en utilisant un amorceur azoïque marqué au naphthalène. Les polysavons étudiés forment des nano-domaines hydrophobes intramoléculaires à des concentrations faibles. Le caractère des nano-domaines est celui du modèle « micelle régionale ».

On citera encore le travail d'Antoun et al. [166] sur une série de polysavons amphiphiles obtenus par quaternisation de copolymère biblocs poly(2-(diméthylamino) éthyl méthacrylate)-b-poly(méthyl méthacrylate). Les propriétés en solution aqueuse de ces biblocs sont étudiées par diffusion de la lumière et tensiométrie. Ces techniques ont mis en évidence l'effet de la taille de la chaîne alkyle utilisée pour la quaternisation. Une chaîne alkyle longue confère un comportement de polysavon. La décroissance de la tension superficielle est observée après une longue période d'équilibre, indiquant que les micelles intramoléculaires nécessitent du temps pour se réorganiser à l'interface air/eau.

F- Les polyacrylamides ou méthacrylamides à sites ammonium quaternaires

A notre connaissance, il n'existe actuellement que les travaux de Mc Cormick [167] et Pazhanisamy et al. [168]. Mc Cormick a décrit la synthèse du bromure de diméthylDodécyl (2-acrylamidoéthyl) ammonium ($CMC = 4,9 \cdot 10^{-3} M$), puis une série de copolymères de ce dernier avec l'acrylamide selon le schéma suivant :

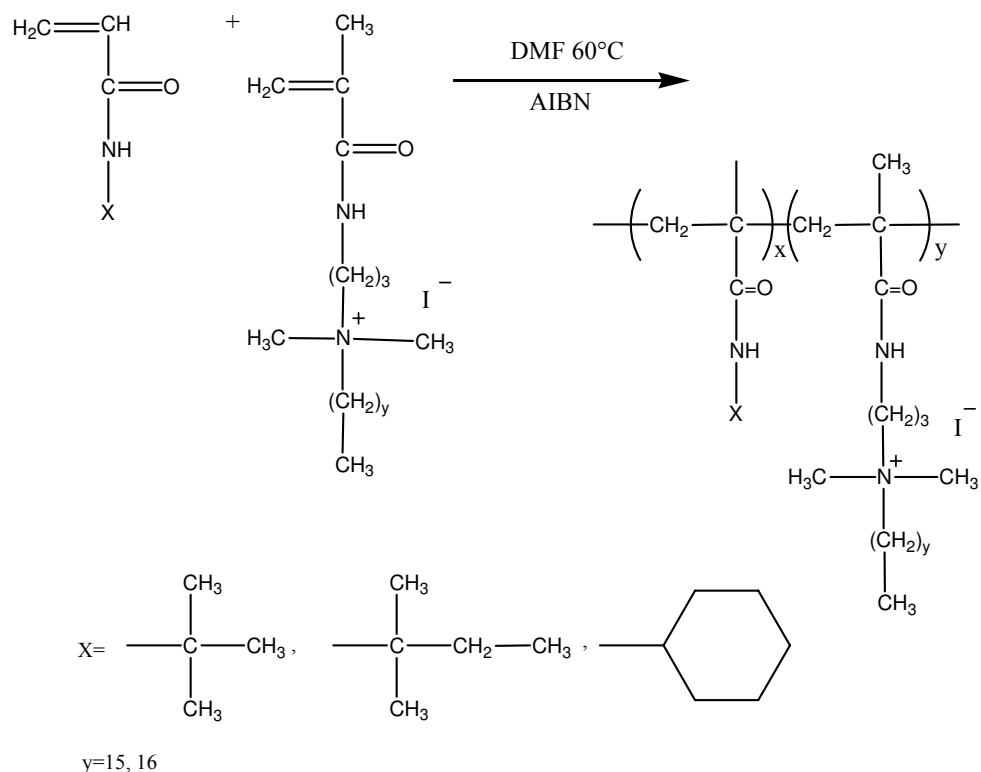


La copolymérisation a été réalisée selon deux voies :

- 1) Copolymérisation en absence d'un tensioactif extérieur dans l'eau dé-ionisée en utilisant $K_2S_2O_8$ comme amorceur.
- 2) Copolymérisation en présence d'un tensioactif extérieur dans les mêmes conditions opératoires que la première voie. Des quantités équimolaires du monomère synthétisé et du bromure de cétyltriméthylammonium sont ajoutées à l'acrylamide.

L'étude de ces polymères par viscosimétrie et spectroscopie de fluorescence n'apportent pas de conclusions convaincantes sur le mode d'agrégation adopté par ces structures.

Pazhanisamy et al. [168] ont élaboré une série "d'ionomères hydrophobes" selon le schéma réactionnel suivant:



Les propriétés amphiphiles d'organisation inter ou intramoléculaire n'ont pas été étudiées. On peut cependant remarquer que le comportement viscosimétrique des solutions méthanoliques n'est pas celui d'un polyélectrolyte, peut-être à cause de la faible teneur en site ionique.

IV- Conclusion

L'analyse bibliographique précédente montre que les polymères amphiphiles constituent une catégorie de macromolécules d'une grande diversité de structures, d'architectures et de comportements en milieu aqueux.

Ces polymères sont principalement obtenus par trois voies de synthèse:

- la polymérisation de monomères amphiphiles ("micellisables")
- la copolymérisation de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles conduisant à des copolymères à blocs, statistiques ou alternés. Dans cette voie de synthèse, la polymérisation radicalaire contrôlée s'avère une technique prometteuse et capable de fournir des structures spécifiques
- la modification chimique de polymères précurseurs.

L'une des propriétés la plus étudiée chez les polymères amphiphiles est le caractère associatif par effet hydrophobe qui peut se manifester de manière intermoléculaire ou intramoléculaire. Les deux modes présentent un intérêt aussi bien fondamental que pratique. Beaucoup de travaux ont été réalisés pour essayer de relier ce type de comportement à la structure chimique du polymère ainsi qu'à sa géométrie moléculaire ou architecture.

Notre intérêt s'est porté d'avantage sur les polymères associatifs intramoléculaires (polysavons) et plus précisément sur ceux qui portent des sites cationiques. En effet, bien que dans certains cas la caractérisation des conformations adoptées par ces polymères ait été très approfondie, il existe encore relativement peu de travaux les concernant. De ce fait, il y a également peu de relations entre leur structure, leur comportement associatif, les caractéristiques et les propriétés de ces associations. Jusqu'à présent les travaux réalisés n'ont pas permis d'établir des règles précises. Une meilleure compréhension de ces phénomènes nécessite de réaliser des études systématiques sur des structures amphiphiles pouvant varier progressivement. C'est précisément dans ce contexte que se situent les travaux qui font l'objet de cette thèse.

V- Références bibliographiques

- [1] Inaoka, A.; Uno, T., *Shampoos containing higher secondary alcohol alkoxylate sulfate salts and conditioners*, **2007**, Jp Patent 2007015940
- [2] Uehara, N., *Hair conditioning compositions comprising coacervate and gel matrix*, **2007**, Us Patent 2007010408
- [3] Dubief, C.; Restle, S.; Giroud, F., *Shampoos containing at least one amphiphilic sequenced copolymer and at least one cationic or amphoteric polymer*, **2003**, Ep Patent 1366741
- [4] Laurent, F.; Allard, D., *Oxidative hair dye compositions comprising a cationic amphiphilic polymer, an oxyalkylated or glycerolated fatty alcohol, and a hydroxyl solvent*, **2002**, Ep Patent 1179336
- [5] Kravtchenko, S.; Lagrange, A., *Oxidizing composition for treating keratinous materials based on amphiphilic polymers of at least an ethylenically unsaturated monomer with sulfonic group and comprising a hydrophobic part*, **2002**, Wo Patent 2002051369
- [6] Arai, Y.; Tomoda, E.; Seino, H.; Sakai, K.; Hamada, K., *Skin preparations containing cationic polymer micelles*, **2006**, Jp Patent 2006273790
- [7] Sinai-Zingde, G.; Verma, A.; Liu, Q.; Brink, A.; Bronk, J. M.; Marand, H.; McGrath, J. E.; Riffle, J. S. Polyoxazoline-containing copolymers useful as emulsifiers for polymer blends. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia* **1991**, 42/43, 329-343.
- [8] Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. Morphological studies of micelle formation in block copolymer/homopolymer blends. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 90, 5806-5825.
- [9] Chujo, Y.; Kohno, K.; Usami, N.; Yamashita, Y. Synthesis, surface accumulation, and micellar properties of amphiphilic block copolymers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1989**, 27, 1883-1890.
- [10] Wines, T. H.; Somasundaran, P.; Turro, N. J.; Jockusch, S.; Ottaviani, M. F. Investigation of the mobility of amphiphilic polymer-AOT reverse microemulsion systems using electron spin resonance. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 285, 318-325.
- [11] Kunitake, T.; Shinkai, S. Catalysis by micelles, membranes and other aqueous aggregates as models of enzyme action. *Advances in Physical Organic Chemistry* **1980**, 17, 435-487.
- [12] Huff, J.; Oetter, G.; Kuehnle, A.; Petrovic, S.; Guzmann, M.; Muenster, I.; Brodt, G., *Amphiphilic comb-type polymer surfactant mixture for tertiary petroleum recovery*, **2006**, Wo Patent 2006131541
- [13] Shedge, A. S.; Badiger, M. V.; Wadgaonkar, P. P.; Lele, A. K.; Chassenieux, C.; Perrin, P.; Hourdet, D. Reversible shear induced thickening in amphiphilic polymer. *MACRO 2004, International Conference on Polymers for Advanced Technologies, Thiruvananthapuram, India, Dec. 15-17, 2004* **2004**, PK.4/1-PK.4/4.
- [14] Fendler, J. H. Molecular recognition, catalysis, and transport in polymerized surfactant vesicles. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1985**, 446, 308-318.
- [15] Fendler, J. H. Polymerized surfactant vesicles: novel membrane mimetic systems. *Science (Washington, DC, United States)* **1984**, 223, 888-894.
- [16] Babak, V. G.; Gref, R.; Dellacherie, E. The effect of hydrophile-lipophile balance of water-soluble poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) diblock copolymers on the stability of microscopic emulsion films and nanoemulsions. *Mendeleev Communications* **1998**, 105-107.
- [17] Davaran, S.; Rashidi, M. R.; Khani, A. Synthesis of amphiphilic polymers containing 5-amino salycilic acid (5-ASA) by activating acrylates. *Ulum-i Daroei* **2003**, 95-103.
- [18] Yin, C.; Sui, W.; Wang, Y. The application of amphiphilic polymer aggregates as drug carriers. *Huaxue Tongbao* **2006**, 69, w040/041-w040/047.

- [19] Billiot, E.; Warner, I. M. Examination of structural changes of polymeric amino acid-based surfactants on enantioselectivity: effect of amino acid order, steric factors, and number and position of chiral centers. *Analytical chemistry* **2000**, *72*, 1740-1748.
- [20] Ishitsuka, Y.; Arnt, L.; Majewski, J.; Frey, S.; Ratajczek, M.; Kjaer, K.; Tew, G. N.; Lee, K. Y. C. Amphiphilic Poly(phenyleneethynylene)s Can Mimic Antimicrobial Peptide Membrane Disordering Effect by Membrane Insertion. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13123-13129.
- [21] Palmer, C. P.; Terabe, S. Micelle Polymers as Pseudostationary Phases in MEKC: Chromatographic Performance and Chemical Selectivity. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 1852-1860.
- [22] Palmer, C. P.; Tanaka, N. Selectivity of polymeric and polymer-supported pseudo-stationary phases in micellar electrokinetic chromatography. *Journal of Chromatography, A* **1997**, *792*, 105-124.
- [23] Storsberg, J.; Laschewsky, A. Polymer surfactants - novel active agents with exceptional properties. *SOFW Journal* **2004**, *130*, 14-18.
- [24] Fung, R., *Use of biocompatible amphiphilic polymers as an anti-inflammatory agent*, **2007**, Ep Patent 1738760
- [25] Uchegbu, I. F.; Sadiq, L.; Pardakhty, A.; El-Hammadi, M.; Gray, A. I.; Tetley, L.; Wang, W.; Zinselmeyer, B. H.; Schaezlein, A. G. Gene transfer with three amphiphilic glycol chitosans-the degree of polymerisation is the main controller of transfection efficiency. *Journal of Drug Targeting* **2004**, *12*, 527-539.
- [26] Masunaga, H.; Sasaki, K.; Akiba, I. Convenient method for removing and concentrating hydrophobic organic compounds from water with amphiphilic polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103*, 641-643.
- [27] Tew, G. N. Designing polymers for biological activity. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **2006**, *47*, 41-42.
- [28] Colton, C. K.; Watterson, A.; Kumar, R.; Parmar, V. S.; Fisher, R.; Kumar, J., *Amphiphilic polymers and methods of use thereof*, **2006**, Wo Patent 2006113666
- [29] Tew, G.; Arnt, L.; Degrado, W., *Facially amphiphilic polymers and oligomers, compositions thereof, and use thereof in methods of treating cancer*, **2006**, Wo Patent 2006093813
- [30] Kumar, R.; Tyagi, R.; Parmar, V. S.; Watterson, A. C.; Kumar, J.; Zhou, J.; Hardiman, M.; Colton, C. K. Perfluorinated amphiphilic polymers as nanoprobe for imaging and delivery of therapeutics for cancer. *Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1, 2005* **2005**, POLY-688.
- [31] Yu, W. W.; Chang, E.; Falkner, J. C.; Zhang, J.; Al-Somali, A. M.; Sayes, C. M.; Johns, J.; Drezek, R.; Colvin, V. L. Forming Biocompatible and Nonaggregated Nanocrystals in Water Using Amphiphilic Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2871-2879.
- [32] Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Fundin, J.; Yang, Z.; Crothers, M.; Attwood, D.; Talmon, Y. Cryo-TEM imaging of block copolymer micelles containing solubilized liquid crystal. *Colloid and Polymer Science* **2004**, *282*, 514-517.
- [33] Bronstein, L.; Sedlak, M.; Hartmann, J.; Breulmann, M.; Colfen, H.; Antonietti, M. Hydrophilic block copolymers: interaction with metal salts and metal colloid formation in aqueous medium. *Polymeric Materials Science and Engineering* **1997**, *76*, 54-55.
- [34] Strauss, U. P.; Jackson, E. G. Polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. *Journal of Polymer Science* **1951**, *6*, 649-659.
- [35] Layton, L. H.; Jackson, E. G.; Strauss, U. P. Polysoaps. III. Influence of solubilized benzene on reduced viscosity of an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. *Journal of Polymer Science* **1952**, *9*, 295-308.

- [36] Strauss, U. P.; Assony, S. J.; Jackson, E. G.; Layton, L. H. Polysoaps. IV. Solution phenomena of a poly-4-vinylpyridine derivative. *Journal of Polymer Science* **1952**, *9*, 509-518.
- [37] Strauss, U. P. Hydrophobic polyelectrolytes. *Advances in Chemistry Series* **1989**, *223*, 317-324.
- [38] Wessling, R. A.; Pickelman, D. M. Cationic polymeric surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1981**, *2*, 281-313.
- [39] Berger, D. R. Polymeric cationic surfactants. *Surfactant Science Series* **1990**, *34*, 243-273.
- [40] Knapick, E. G.; Hirsch, J. A.; Ander, P. Synthesis and viscosity studies of some novel ionene polymers. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1015-1021.
- [41] Sonnessa, A. J.; Cullen, W.; Ander, P. A new class of cationic polysoaps. *Macromolecules* **1980**, *13*, 195-196.
- [42] Laschewsky, A.; Touillaux, R.; Hendlinger, P.; Vierengel, A. Characterization of sulfobetaine monomers by nuclear magnetic resonance spectroscopy: a note. *Polymer* **1995**, *36*, 3045-3049.
- [43] Bistline, R. G., Jr.; Stirton, A. J.; Weil, J. K.; Port, W. S. Synthetic detergents from animal fats. VI. Polymerizable esters of α -sulfonated fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1956**, *33*, 44-45.
- [44] Paleos, C. M.; Malliaris, A. Polymerization of micelle-forming surfactants. *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **1988**, *C28*, 403-419.
- [45] Andre, B.; Boyer, B.; Lamaty, G.; Roque, J. P. Efficient catalytic activity of polymerized micelle-forming surfactants. *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 1881-1884.
- [46] Michas, J.; Paleos, C. M.; Dais, P. Polymerization of head and tail methacrylate micelle-forming surfactants and thermotropic liquid-crystalline character of these monomers and their polymers. *Liquid Crystals* **1989**, *5*, 1737-1745.
- [47] Egorov, V. V. Radical polymerization of micelle-forming monomers in water. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1995**, *33*, 1727-1733.
- [48] Nagai, K.; Ohishi, Y.; Inaba, H.; Kudo, S. Polymerization of surface-active monomers. I. Micellization and polymerization of higher alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1985**, *23*, 1221-1230.
- [49] Nagai, K.; Ohishi, Y. Polymerization of surface-active monomers. II. Polymerization of quaternary alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate with a different alkyl chain length. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1987**, *25*, 1-14.
- [50] Kippenberger, D.; Rosenquist, K.; Odberg, L.; Tundo, P.; Fendler, J. H. Polymeric surfactant vesicles. Synthesis and characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy and dynamic laser light scattering. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 1129-1135.
- [51] Nayak, R. R.; Roy, S.; Dey, J. Characterization of polymeric vesicles of poly(sodium 11-acrylamidoundecanoate) in water. *Colloid and Polymer Science* **2006**, *285*, 219-224.
- [52] Li, Z.-C.; Jin, W.; Li, F.-M. Vesicles prepared from amphiphilic copolymers. *Reactive & Functional Polymers* **1999**, *42*, 21-30.
- [53] Tundo, P.; Kurihara, K.; Kippenberger, D. J.; Politi, M.; Fendler, J. H. Chemically unsymmetrical, polymerized surfactant vesicles: preparation and possible application in artificial photosynthesis. *Angewandte Chemie* **1982**, *94*, 73-74.
- [54] Yang, J.; Pinol, R.; Gubellini, F.; Levy, D.; Albouy, P.-A.; Keller, P.; Li, M.-H. Formation of Polymer Vesicles by Liquid Crystal Amphiphilic Block Copolymers. *Langmuir* **2006**, *22*, 7907-7911.
- [55] Koch, H.; Ringsdorf, H. Polyreactions in oriented systems. 2. Topochemical polymerization of a diacetylene sulfolipid analog in monolayers and liposomes. *Macromol. Chem. Phys.* **1981**, *182*, 255-259.

- [56] Perplies, E.; Ringsdorf, H.; Wendorff, J. H. Polyreactions in oriented systems. VIII. Polymerization of a liquid crystalline monomer under the influence of a high magnetic field. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **1975**, *13*, 243-246.
- [57] Jung, M.; German, A. L.; Fischer, H. R. Polymerisation in lyotropic liquid-crystalline phases of dioctadecyldimethylammonium bromide. *Colloid and Polymer Science* **2001**, *279*, 105-113.
- [58] Pindzola, B. A. Polymerizable amphiphiles for in-phase polymerization of lyotropic liquid crystalline mesophases, PhD thesis, Univ. of California, Berkeley, USA., 2001, 93 pages.
- [59] Sievens-Figueroa, L.; Guymon, C. A. Light intensity and crosslinking effects on the nanostructure of polymerizable lyotropic liquid crystalline systems. *Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, 2006* **2006**, POLY-123.
- [60] Rager, T.; Meyer, W.; Wegner, G.; Mathauer, K.; Maechtle, W.; Schrof, W., *Procedure for production of aqueous polymer dispersions by radical aqueous emulsion polymerization of unsaturated monomers*, **1998**, De Patent 19654168
- [61] Yasuda, Y.; Rindo, K.; Tsushima, R.; Aoki, S. Spontaneous polymerization of amphiphilic vinyl monomers. 2. Spontaneous polymerization of sodium alkyl 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl phosphates in micellar and inverse micellar systems. *Makromolekulare Chemie* **1993**, *194*, 485-491.
- [62] Friberg, S. E.; Fang, J. H. Foams from aqueous systems of polymerizable surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *118*, 543-552.
- [63] Zhou, G.; Huang, P.; Zhu, H. A novel free radical interfacial copolymerization. *Polymer Bulletin (Berlin)* **1995**, *34*, 295-300.
- [64] Hill, A.; Candau, F.; Selb, J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4521-4532.
- [65] Baines, F. L.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. Synthesis of and Solution Properties of Water-Soluble Hydrophilic-Hydrophobic Block Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3416-3420.
- [66] Creutz, S.; Teyssie, P.; Jerome, R. Living Anionic Homopolymerization and Block Copolymerization of (Dimethylamino)ethyl Methacrylate. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6-9.
- [67] Wendler, U.; Bohrisch, J.; Jaeger, W.; Rother, G.; Dautzenberg, H. Amphiphilic cationic block copolymers via controlled free radical polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, *19*, 185-190.
- [68] Chu, B. Structure and Dynamics of Block Copolymer Colloids. *Langmuir* **1995**, *11*, 414-421.
- [69] Booth, C.; Attwood, D. Effects of block architecture and composition on the association properties of poly(oxyalkylene) copolymers in aqueous solution. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 501-527.
- [70] Kozlov, M. Y.; Melik-Nubarov, N. S.; Batrakova, E. V.; Kabanov, A. V. Relationship between Pluronic Block Copolymer Structure, Critical Micellization Concentration and Partitioning Coefficients of Low Molecular Mass Solutes. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3305-3313.
- [71] Farcet, C.; Burguiere, C.; Charleux, B. Controlled free-radical polymerization: a way to design polymer architecture and surface properties of latex particles. *Surfactant Science Series* **2003**, *115*, 23-45.
- [72] Laruelle, G.; Francois, J.; Billon, L. Self-assembly in water of poly(acrylic acid)-based diblock copolymers synthesized by nitroxide-mediated polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1839-1844.
- [73] Zhao, J.; Allen, C.; Eisenberg, A. Partitioning of pyrene between block copolymer micelles and H₂O/DMF solvent mixtures. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7143-7150.

- [74] Choucair, A.; Lavigueur, C.; Eisenberg, A. Polystyrene-b-poly(acrylic acid) Vesicle Size Control Using Solution Properties and Hydrophilic Block Length. *Langmuir* **2004**, *20*, 3894-3900.
- [75] Garnier, S.; Laschewsky, A.; Storsberg, J. Polymeric surfactants: novel agents with exceptional properties. *Tenside, Surfactants, Detergents* **2006**, *43*(2), 88-102.
- [76] Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Dalton, H. M. Amphiphilic block copolymers based on poly(2-acryloyloxyethyl phosphorylcholine) prepared via RAFT polymerisation as biocompatible nanocontainers. *Macromolecular Bioscience* **2004**, *4*, 445-453.
- [77] Garnier, S.; Laschewsky, A. Synthesis of New Amphiphilic Diblock Copolymers and Their Self-Assembly in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7580-7592.
- [78] Chen, X.; Ding, X.; Zheng, Z.; Peng, Y. Intelligent crew-cut aggregates formed by thermosensitive block copolymers and their multiple morphologies. *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 157-163.
- [79] Hussain, H.; Busse, K.; Kressler, J. Poly(ethylene oxide)- and poly(perfluorohexylethyl methacrylate)-containing amphiphilic block copolymers: Association properties in aqueous solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 936-946.
- [80] Sidorov, S. N.; Bronstein, L. M.; Kabachii, Y. A.; Valetsky, P. M.; Soo, P. L.; Maysinger, D.; Eisenberg, A. Influence of Metalation on the Morphologies of Poly(ethylene oxide)-block-poly(4-vinylpyridine) Block Copolymer Micelles. *Langmuir* **2004**, *20*, 3543-3550.
- [81] Weaver, J. V. M.; Bannister, I.; Robinson, K. L.; Bories-Azeau, X.; Armes, S. P.; Smallridge, M.; McKenna, P. Stimulus-Responsive Water-Soluble Polymers Based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2395-2403.
- [82] Ravi, P.; Sin, S. L.; Gan, L. H.; Gan, Y. Y.; Tam, K. C.; Xia, X. L.; Hu, X. New water soluble azobenzene-containing diblock copolymers: synthesis and aggregation behavior. *Polymer* **2005**, *46*, 137-146.
- [83] Wang, G.; Tong, X.; Zhao, Y. Preparation of Azobenzene-Containing Amphiphilic Diblock Copolymers for Light-Responsive Micellar Aggregates. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8911-8917.
- [84] Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. End-group characterization of poly(acrylic acid) prepared by nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1215-1220.
- [85] Huang, W.; Charleux, B.; Chiarelli, R.; Marx, L.; Rassat, A.; Vairon, J.-P. Synthesis of water-soluble nitroxides and their use as mediators in aqueous-phase controlled radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 1715-1723.
- [86] Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. Novel SG1-Based Water-Soluble Alkoxyamine for Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in Miniemulsion. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4453-4463.
- [87] Nuopponen, M.; Ojala, J.; Tenhu, H. Aggregation behavior of well defined amphiphilic diblock copolymers with poly(N-isopropylacrylamide) and hydrophobic blocks. *Polymer* **2004**, *45*, 3643-3650.
- [88] Yusa, S.-I.; Fukuda, K.; Yamamoto, T.; Ishihara, K.; Morishima, Y. Synthesis of Well-Defined Amphiphilic Block Copolymers Having Phospholipid Polymer Sequences as a Novel Biocompatible Polymer Micelle Reagent. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 663-670.
- [89] Alonso, A.; Catalina, F.; Salvador, E. F.; Peinado, C. Synthesis of amphiphilic random copolymers and fluorescence study of their association behavior in water. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 2293-2299.
- [90] Zdanowicz, V. S.; Strauss, U. P. Intramolecular micelle size of polysoaps by luminescence quenching. Role of solubilization. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4770-4773.

- [91] Minoda, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Amphiphilic block copolymers of vinyl ethers by living cationic polymerization. 3. Anionic macromolecular amphiphiles with pendant carboxylate anions. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1897-1901.
- [92] Cochin, D.; de Schryver, F. C.; Laschewsky, A.; van Stam, J. Polysoaps in Aqueous Solutions: Intermolecular versus Intramolecular Hydrophobic Aggregation Studied by Fluorescence Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17*, 2579-2584.
- [93] Benjelloun, A.; Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P. N-Alkyl-3-vinylpyridinium salts: homopolymerization of the hexadecyl derivative and behavior study of the polymer in aqueous media. *Polymer Bulletin (Berlin)* **1994**, *33*, 513-520.
- [94] Soldi, V.; Erismann, N. d. M.; Quina, F. H. Micelle-mimetic ionene polyelectrolytes. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5137-5143.
- [95] Bayouhdh, S.; Laschewsky, A.; Wischerhoff, E. Amphiphilic hyperbranched polyelectrolytes. A new type of polysoap. *Colloid and Polymer Science* **1999**, *277*, 519-527.
- [96] Voronov, A.; Kohut, A.; Peukert, W.; Voronov, S.; Gevus, O.; Tokarev, V. Invertible Architectures from Amphiphilic Polyesters. *Langmuir* **2006**, *22*, 1946-1948.
- [97] Tanaka, M.; Nakaya, T. Liquid-crystalline polyurethanes. 6. Amphiphilic polyurethanes containing long alkyl chains in the side chains and amino or quaternary ammonium groups in the main chains. *Makromolekulare Chemie* **1989**, *190*, 3067-3072.
- [98] Kim, J.-Y.; Shin, D.-H.; Ihn, K.-J.; Nam, C.-W. Synthesis of magnetic nanocomposite based on amphiphilic polyurethane network films. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 2454-2462.
- [99] Lee, D.; Lee, S.-H.; Kim, S.; Char, K.; Park, J. H.; Bae, Y. H. Micro-phase-separation behavior of amphiphilic polyurethanes involving poly(ethylene oxide) and poly(tetramethylene oxide). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 2365-2374.
- [100] Park, J. H.; Kim, K.; Chung, H.; Kwon, I. C.; Bae, Y. H.; Jeong, S. Y. Synthesis and characterization of amphiphilic polyurethanes as coating materials for urinary catheters. *Polymer (Korea)* **2006**, *30*, 247-252.
- [101] Peng, D.; Lu, G.; Zhang, S.; Zhang, X.; Huang, X. Novel amphiphilic graft copolymers bearing hydrophilic poly(acrylic acid) backbones and hydrophobic poly(butyl methacrylate) side chains. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 6857-6868.
- [102] de la Fuente, J. L.; Wilhelm, M.; Spiess, H. W.; Madruga, E. L.; Fernandez-Garcia, M.; Cerrada, M. L. Thermal, morphological and rheological characterization of poly(acrylic acid-g-styrene) amphiphilic graft copolymers. *Polymer* **2005**, *46*, 4544-4553.
- [103] Kim, Y. H.; Webster, O. W. Water soluble hyperbranched polyphenylene: "a unimolecular micelle?". *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4592-4593.
- [104] Auzely, R.; Rinaudo, M. Controlled chemical modifications of chitosan. Characterization and investigation of original properties. *Macromolecular Bioscience* **2003**, *3*, 562-565.
- [105] Ban, W.; Liu, W.; Shen, D.; Hou, M. Synthesis of amphiphilic graft M-PHMS with long-chain alkyl groups via hydrosilylation. *Huagong Jinzhan* **2006**, *25*, 176-180.
- [106] Ikeda, Y.; Kodama, K.; Kajiwara, K.; Kohjiya, S. Chemical modification of butyl rubber. II. Structure and properties of poly(ethylene oxide)-grafted butyl rubber. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1995**, *33*, 387-394.
- [107] Jiang, T.-Y.; Wang, Z.-Y.; Tang, L.-X.; Mo, F.-K.; Chen, C. Polymer micellar aggregates of novel amphiphilic biodegradable graft copolymer composed of poly(aspartic acid) derivatives: preparation, characterization, and effect of pH on aggregation. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *99*, 2702-2709.
- [108] Merrett, F. M. Interaction of polymerizing systems with rubber and its homologs. II. Interaction of rubber in the polymerization of methyl methacrylate and of styrene. *Transactions of the Faraday Society* **1954**, *50*, 759-767.

- [109] Molau, G. E. Colloidal and morphological behavior of block and graft copolymers. *Block Polym., Proc. Symp.* **1970**, 79-106.
- [110] Price, C. Colloidal properties of block copolymers. *Developments in Block Copolymers* **1982**, 1, 39-80.
- [111] Piirma, I. *Surfactant Science Series, Vol. 42: Polymeric Surfactants*, 1992.
- [112] Matsuoka, H.; Maeda, S. i.; Kaewsaiha, P.; Matsumoto, K. Micellization of Non-Surface-Active Diblock Copolymers in Water. Special Characteristics of Poly(styrene)-block-Poly(styrenesulfonate). *Langmuir* **2004**, 20, 7412-7421.
- [113] Landoll, L. M. Nonionic polymer surfactants. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1982**, 20, 443-455.
- [114] Stevens, C. V.; Meriggi, A.; Booten, K. Chemical Modification of Inulin, a Valuable Renewable Resource, and Its Industrial Applications. *Biomacromolecules* **2001**, 2, 1-16.
- [115] Durand, A. Synthesis of amphiphilic polysaccharides by micellar catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 256, 284-289.
- [116] Mocanu, G.; Merle, L.; Carpov, A.; Muller, G. Immobilization of biomolecules in hydrophobically modified carboxymethylcellulose microparticles. *European Polymer Journal* **2000**, 36, 2381-2386.
- [117] Zhang, L.-M. New water-soluble cellulosic polymers: a review. *Macromolecular Materials and Engineering* **2001**, 286, 267-275.
- [118] Babak, V. G.; Desbrieres, J. Dynamic surface tension of hydrophobically modified chitosans. *Mendeleev Communications* **2004**, 66-69.
- [119] Akiyoshi, K.; Sunamoto, J. Supramolecular assembly of hydrophobized polysaccharides. *Supramolecular Science* **1996**, 3, 157-163.
- [120] Deme, B.; Lee, L.-T. Adsorption of a Hydrophobically Modified Polysaccharide at the Air-Water Interface: Kinetics and Structure. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 8250-8258.
- [121] Lochhead, R. Y.; Schuman, J. B. A study of the adsorption of hydrophobically modified dextran at the oil/water interface. *Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States, March 28-April 1, 2004* **2004**, COLL-383.
- [122] Babak, V. G.; Desbrieres, J. Dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of alkylated chitosans and surfactant-chitosan complexes. *Colloid and Polymer Science* **2006**, 284, 745-754.
- [123] Jorgensen, H. E. M. Exploratory studies on the surface activity of polysoaps, PhD Thesis, Rutgers Univ., New Brunswick, NJ, USA, 1959, 102 pages.
- [124] Anton, P.; Koeberle, P.; Laschewsky, A. Recent developments in the field of micellar polymers. *Makromolekulare Chemie* **1993**, 194, 1-27.
- [125] Turner, M. S.; Joanny, J. F. Static properties of polysoaps in dilute solution. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 4825-4831.
- [126] Borisov, O. V.; Halperin, A. Micelles of Polysoaps: The Role of Bridging Interactions. *Macromolecules* **1996**, 29, 2612-2617.
- [127] Borisov, O. V.; Zhulina, E. B. Amphiphilic Graft Copolymer in a Selective Solvent: Intramolecular Structures and Conformational Transitions. *Macromolecules* **2005**, 38, 2506-2514.
- [128] Medalia, A. I.; Freedman, H. H.; Sinha, S. Polysoaps. III. Polysoaps and related materials prepared by chemical modification of polystyrene. *Journal of Polymer Science* **1959**, 40, 15-33.
- [129] Narasaki, H. Surfactants. XII. Nonionic polysoaps derived from alkylphenol-formaldehyde resins. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1963**, 66, 391-395.
- [130] Matejekova, V.; Novak, L. Solubilization efficiency of surfactants. *Petrochemia* **1972**, 12, 64-67.

- [131] Ito, K.; Yamashita, Y. Viscosity and solubilization studies on weak anionic polysoaps in nonaqueous solvents. *Journal of Colloid Science* **1964**, *19*, 152-164.
- [132] Ito, K.; Ono, H.; Yamashita, Y. Viscosity and solubilization studies on weak, anionic polysoaps in water; effect of the counter-ion. *Journal of Colloid Science* **1964**, *19*, 28-39.
- [133] Dubin, P. L.; Strauss, U. P. Hydrophobic bonding in alternating copolymers of maleic acid and alkyl vinyl ethers. *Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 2842-2847.
- [134] Strauss, U. P.; Vesnaver, G. Optical probes in polyelectrolyte studies. II. Fluorescence spectra of dansylated copolymers of maleic anhydride and alkyl vinyl ethers. *Journal of Physical Chemistry* **1975**, *79*, 2426-2429.
- [135] Chu, D. Y.; Thomas, J. K. Photophysical and photochemical studies on a polymeric intramolecular micellar system, PA-18K2. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2133-2138.
- [136] Zana, R.; Kaplun, A.; Talmon, Y. Microstructural aspects of polysoap/sodium dodecyl sulfate interactions. *Langmuir* **1993**, *9*, 1948-1950.
- [137] Qiu, Q.; Lou, A.; Somasundaran, P.; Pethica, B. A. Intramolecular Association of Poly(maleic acid/octyl vinyl ether) in Aqueous Solution. *Langmuir* **2002**, *18*, 5921-5926.
- [138] Wulff, G.; Jakoby, K. Amphiphilic Polymers from Long-Chain (Z)-2-Alkoxyvinyl Acetates. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2776-2782.
- [139] Laschewsky, A.; Zerbe, I. Polymerizable and polymeric zwitterionic surfactants. 2. Surface activity and aggregation behavior in aqueous systems. *Polymer* **1991**, *32*, 2081-2086.
- [140] Laschewsky, A.; Zerbe, I. Polymerizable and polymeric zwitterionic surfactants. 1. Synthesis and bulk properties. *Polymer* **1991**, *32*, 2070-2080.
- [141] Anton, P.; Laschewsky, A. Zwitterionic polysoaps with reduced density of surfactant side groups. *Makromolekulare Chemie* **1993**, *194*, 601-624.
- [142] Strauss, U. P.; Gershfeld, N. L. The transition from typical polyelectrolyte to polysoap. I. Viscosity and solubilization studies on copolymers of 4-vinyl-1-ethylpyridinium bromide and 4-vinyl-1-dodecylpyridinium bromide. *Journal of Physical Chemistry* **1954**, *58*, 747-753.
- [143] Strauss, U. P.; Gershfeld, N. L.; Crook, E. H. The transition from typical polyelectrolyte to polysoap. II. Viscosity studies of poly-4-vinylpyridine derivatives in aqueous potassium bromide solutions. *Journal of Physical Chemistry* **1956**, *60*, 577-584.
- [144] Ishizu, K.; Kashi, Y.; Fukutomi, T.; Kakurai, T. Synthesis of AB and BAB poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) and solution properties of their quaternized compounds. *Makromolekulare Chemie* **1982**, *183*, 3099-3107.
- [145] Schwab, F. C.; Heilweil, I. J. Synthesis and solution properties of styrene-vinyl-N-alkylpyridinium halide block polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1984**, *23*, 435-437.
- [146] Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P.; Baros, F.; Viriot, M. L. Poly(N-alkylacrylamide-co-vinylpyridinium): synthesis and aqueous solution properties. *Polymer* **1995**, *36*, 2095-2101.
- [147] Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P. New amphiphilic polymers: poly(N-alkylacrylamide-co-vinylpyridinium). *Macromolecular Symposia* **1996**, *102*, 233-240.
- [148] Boucher, E. A.; Mollett, C. C. Colored and colorless charge-transfer complexes of small and polymeric quaternary pyridinium bromides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1982**, *78*, 1401-1404.
- [149] Fife, W. K.; Ranganathan, P.; Zeldin, M. A general synthesis of 1-alkyl-4-vinylpyridinium ions. Alkylation of 4-vinylpyridine with primary alkyl triflates. *Journal of Organic Chemistry* **1990**, *55*, 5610-5613.
- [150] Benjelloun, A.; Brembilla, A.; Lochon, P.; Adibnejad, M.; Viriot, M.-L.; Carre, M.-C. Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors. *Polymer* **1996**, *37*, 879-883.

- [151] Benjelloun, A.; Geoffroy-Chapotot, C.; Brembilla, A.; Adrian, M.; Viriot, M.-L.; Lochon, P. Cryo-TEM and molecular rotor fluorescence as complementary techniques for the characterization of cationic amphiphilic copolymer microdomains in aqueous medium. *Polymer International* **1999**, *48*, 293-298.
- [152] Benjelloun, A.; Lochon, P.; Brembilla, A. Effect of microemulsion-like polysoap on the catalyzed esterolysis of hydrophobic p-nitrophenyl esters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *140*, 215-223.
- [153] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine: Study of the Pseudo-Living Character of the Reaction and Influence of Temperature and Nitroxide Concentration. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6069-6072.
- [154] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Influence of initiator in controlled radical polymerization using nitroxide capping: the case of N,N-dimethylacrylamide. Synthesis of block copolymers of 4-vinylpyridine and N,N-dimethylacrylamide. *European Polymer Journal* **2000**, *37*, 33-37.
- [155] Salamone, J. C.; Israel, S. C.; Taylor, P.; Snider, B. Synthesis and homopolymerization of vinylimidazolium salts. *Polymer* **1973**, *14*, 639-644.
- [156] Salamone, J. C.; Taylor, P.; Snider, B.; Israel, S. C. Copolymerization studies of vinylimidazolium salts. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **1974**, *15*, 462-467.
- [157] Salamone, J. C.; Taylor, P.; Snider, B.; Israel, S. C. Copolymerization behavior of vinylimidazolium salts. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1975**, *13*, 161-170.
- [158] Damas, C.; Brembilla, A.; Baros, F.; Viriot, M.-L.; Lochon, P. Synthesis and behavior study of amphiphilic polyvinylimidazolium salts in aqueous media: effects of the microdomains on a bimolecular reaction involving hydrophobic reactants. *European Polymer Journal* **1994**, *30*, 1215-1222.
- [159] Leddet, C.; Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Influence of the alkyl-chain size on the amphiphilic behaviour of poly(3-alkyl-1-vinylimidazolium) bromide in aqueous medium. *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)* **2001**, *46*, 75-82.
- [160] Wang, G.-J.; Engberts, J. B. F. N. Synthesis and catalytic properties of hydrophobically modified poly(alkylmethylallylammonium chlorides). *European Polymer Journal* **1995**, *31*, 409-417.
- [161] Wang, G.-J.; Engberts, J. B. F. N. Macromolecular flexibility and aggregation tendency of non-crosslinked and crosslinked cationic polysoaps. *European Polymer Journal* **1998**, *34*, 1319-1324.
- [162] Wang, G.-J.; Engberts, J. B. F. N. Synthesis of Hydrophobically and Electrostatically Modified Polyacrylamides and Their Catalytic Effects on the Unimolecular Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoxazole-3-carboxylate Anion. *Langmuir* **1995**, *11*, 3856-3861.
- [163] Cochin, D.; Candau, F.; Zana, R.; Talmon, Y. Direct imaging of microstructures formed in aqueous solutions of polyamphiphiles. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4220-4223.
- [164] Cochin, D.; Candau, F.; Zana, R. Photopolymerization of micelle-forming monomers. 1. Characterization of the systems before and after polymerization. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5755-5764.
- [165] Longley, K. Polymeric cationic surfactants. *Cationic Surfactants* **1970**, 179-189.
- [166] Antoun, S.; Gohy, J. F.; Jerome, R. Micellization of quaternized poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-block-poly(methyl methacrylate) copolymers in water. *Polymer* **2001**, *42*, 3641-3648.
- [167] Chang, Y.; McCormick, C. L. Water-soluble copolymers. 49. Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6121-6126.

- [168] Pazhanisamy, P.; Ariff, M.; Anwaruddin, Q. Synthesis and characterization of quaternary ammonium ionomers. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 98, 1100-1105.

**CHAPITRE II - NOUVEAUX POLYMÈRES
AMPHIPHILES CATIONIQUES : SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION**

I- Introduction

L'étude des polymères hydrosolubles s'est développée considérablement au cours des années et l'utilisation de ces polymères a été élargie à de nombreux domaines. L'intérêt pour leurs propriétés s'est encore accru plus récemment devant la demande soutenue pour essayer de substituer par l'eau les solvants organiques dans des procédés ou des formulations diverses. Face à ces nouveaux défis, une catégorie particulière de polymères hydrosolubles, les polymères amphiphiles se sont alors retrouvés placés en première ligne. L'analyse bibliographique du chapitre précédent montre que les polymères amphiphiles peuvent être classés en deux grandes familles : les polymères associatifs et les polysavons qui s'organisent en solution aqueuse en formant des agrégats hydrophobes dont certains s'apparentent aux systèmes micellaires classiques. Toutefois, le mode d'organisation et le comportement macroscopique résultant sont assez différents dans les deux cas.

Pour les polysavons, la présence d'eau a la particularité de provoquer le repliement des macromolécules et l'agrégation intramoléculaire de leurs parties hydrophobes qui se regroupent ainsi en micro-domaines bien caractérisés dans un certain nombre de cas. Les polysavons cationiques, peut-être un peu moins étudiés que leurs équivalents anioniques, présentent l'intérêt supplémentaire par leurs charges positives d'accélérer les réactions entre molécules dissoutes dans les micro-domaines. Les études réalisées à partir d'architectures macromoléculaires bien définies, homopolymères et copolymères à blocs, obtenues à partir de monomères eux-mêmes amphiphiles montrent que les polyélectrolytes cationiques possédant une structure en peigne dense présentent très facilement un comportement de polysavon.

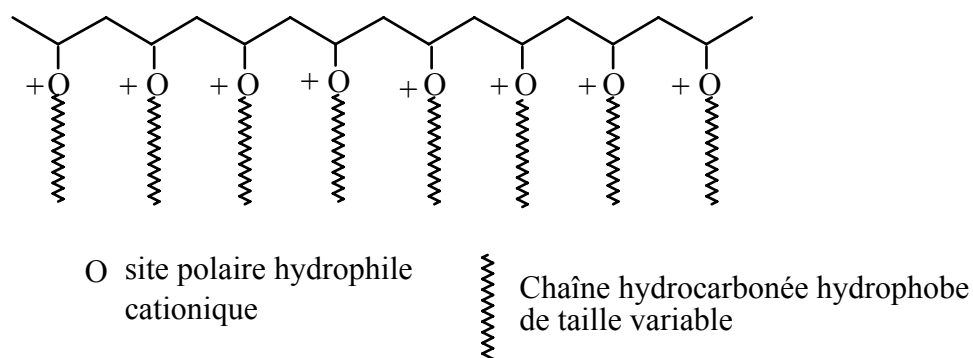


Figure II-1. Schéma de structure de polymères amphiphiles cationiques en peigne

C'est le cas des polyvinylhétérocycles (1-vinylimidazole, 3 et 4-vinylpyridine) substitués latéralement sur l'azote par de longues chaînes alkyles. Ils ont été à l'origine d'observations intéressantes, notamment de la part de chercheurs du LCPM, sur leurs propriétés de polysavons comparativement aux micelles simples apparentées. Néanmoins les monomères utilisés ne permettaient pas de grandes variations structurales des polymères amphiphiles correspondants et ainsi de faire évoluer leurs propriétés dans une plus large gamme.

Il nous a donc été proposé de nous intéresser à d'autres types de monomères précurseurs d'amphiphiles cationiques et facilement polymérisables. C'est le cas de fonctions (méth)acryliques associées à une amine tertiaire transformable en sel d'ammonium quaternaire par un halogénoalcane de taille variable. Un autre intérêt est de pouvoir étudier les conséquences de l'existence d'une partie hydrophile composée de deux sites polaires.

Une famille de monomères souvent mentionnée dans la littérature, est celle des méthacrylates d'amine tertiaire dont le représentant majoritairement utilisé est le (2-diméthylamino)éthyl méthacrylate (DMAEMA). La polymérisation des sels quaternaires à chaîne hydrophobe longue a été bien décrite par Nagai et al. [1,2], mais les propriétés amphiphiles des

nouveaux polymères obtenus n'ont pas été étudiées. Par la suite, ce type de monomère a été plutôt utilisé pour l'élaboration d'édifices macromoléculaires amphiphiles plus complexes appartenant à la classe des polysavons [3,4] ou bien à celle des macrosurfactants [5]. Dans ces structures le DMAEMA, souvent sous sa forme base ou quaternisée par un groupe alkyle court, sert à introduire des séquences fortement hydrophiles, alors que la partie hydrophobe est apportée par un autre type de monomère. En cela, les chercheurs mettent à profit l'aptitude de ce type de monomères à polymériser par les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée comme l'ATRP permettant d'obtenir des blocs de tailles bien définies.

Cependant le diméthylaminoéthyl méthacrylate serait sujet à l'hydrolyse, inconvénient qui peut être aggravé par l'introduction des charges positives lors de la quaternisation. Par ailleurs la sensibilité aux alcools a été démontrée, au méthanol [6] et même celle plus réduite à l'éthanol [7]. Ces inconvénients accentués par l'usage prévu d'acrylates, encore plus réactifs que les méthacrylates, nous ont orienté à étudier des monomères de même type mais dont la fonction ester est remplacée par une fonction amide secondaire plus hydrophile, selon la formule générale **I** (Fig II-2.)

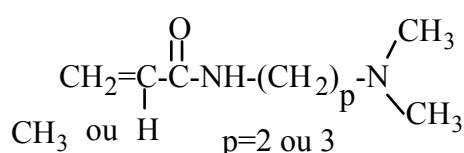


Figure II-2. Monomères précurseurs diméthylaminoalkyl (méth)acrylamides **I**

Certains de ces monomères sous forme base ou sel quaternaire sont déjà connus et envisagés pour diverses applications dans de nombreux brevets. Des travaux récents proposent les polymères qui en dérivent comme des matériaux ayant d'excellentes activités antibactériennes [8], ou bien comme des transporteurs de gènes [9]. Quelques travaux seulement les intègrent dans des copolymères à propriétés associatives intramoléculaires [10,11], ou bien intermoléculaires [12].

L'unité de répétition de la nouvelle catégorie de macroamphiphiles envisagée est elle-même amphiphile, comportant une extrémité hydrophile à deux sites polaires espacés d'un court segment de deux à trois carbones. La partie hydrophobe est une chaîne linéaire hydrocarbonée de taille variable, typiquement de dix à seize carbones.

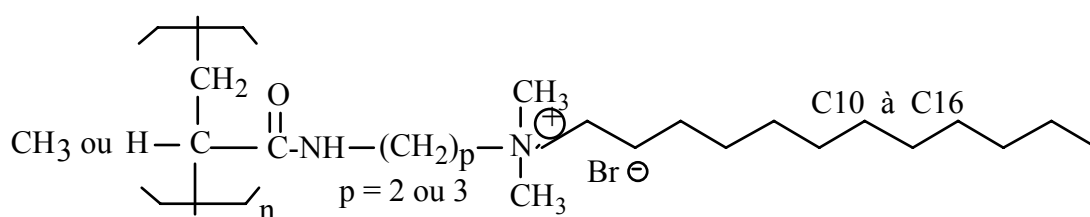


Figure II-3. Formule générale des nouveaux poly(méth)acrylamides cationiques amphiphiles **II**

Ces nouveaux polymères offrent une structure très évolutive, ce qui devrait être d'une grande aide pour la relier aux propriétés amphiphiles observées. Cette variabilité est utile également pour dégager des structures plus solubles en milieu aqueux que celles mentionnées dans la littérature.

II- Synthèse des nouveaux polymères amphiphiles cationiques

Deux voies de synthèse sensiblement différentes mais complémentaires pour obtenir ces polymères ont été mises au point et expérimentées avec succès. La première voie consiste en la préparation de polymères précurseurs puis à la quaternisation de ces derniers. La seconde voie peut être vue comme l'inverse de la première car elle débute par la réaction de quaternisation de monomères précurseurs suivie ensuite de leur polymérisation.

Le chemin réactionnel de chacune de ces deux méthodes est résumé sur la Figure II-4.

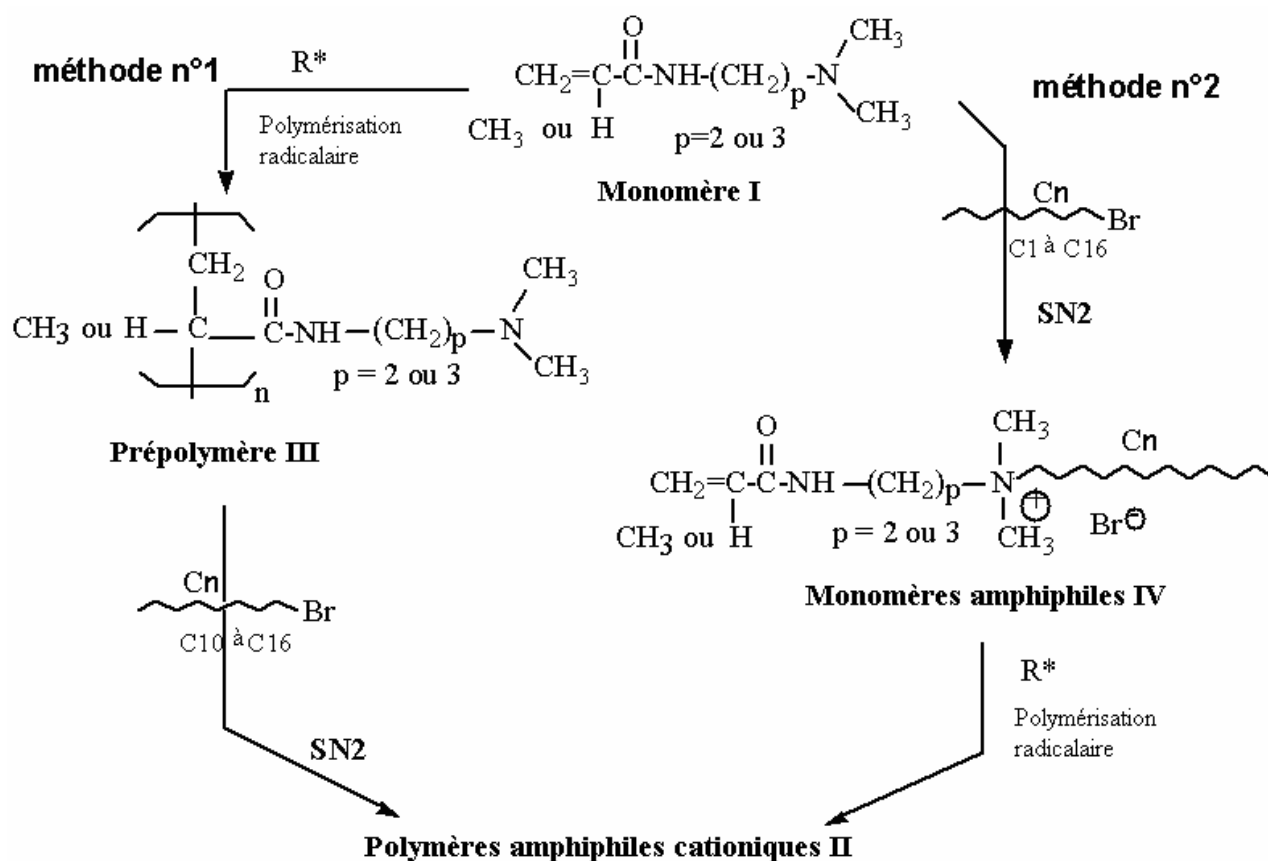


Figure II-4. Schéma des deux méthodes de synthèse des polymères amphiphiles cationiques II

Les deux méthodes ont comme point de départ commun les monomères précurseurs acryl ou méthacrylamides N-substitués I. Les synthèses ont été limitées à trois d'entre eux (Tableau II-1) ce qui définit ainsi les 3 familles ou séries de polymères II qui seront finalement étudiées. Par souci de simplicité, la nomenclature des amides I et de tous les composés qui en dérivent a été simplifiée comme indiqué dans le Tableau II-1

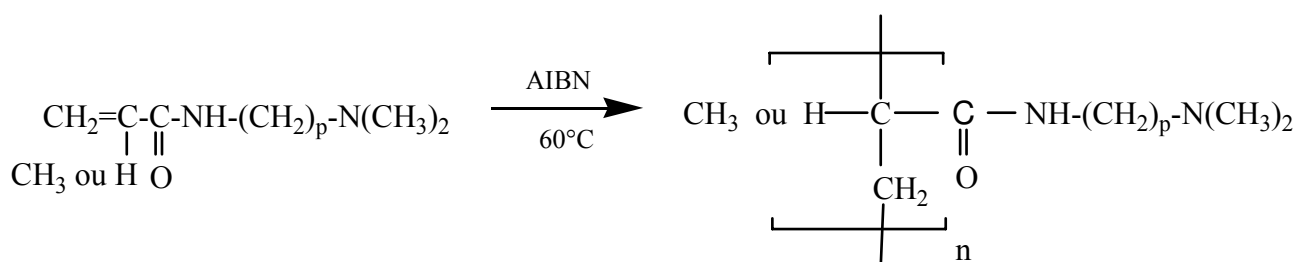
Tableau II-1. Diméthylaminoalkyl(méth)acrylamides I (monomères précurseurs) utilisés

N-(3-diméthylamino)propylméthacrylamide ou PMAA (I, CH ₃ , p=3)	commercialisé
N-(3-diméthylamino)propylacrylamide ou PAA (I, H, p=3)	Synthèse de type Schotten-Bauman
N-(3-diméthylamino)éthylacrylamide ou EAA (I, H, p=2)	

Deux familles, **EAA** et **PAA**, ont été principalement développées ; elles permettent de mettre en évidence l'influence du segment espaceur $(\text{CH}_2)_p$ et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée hydrophobe C_n . Les polymères de la série **PMAA** ont été préparés pour étudier l'effet du groupe méthyle introduit par le groupement méthacrylique.

II-1. Méthode de synthèse n°1

Cette méthode comporte deux étapes dont la première consiste à réaliser la synthèse des prépolymères **III** (Fig. II-4) par polymérisation radicalaire en solution des monomères précurseurs **I**.



Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II-2. Ce dernier montre qu'en utilisant l'AIBN comme amorceur et en opérant à 60°C la réaction est lente même avec un taux en amorceur élevé (1% molaire par rapport au monomère) au détriment de la masse molaire moyenne. Les meilleurs résultats (rendement et viscosité) sont obtenus dans le solvant non polaire (benzène) également réputé par sa constante de transfert très faible. En revanche comme le polymère n'y est pas soluble, ce solvant provoque la gélification du milieu en cours de réaction ce qui est un facteur de ralentissement. Les polymères sont purifiés par double précipitation pour enlever toute trace de monomère. Ce sont des composés solubles dans beaucoup de solvants, notamment les solvants chlorés, les alcools et même pour certains l'eau qu'ils absorbent déjà assez fortement à partir de l'humidité atmosphérique.

Tableau II-2. Synthèse des prépolymères **III** utilisés dans la méthode 1

Prépolymère III	Conditions opératoires ^{a)}	Purification ^{b)}	$[\eta]^c$ (mL/g)
Poly EAA	n°1 : 1%, benzène, 60°C , 24h	$\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$, 85%	12
	n°2 : 1%, EtOH, 60°C , 24h	$\text{CHCl}_3/\text{Heptane}$, 85%	7,3
	n°3 : 1%, benzène, 60°C , 24h	$\text{CHCl}_3/\text{Pentane}$, 66%	17,4
Poly PAA	n°1 : 0,3%, EtOH, 61°C , 63h	$\text{CHCl}_3/\text{ipr}_2\text{O}$, collant	5,8
	n°2 : 0,2%, benzène, 60°C , 50h	$\text{CHCl}_3/\text{Ether}$, 94%	16,3
Poly PMAA	n°1 : 1%, benzène, 64°C , 24h	Acétone/Heptane, 66%	9,6
	n°2 : 1%, EtOH, 60°C , 24h	$\text{CHCl}_3/\text{Heptane}$, 59,5%	
	n°3 : 0,67%, benzène, 60°C , 24h	$\text{CHCl}_3/\text{Heptane}$, 66%	21,4
	n°4 : 1%, benzène, 60°C , 24h	$\text{CHCl}_3/\text{Heptane}$, 72%	30,4
	n°5 : 0,1%, benzène, 60°C , 24h	$\text{CHCl}_3/\text{Héxane}$, 33%	71,1
	n°6 : 0,2%, benzène, 60°C , 4 jours	$\text{CHCl}_3/\text{Ether}$, 65%	42,2

a) Amorceur AIBN concentration en mole%/monomère, solvant, température, durée

b) Solvant/non solvant de précipitation, rendement

c) $[\eta]$ = indice limite de viscosité (viscosité intrinsèque) mesuré dans le chloroforme à 30°C

Dans la deuxième étape de la méthode 1, on obtient le polymère amphiphile final **II** par quaternisation de la fonction amine tertiaire de chaque unité de répétition à l'aide du 1-bromoalcane de taille approprié. Cette phase correspond, en fait, à une modification chimique du polymère précurseur **III** et tout le problème est de la rendre la plus complète possible.

En effet la modification chimique de polymères naturels ou synthétiques est un volet important de la chimie macromoléculaire pour obtenir des structures nouvelles, complexes et variables. Cependant la réactivité d'un groupement fonctionnel présent dans un polymère peut être très modifiée par rapport à ce qu'elle est dans une molécule simple ce qui conduit souvent à des taux de conversions plus faibles bien que l'on ait décrit des exemples contraires. Les facteurs pouvant affecter cette réactivité sont nombreux.

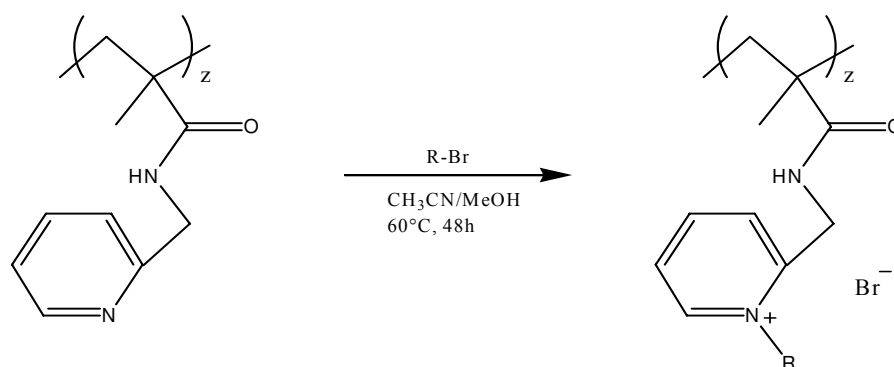
Dans le contexte de notre travail, un cas typique est la quaternisation des poly(vinylpyridines). Les premiers essais menés par Strauss et al. [13,14] sur la quaternisation de la poly(2-vinylpyridine) par le 1-bromododécane conduisent à un taux de conversion faible (33,7% dans le nitroéthane pendant 15 jours à 80°C). Avec la poly(4-vinylpyridine), le taux de conversion augmente légèrement (46,4%) preuve d'un certain effet stérique sur la réaction. Sur le même polymère, Boucher et al. étudient l'effet du milieu réactionnel en opérant dans des solvants ayant des constantes diélectriques élevées comme le sulfolane [15]. Il atteint ainsi une alkylation quasi-complète (95%) dans le cas d'un groupe n-propyle, greffon encore peu volumineux. En étendant la réaction à d'autres bromures d'alkyles et bromures d'arylalkyles, ils en concluent que la diminution de réactivité serait due à un effet stérique et que l'importance de cet effet augmenterait avec la taille du réactif bromé.

Gramain et al. [16] reprennent le problème et partent de l'hypothèse que la réaction de quaternisation de la poly(4-vinylpyridine) suit une cinétique du deuxième ordre comme dans le cas de la pyridine. Il propose un modèle cinétique simple à deux paramètres k_0 et β , k_0 caractérise la réactivité nucléophile du groupe pyridyle et β prend en compte l'effet stérique lié à la taille et à la nature du réactif. Sur la base d'une trentaine de mesures de cinétiques avec des agents alkylants différents et à diverses températures, les auteurs ont pu ensuite établir des corrélations entre ces deux paramètres et le taux d'alkylation.

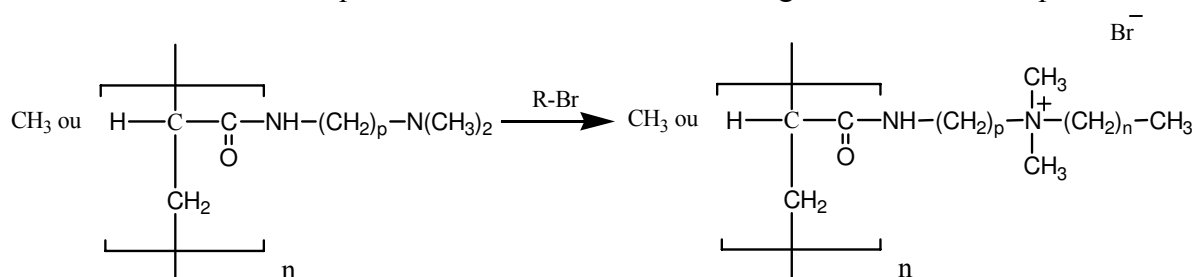
Le solvant de quaternisation a également un effet très important sur la réaction et pour étudier ce paramètre Gramain et al. ont utilisé plusieurs solvants tels que : la diméthylformamide, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le 2,4 diméthylsulfolane et le sulfolane. Le sulfolane qui a la constante diélectrique la plus élevée, donne le plus fort taux de conversion (40,5% avec le 1-bromobutane). De plus les solvants cités précédemment montrent un phénomène de ralentissement de la quaternisation après 20 à 30% de conversion. Sur la base de cette observation Gramain et al. mettent alors en évidence l'influence de la nature du solvant sur les conformations prises par le polymère en solution et par la suite sur le taux de conversion en ajoutant des quantités progressives du méthanol au mélange réactionnel à base de sulfolane [17]. L'addition de ce solvant provoque à partir d'une teneur de 10% la disparition des associations globulaires denses formées en présence du sulfolane. Le méthanol diminue les interactions intermoléculaires facilitant ainsi la diffusion de l'agent alkylant dans la structure macromoléculaire. Cet effet explique l'accélération de la quaternisation dans le méthanol. En conclusion ce travail montre que la réaction de quaternisation est gouvernée par l'effet stérique de l'agent alkylant et la conformation du polymère en solution.

Plus récemment, Fischer et al. [18] synthétisent par PRC des polymères diblocs, un des blocs étant la poly(4-vinylpyridine). Pour obtenir des polymères amphiphiles, ils quaternisent ensuite les motifs répétitifs de ce bloc par une chaîne alkyle en C_{16} . En opérant la réaction dans l'éthanol pendant 48 heures à 65°C, on obtient un taux d'alkylation quasi quantitatif.

Un dernier exemple très récent, du à Dizman et al. [8], est intéressant parce qu'ils mettent en jeu des polymères de structure assez proches de celles de notre travail. Ce sont des polyacrylamides portant latéralement des cycles pyridines qui sont ensuite quaternisés par différents bromures d'alkyle (C_{12}, C_{14}, C_{16}). En opérant dans un mélange très polaire acétonitrile-méthanol à 60°C, le degré de quaternisation dépasse 90%.



La modification des prépolymères **III** pour obtenir les polymères cationiques cibles **II** correspond donc à la réaction de quaternisation rappelée ci-dessous. Exploitant les résultats des travaux qui viennent d'être passés en revue, elle a pu être réalisée avec succès en utilisant un excès de dérivé bromé et en opérant dans un alcool ou un mélange d'alcools à 75°C pendant 72h.



Le Tableau II-3 suivant donne les résultats obtenus pour 5 prépolymères **III** substitués par des chaînes alkyles de différentes longueurs.

Tableau II-3. Polymères amphiphiles **II** obtenus par quaternisation des prépolymères **III**, méthode 1

Polymère II ^{a)}	Prépolymère III / 1-bromoalcane	Solvant/ Concentration ^{b)}	Rdt % de purification	$[\eta]$ ^{c)} (mL/g)	Mw ^{d)} daltons
polyEAA C12	Poly EAA n°3 / C12Br	EtOH/2-PrOH 14,5%	73	16	1,9 10 ⁵
polyEAA C14	poly EAA n°2/ C14Br	2-PrOH 20%	81	11,5	1,25 10 ⁵
polyEAA C16	poly EAA n°1/ C16Br	2-PrOH 20%	77	14,8	1,74 10 ⁵
polyPMAA C14	polyPMAA n°2/ C14Br	EtOH 5%	75	7,8	7,9 10 ⁴
polyPMAA C16	poly PMAA n°4/ C16Br	EtOH 25%	90	13,6	1,55 10 ⁵

^{a)} Exemple de nomenclature, poly **EAAC12** : poly(diméthylaminoéthylacrylamide) quaternisée par le 1-bromododécane **C12Br**

^{b)} Concentration en polymère **III** (m/v %)

^{c)} $[\eta]$ = viscosité intrinsèque du polymère final mesurée dans le chloroforme à 30°C.

^{d)} Mw approchée est calculée à partir de la relation de Mark-Houwink : $\log [\eta \text{ dLg}^{-1}] = -4,9666 + 0,79 \log M_w$ [2]

Le résultat le plus marquant est celui du taux de quaternisation qui est quasi quantitatif tout au moins dans la fourchette d'incertitude de la technique RMN utilisée pour le déterminer. En effet, il est impossible par RMN du proton de distinguer un polymère cationique réalisé par cette méthode de celui issu la méthode n°2 (voir la partie IV Caractérisation)

II-2. Méthode de synthèse n°2

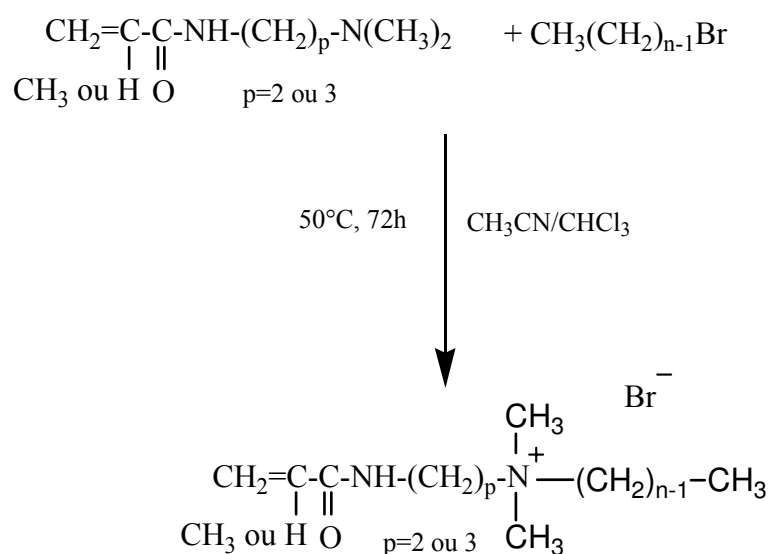
II-2.1. Synthèse des monomères amphiphiles IV

A l'inverse de la précédente, la seconde méthode de synthèse place le stade de quaternisation avant la polymérisation (Fig.II-4). Elle nécessite donc la synthèse intermédiaire de nouveaux monomères **IV** qui sont amphiphiles car ils sont obtenus par substitution nucléophile des groupes amines tertiaires des monomères précurseurs **I** en utilisant le 1-bromoalcane approprié. Il apparaît vite évident qu'une réaction de quaternisation sur une molécule simple sera plus facile que sur un polymère d'autant plus que cette molécule simple modifiée pourra souvent être purifiée ; alors que le polymère garde "en mémoire" les imperfections des opérations qui ont modifié sa structure. Néanmoins la réactivité des composés mis en jeu rend cette étape plus délicate que pour d'autres cas.

Un certain nombre de travaux scientifiques ont été consacrés à la préparation de monomères sels quaternaires afin de leur attribuer un caractère amphiphile et donc de les rendre micellissables dans l'eau. L'idée première était bien sûr d'obtenir des structures macromoléculaires en peigne bien contrôlée mais avec en arrière plan la curiosité de savoir si l'on pouvait obtenir des micelles polymérisées. Mais les résultats expérimentaux et la connaissance des vitesses d'échanges entre micelles ont vite fait abandonner cette dernière hypothèse. En revanche la recherche de structures en peigne bien définies s'est trouvée amplement satisfaite.

En restant dans le cadre de grandes familles de polymères plutôt que celui de cas particuliers on peut d'abord citer, dans un certain ordre chronologique, les travaux de Salamone et al. sur les sels de 3-alkyl-1-vinylimidazolium [19]. Etudiant l'influence de l'agent alkylant, ils en déduisent que les meilleurs résultats sont obtenus avec les chaînes alkyles les plus courtes et confirme le rôle primordial de la nature de l'halogène, déjà connu depuis longtemps dans les processus SN2, les bromures et les iodures étant les plus réactifs. Une autre famille, celle des sels quaternaires de méthacrylate de diméthylaminoéthyle a été étudiée par Nagai [1,2] qui s'est penché principalement sur leur polymérisation et notamment l'effet du milieu réactionnel sur cette réaction. Des travaux de cet ordre ont été également réalisés au LCPM sur les sels de 3-alkyl-1-vinylimidazolium [20] et ceux de N-alkyl-3-vinylpyridinium [21]. Plusieurs paramètres gouvernant la réaction de quaternisation ont été étudiés afin d'en améliorer le rendement: le solvant, la température, la durée de réaction et la longueur de la chaîne alkyle. Les résultats montrent que l'utilisation d'un solvant très polaire (l'acétonitrile) augmente nettement les rendements. Un effet identique est observé lorsque la durée de la réaction ou la température augmente. En revanche, les auteurs observent une diminution de la réactivité par augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Enfin un dernier exemple récent concerne un des monomères précurseurs utilisé pour notre travail, le diméthylaminopropylméthacrylamide PMAA, qui a été quaternisé par le 1-iodohexadécane (rdt non indiqué) dans l'acétate d'éthyle à 60°C pendant 30 heures [11].

En fait la vraie difficulté dans la synthèse de monomères amphiphiles par quaternisation d'un monomère précurseur est d'obtenir un rendement maximum dans les conditions de réactions les plus douces possibles car il s'agit de molécules aisément polymérisables. En partant de conditions opératoires déjà expérimentées au LCPM pour d'autres familles de monomères amphiphiles, la méthode mise au point pour obtenir les nouveaux monomères **IV** s'avère particulièrement satisfaisante (Figure II-5).



Monomère amphiphile IV

Figure II-5. Schéma de synthèse des monomères amphiphiles IV

Le milieu de réaction est un mélange de 2 solvants, l'acétonitrile dont la forte polarité favorise les substitutions nucléophiles entre molécules neutres (état de transition dipolaire) et le chloroforme qui solubilise l'halogénure d'alkyle très peu soluble dans l'acétonitrile dans le cas des chaînes alkyles les plus longues. En opérant à 50°C pendant 72 h, on évite toute réaction de polymérisation et tout autre processus parasite comme une réaction d'élimination puisque le rendement pour les 16 monomères IV récupérés (tableau II-4) est quasi quantitatif et dans tous les cas > 95%. En fait la principale difficulté rencontrée est la purification de ces monomères ioniques. Ils cristallisent difficilement, ou s'apparentent à des liquides ioniques lorsque la chaîne alkyle devient nettement plus courte (C₈, C₁₀). Il est néanmoins possible de les obtenir dans un état très pur par lavages répétés à l'éther diéthylique jusqu'à ne plus avoir d'extrait sec (pour plus de détails voir chapitre V, partie expérimentale). Leur structure a été caractérisée par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone ainsi que par l'analyse élémentaire (chapitre II, §IV).

Tableau II-4. Méthode n°2 : les monomères sels quaternaires amphiphiles IV obtenus à partir des monomères précurseurs I

Monomère précurseur I \ Agent alkylant	Diméthylaminoéthyl acrylamide EAA	Diméthylaminopropyl acrylamide PAA	Diméthylaminopropyl méthacrylamide PMAA
(CH ₃) ₂ SO ₄			PMAAC1 , MeSO ₄ [22] iPrOH
C ₃ H ₇ Br		PAAC3 Solide mou	
C ₆ H ₁₃ Br		PAAC6 Solide blanc	
C ₈ H ₁₇ Br		PAAC8 Solide mou	

$C_{10}H_{21}Br$	EAAC10 iPrOAc, Solide mou	PAAC10 Benzène, déliquescence	PMAAC10 Solide à la longue
$C_{12}H_{25}Br$	EAAC12 Solide hygro.	PAAC12 Toluène	PMAAC12 iPrOAc
$C_{14}H_{29}Br$	EAAC14 EtOAc, hygro.	PAAC14 EtOAc	PMAAC14 iPrOAc
$C_{16}H_{33}Br$	EAAC16 EtOAc	PAAC16 acétone	PMAAC16 EtOAc

Un solvant de cristallisation éventuel est indiqué sous le nom du sel quaternaire et/ou éventuellement l'aspect du produit ; iPrOH, isopropanol ; iPrOAc, acétate d'isopropyle ; EtOAc, acétate d'éthyle.

II-2.2. Polymérisation des monomères amphiphiles IV

Les monomères IV sont solubles dans l'eau et lorsqu'ils possèdent une chaîne alkyle suffisamment longue (≥ 10 carbones) forment des systèmes micellaires dans ce solvant. Néanmoins la polymérisation dans ce milieu n'a pas été utilisée car elle conduit à un système rapidement hétérogène, le polymère étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le monomère. Ce comportement a déjà été observé pour d'autres familles de monomères micellisables [1,2,20] et n'améliore pas le rendement de polymérisation ni les caractéristiques du polymère final.

Ces monomères amphiphiles ont été polymérisés par voie radicalaire en solution. Le choix du solvant ou du mélange de solvants de polymérisation est lié à la solubilité des monomères. Les tableaux II-5, II-6 et II-7 rassemblent les résultats de différents essais pratiqués dans différentes conditions sur les 3 familles de polymères amphiphiles sélectionnées. On observe que les rendements de polymérisation sont toujours élevés et varient entre 80 et 95%. Cependant, les meilleurs résultats (rendement et viscosité) sont obtenus en opérant dans un solvant non polaire (benzène et toluène) même si le milieu réactionnel gélifie en cours de réaction par diminution de la solubilité du polymère qui se forme par rapport à celle du monomère. Dans ce type de solvant, l'obtention de masses molaires élevées et parfois très élevées, indépendamment de la concentration en amorceur, est un résultat relativement surprenant en polymérisation radicalaire. Ce comportement n'est pas nouveau et a déjà été observé lors de la polymérisation d'autres monomères tensioactifs cationiques [1,2,23]. Dans une des hypothèses émises, il se produirait un arrangement des groupes polymérisables favorable à une propagation rapide et limitant les réactions de terminaisons. Un tel arrangement proviendrait de phénomènes d'agrégation des parties polaires du monomère allant jusqu'à la formation de "micelles inverses". Ces dernières pourraient être favorisées par la présence de faibles quantités d'eau mais, de notre côté, nous avons observé que l'utilisation de benzène saturé en eau (EAAC16 essai n°2) ne changeait pas les résultats.

Dans les solvants polaires comme les alcools, les rendements sont élevés mais les masses molaires sont faibles comparées à celles obtenues dans le cas des solvants non-polaires. Le résultat des essais est également plus aléatoire. L'utilisation totale ou partielle des solvants polaires dépend de la solubilité des monomères dans des solvants hydrocarbonés.

Dans tous les cas la température la plus appropriée semble être 70°C.

Tableau II-5. Méthode n°2 : polymères amphiphiles II, série EAA, obtenus par polymérisation de monomères amphiphiles IV

Monomère	Solvant Concentration ^(a)	Amorceur ^(b)	Temp. °C	Durée	Couple de solvants de réprécipitation	Rdt%	Viscosité ^(c) (mL/g)	M _w ^(d) daltons
<u>EAAC10</u>	Benzène 14,5%	AIBN 0,2%	60-61	22h, figé 16h	(CHCl ₃ /EtOAc) puis (CHCl ₃ /éther)	83	[η]= 42	6,5 10 ⁵
<u>EAAC12</u>	Benzène 10%	AIBN 1%	60-61	4h, figé 40mn	(CHCl ₃ /EtOAc) (2fois)	87	[η]= 46	7,2 10 ⁵
<u>EAAC14</u>	Benzène 10%	AIBN 1%	60-61	15h30, figé 9h	(CHCl ₃ /EtOAc) puis CHCl ₃ /éther	95	[η]= 28	5,3 10 ⁵
<u>EAAC16</u>								
n°1	Benzène 15%	AIBN 0,2%	60-61	87h	(Benzène/EtOAc)	80	η _{red} = 3	
n°2	Benzène (eau) 14%	AIBN 0,2%	60-61	72h	(CHCl ₃ /EtOAc)	82	η _{red} = 4	
n°3	Benzène 15%	BPO 0,25%	60-61	72h	(CHCl ₃ /EtOAc)	80	η _{red} = 12	
n°4	Benzène 15%	AIBN 0,22%	70	20h, figé 7h	(CHCl ₃ /EtOAc)	90	[η]= 48	7,75 10 ⁵
n°5	EtOH sec 15%	AIBN 0,22%	70	55h	(EtOH/EtOAc) + (CHCl ₃ /EtOAc)	95	η _{red} = 9,6	
n°6	i-PrOH 15%	AIBN 0,25%	70	48h	(CHCl ₃ /EtOAc)	94	η _{red} = 5	
n°7	Toluène 16%	AIBN 0,23%	70	20h, figé 1h	(CHCl ₃ /EtOAc)	90,4	[η]= 43	6,6 10 ⁵

^(a) Concentration du monomère en g/100mL

^(b) Concentration en amorceur en mole% /monomère

^(c) Mesures de viscosité : solvant CHCl₃, température 30°C, [η] : viscosité intrinsèque ou indice limite de viscosité, η_{red} : viscosité réduite pour une concentration en polymère de 0,3%.

^(d) M_w approchée calculée à partir de la relation de Mark-Houwink, log[ηdl g⁻¹] = - 4,9666 + 0,79 log M_w [2]

Tableau II-6. Méthode n°2 : polymères amphiphiles II, série PAA, obtenus par polymérisation de monomères amphiphiles IV

Monomère	Solvant Concentration ^(a)	Amorceur ^(b)	Temp. °C	Durée	Couple de solvants de reprecipitation	Rdt%	Viscosité ^(c) (mL/g)	M _w ^(d) daltons
<u>PAAC10</u>	(Benzène+EtOH 16%) 8,6%	AIBN 1%	60-61	48h	(CHCl ₃ /EtOAc)	89	[η]= 13	1,46 10 ⁵
<u>PAAC12</u>								
n°1	Benzène 15%	AIBN 1%	60-61	21h, figé 18h	(CHCl ₃ /EtOAc)	90	[η] = 51	8,3 10 ⁵
n°2	Benzène 10%	AIBN 1%	60-61	78h, figé 65h	(CHCl ₃ /EtOAc)	95	[η] = 100	2 10 ⁶
n°3	EtOH 15%	AIBN 1%	60-61	96h	(CHCl ₃ /EtOAc)	91	[η]= 4	3,3 10 ⁴
<u>PAAC14</u>								
n°1	Benzène 10%	AIBN 1%	60-61	18h, figé 8h	(CHCl ₃ /EtOAc)	95	[η]= 40	5,8 10 ⁵
n°2	Toluène 10%	AIBN 1%	60-61	45h, figé 1h	(CHCl ₃ /EtOAc)	86	[η]= 55	9,1 10 ⁵
<u>PAAC16</u>								
n°1	(Benzène+EtOH 20%) 7%	AIBN 1,03%	60-61	65h	(Acétone/EtOAc)	88	[η]= 8	8,3 10 ⁴
n°2	(Benzène+MeOH20%) 9%	AIBN 0,3%	60-61	48h	(CHCl ₃ /EtOAc)	90	[η]= 24	3,3 10 ⁵
n°3	(Benzène+EtOH 11%) 15%	AIBN 0,3%	70	69h	(CHCl ₃ /EtOAc)	96	η _{red} = 33	

^(a) Concentration du monomère en g/100mL

^(b) Concentration en amorceur en mole% /monomère

^(c) Mesures de viscosité : solvant CHCl₃, température 30°C, [η] : viscosité intrinsèque ou indice limite de viscosité, η_{red} : viscosité réduite pour une concentration en polymère de 0,3%.

^(d) M_w approchée calculée à partir de la relation de Mark-Houwink, log[ηdl g⁻¹] = - 4,9666 + 0,79 log M_w [2]

Tableau II-7. Méthode n°2 : polymères amphiphiles II, série PMAA, obtenus par polymérisation de monomères amphiphiles IV

Monomère	Solvant Concentration ^(a)	Amorceur ^(b)	Temp. °C	Durée	Couple de solvants de reprécipitation	Rdt%	Viscosité ^(c) (mL/g)	M _w ^(d) daltons
<u>PMAAC12</u>								
n°1	Benzène 14%	AIBN 1%	60-61	16h, figé	(CHCl ₃ /EtOAc)	90	[η]= 100	2 10 ⁶
n°2	Toluène 14%	AIBN 1%	60-60	28h figé 5h	(CHCl ₃ /EtOAc)	> 92	[η]= 121	2,5 10 ⁶
<u>PMAAC14</u>								
	Benzène 15%	AIBN 1%	60-61	6h30, figé 2h30	(CHCl ₃ /EtOAc) 2fois	93	η _{red} = 9	
<u>PMAAC16</u>								
n°1	Benzène 18%	AIBN 0,2%	60-61	48h, figé 2h	(CHCl ₃ /EtOAc) 2fois	93	η _{red} = 83	
n°5	i-PrOH 19%	AIBN 0,2%	70	48h	CHCl ₃ /EtOAc	91	η _{red} = 6	

^(a) Concentration du monomère en g/100mL

^(b) Concentration en amorceur en mole% /monomère

^(c) Mesures de viscosité : solvant CHCl₃, température 30°C, [η] : viscosité intrinsèque ou indice limite de viscosité, η_{red} : viscosité réduite pour une concentration en polymère de 0,3%.

^(d) M_w approchée calculée à partir de la relation de Mark-Houwink, $\log[\eta_{dl} \text{ g}^{-1}] = -4,9666 + 0,79 \log M_w$ [2]

III- Synthèse d'amphiphiles moléculaires modèles

Les macro-amphiphiles préparés par les voies 1 ou 2 sont des structures en peigne avec une unité de répétition amphiphile. La propriété de base attendue et développée dans le chapitre 3 est la formation, en milieu aqueux, de nano-domaines hydrophobes par agrégation des chaînes alkyles pendantes voisines provoquant des repliements de l'enchaînement macromoléculaire s'étageant à la manière de perles dans un collier. La première idée venue est de faire l'analogie de ces nano-domaines avec des micelles, elles-mêmes issues de l'agrégation par effet hydrophobe de chaînes hydrocarbonées d'amphiphiles moléculaires. Bien que d'évidence ces deux types de systèmes soient très différents d'un point de vue aussi bien statique que dynamique, il paraissait intéressant de les comparer comme cela avait été fait dans des travaux antérieurs pour d'autres systèmes.

Des molécules amphiphiles modèles des unités de répétition ont donc été synthétisées selon la démarche adoptée dans la voie n°2 de synthèse des monomères. On part également de diméthylaminoamides, dans ce cas sans groupe acrylique polymérisable. Deux aminoamides ont donc été préparées, la diméthylaminoéthylpropionamide **DMAEPA** ou **EPA** selon la simplification adoptée et la diméthylaminopropylpropionamide **DMAPPA** ou **PPA**, point de départ des amphiphiles modèles ayant respectivement les segments espaceurs E et P (Figure II-6).

Ces amides ont été synthétisées selon une ancienne méthode peu courante en laboratoire et utilisée ici à cause des difficultés rencontrées à une certaine période pour obtenir des chlorures d'acide. Elle consiste à faire réagir un ester, dans ce cas le propionate d'éthyle, sur la diméthylaminoéthyl(ou propyl)amine. Cette réaction très simple est en fait longue et difficile. Pour la déclencher, il est nécessaire d'ajouter à température élevée ($\approx 100^\circ\text{C}$) un peu d'eau (pour la polarité et l'apport de protons) [24] puis de distiller de manière discontinue l'éthanol qui se forme mélangé à l'eau introduite. Après purification de l'amide par distillation sous vide, on obtient de bons rendements ($>80\%$) en produit pur.

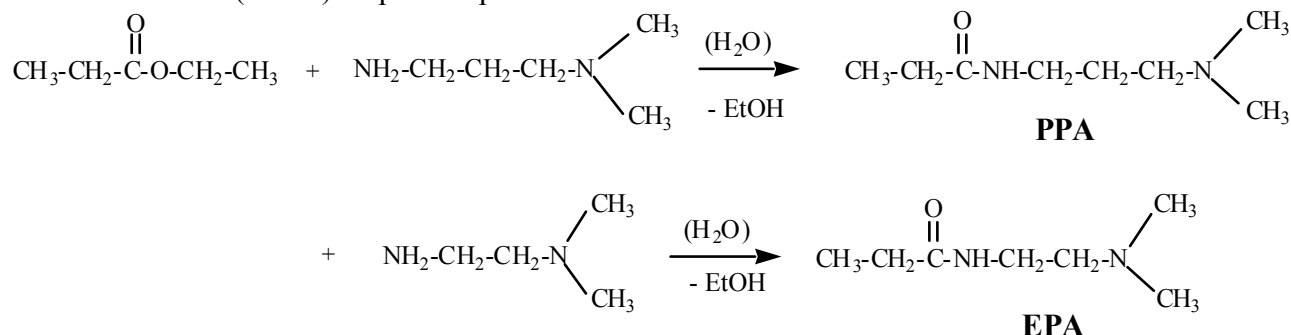


Figure II-6. Première étape de la synthèse des amphiphiles moléculaires modèles

Une autre méthode plus rapide consiste à ajouter au mélange réactionnel un peu d'éthanolate de sodium à la place de l'eau. Néanmoins on se heurte ensuite au problème d'extraire l'aminoamide de l'eau dans laquelle le mélange réactionnel a été précipité (opération peut-être pas indispensable). Enfin une dernière méthode beaucoup plus récente pourrait être essayée. Elle consiste à faire réagir très rapidement l'acide et l'amine correspondants dans un four à micro-onde même domestique [25]. On obtient de très bons résultats si les molécules en présence ne se prêtent pas à des réactions secondaires bien que des (méth)acrylamides aient été préparées par cette méthode.

Les modèles amphiphiles **DMAEPAC_nBr** ou **EPAC_n** et **DMAPPAC_nBr** ou **PPAC_n** (Tableau II-8) sont ensuite préparés par quaternisation de **EPA** ou de **PPA** à l'aide des 1-bromoalcane correspondants selon le même protocole utilisé pour obtenir les monomères amphiphiles **IV** mais à une température plus élevée (70°C) avec la possibilité d'opérer dans un solvant plus polaire comme l'éthanol. Les rendements en produit brut sont très élevés ($> 95\%$) et une partie de ces amphiphiles modèles peuvent être recristallisés lorsque $n > 12$.

Tableau II-8. Amphiphiles moléculaires modèles synthétisés

N	EPACn Texture	PPACn Texture
6		liquide sirupeux
8		liquide sirupeux
10	Solide cristallin	liquide sirupeux
12	solide cristallin	solide cristallin
14	solide cristallin	solide cristallin
16	solide cristallin	solide cristallin

La structure et la pureté de ces nouveaux amphiphiles ont été vérifiée par RMN, cf. § IV.4 et partie expérimentale Chapitre V.

IV- Caractérisation des nouveaux composés synthétisés

Il s'agit principalement des monomères amphiphiles **IV**, des prépolymères **III** et des polymères amphiphiles cationiques **II** objets de l'étude finale. La plupart de ces molécules ou macromolécules sont des composés nouveaux qui nécessitent donc la caractérisation de la structure attendue ainsi que, dans le cas des polymères, de leurs propriétés macromoléculaires de base.

La vérification de la structure a principalement été réalisée par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton, du Carbone 13 et le cas échéant par RMN 2D hétéronucléaire pour aider l'attribution de certaines résonances. Les spectres RMN sont également des critères de pureté permettant de détecter la présence de réactifs ou solvants résiduels ou encore de produits issus de réactions secondaires indésirables. La spectroscopie Infra-Rouge n'a pas été utilisée à cause de l'absence de bandes vraiment caractéristiques permettant de caractériser sans ambiguïté les différentes classes de produits.

Enfin l'analyse élémentaire a également servi à compléter cette caractérisation principalement pour les monomères amphiphiles (voir partie expérimentale Chapitre V). Elle est apparue difficile à réaliser pour certains des composés à cause de leur caractère hygroscopique.

IV-1. Prépolymères III

Issus des 3 monomères de départ **EAA**, **PAA** et **PMAA**, ils apparaissent dans la littérature dans des structures plus ou moins complexes souvent dans des brevets mais ne sont pas décrits en tant qu'homopolymère de manière précise, à part 1 ou deux cas [22]. Il était donc utile d'essayer de bien les caractériser.

IV-1.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Ces polymères sont sensibles à l'humidité et nécessitent d'être soigneusement séchés (à 60°C sous vide pendant une nuit) avant analyse pour éviter l'apparition de pics larges de résonance dus à l'eau. D'autre part, comme cela sera précisé plus loin, leurs solutions présentent des phénomènes d'agrégations qui élargissent certains pics, surtout en RMN du proton, à un tel degré que la caractérisation peut devenir très difficile. Mais cela dépend du polymère et du solvant, les solvants fortement polaires et protiques comme CD₃OD améliorant fortement la résolution. Du côté des polymères c'est le poly**EAA** qui a présenté le plus de difficulté pour obtenir un spectre correct. Les prépolymères **III** sont relativement instables en particulier en raison de leur sensibilité au dioxyde de carbone (comme les amines aliphatiques) mais également à d'autres facteurs non identifiés. C'est ainsi qu'une solution de poly**EAA** dans CDCl₃ dans un tube RMN fermé laisse apparaître au bout de quelques jours un dépôt de micro-gels sur les parois du tube.

Sur les spectres RMN ¹H et ¹³C, (exemple Figure II-14 poly**PMAA**, page 73) on observe principalement la disparition de la double liaison du monomère de départ, l'apparition des

résonances correspondant à l'apparition de l'enchaînement macromoléculaire polyvinylique (avec multiplicité due à la microstructure en RMN ^1H) et les autres pics déjà présents dans les spectres des monomères. La liste des valeurs des différents déplacements chimiques est donnée dans la partie expérimentale (Chapitre V).

IV-1.2. Propriétés macromoléculaires

Les polymères étant un ensemble de macromolécules, d'autres déterminations sont nécessaires pour mieux caractériser ces systèmes particuliers. Il s'agit des différentes propriétés en solution, que l'on appellera "classiques", qui englobent les tests de solubilité, le comportement viscosimétrique dans un solvant permettant de définir un indice limite de viscosité, l'analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) quand elle est possible. Les deux dernières méthodes permettent de déterminer le niveau des masses molaires atteint et leur distribution en masses molaires.

A- Solubilité

Les polymères précurseurs sont solubles dans beaucoup de solvants y compris l'eau ce qui a comme conséquence la rareté des "solvants" dans lesquels il est possible de les précipiter pour les purifier comme les éthers linéaires ou les hydrocarbures aliphatiques. Le Tableau II-9 rassemble les principaux tests de solubilité réalisés.

Tableau II-9. Tests de solubilité à froid des polymères précurseurs **III**

Solvant	polyEAA	polyPAA	polyPMAA
Alcanes	non	non	
Benzène	oui	oui	oui
Toluène	oui	oui	oui
Chloroforme	oui	oui	oui
Acétate d'éthyle	non	non	oui
THF	oui		
Butanone	oui		
Acétone	oui	non	
Diéthyléther	non	gonfle	aspect colloïdal
Ethanol	oui	oui	oui
DMF	oui	oui	oui
Acétonitrile	oui		
Eau	oui	oui	oui

B- Viscosité

En solution dans le chloroforme, les polymères précurseurs **III** ont un comportement viscosimétrique régulier dans un domaine de concentration allant de 10^{-3} à 10^{-2} g/ml (0,1 à 1%). Cela permet de définir un indice limite de viscosité (viscosité intrinsèque) $[\eta]$ par extrapolation à dilution infinie de la variation de la viscosité réduite η_{red} , Figure II-9.

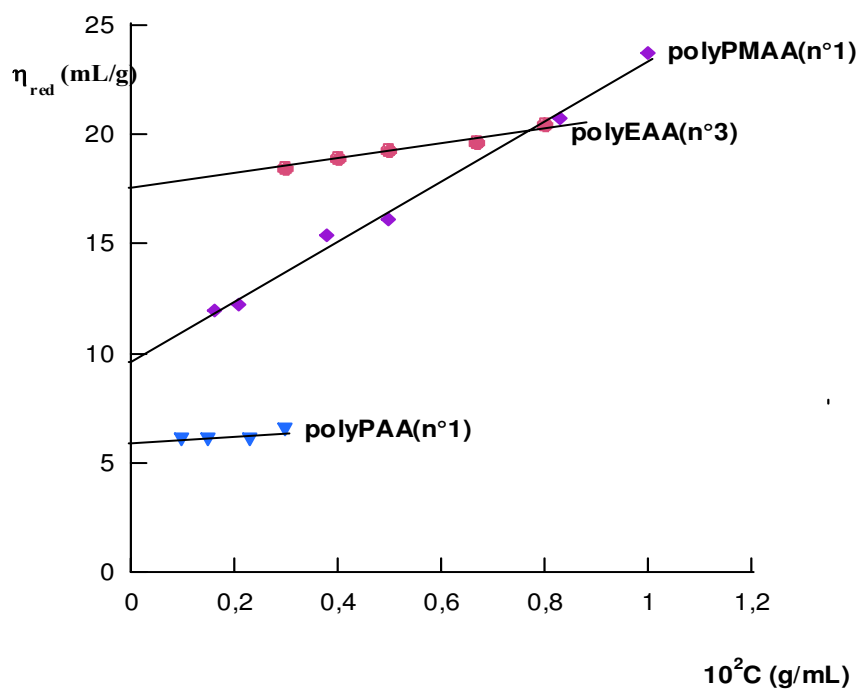


Figure II-7. Évolution de la viscosité réduite des polymères précurseurs III en fonction de la concentration en polymère ; solvant : chloroforme ; température : 30°C

C- Chromatographie d'exclusion stérique, masses molaires moyennes

Un échantillon de chaque famille de polymères précurseurs a été analysé par CES avec double détection, la réfractométrie différentielle (DR) et la Diffusion de la lumière laser à angles multiples (MALLS). Avec comme solvant la DMF anhydre, on observe l'étalement ou le dédoublement des bandes d'éluion et un décalage notable entre les chromatogrammes issus des deux détecteurs. Ce comportement indique, en général, la formation d'agrégats correspondant à des masses molaires très élevées et irréalistes. Cependant en ajoutant 2% (m/V) de LiCl au solvant, le profil des courbes obtenues est simplifié avec une bonne correspondance DR-MALLS (Figure II-8) à la suite de la destruction des agrégats. On obtient ainsi des masses molaires moyennes cohérentes rassemblées dans le Tableau II-10 ci après :

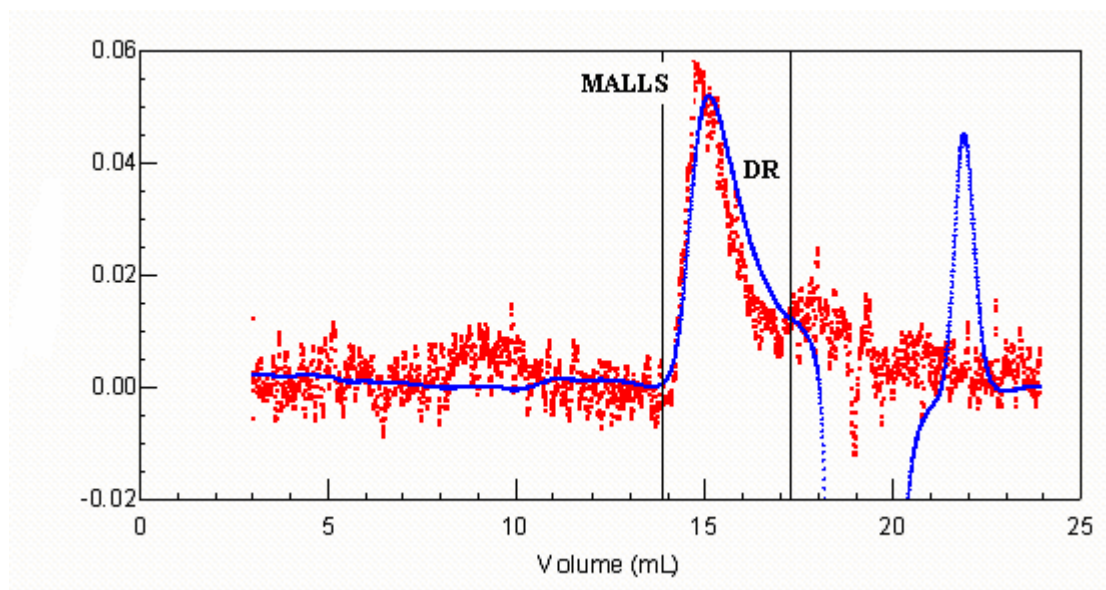


Figure II-8. Analyse par CES de la distribution des masses molaires avec double détection (MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering, DR :Differential Refractometry) du polyEAA pour des solutions à 15mg/mL dans la DMF contenant 2% m/v de LiCl

Tableau II-10. Masses molaires de polymères précurseurs III déterminées par SEC-MALLS

Polymère III	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	$I = (M_w/M_n)$
poly EAA (n° 1)	29960	34120	1,14
poly PAA (n° 2)	86520	86880	1,01
poly PMAA (n° 3)	68900	69390	1,01

On peut également obtenir les masses molaires moyennes de certains de ces polymères à partir de celles des polymères amphiphiles II qu'ils permettent de synthétiser. Ces dernières sont obtenues à partir d'une relation de Mark-Houwink qui sera explicitée dans la partie IV-3 sur la caractérisation des polymères II. Dans le cas présent ce calcul conduit aux valeurs suivantes $M_w = 55000$ pour le poly EAA (n°1) et $M_w = 79500$ pour le poly PMAA (n°4). La différence peut être expliquée par une erreur de calcul dans les mesures de SEC-MALLS en raison d'une perte de masse intervenant à un certain niveau de la manipulation: filtration sur membrane, adsorption sur la colonne ?.

Un résultat inattendu et remarquable doit être souligné concernant les valeurs de l'indice de polymolécularité I qui sont étonnamment faibles même pour des polymères qui auraient été obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée. Cette particularité soulève la question d'un mécanisme de polymérisation particulier.

IV-2. Monomères amphiphiles IV

Très peu d'exemples de ces monomères quaternaires ont été déjà décrits et surtout caractérisés. A notre connaissance, on trouve le EAAC12 [10], le PMAAC1 [22] sous forme de méthylsulfate et le PMMAC16 [11] sous forme iodure. Le caractère inédit de ceux qui sont décrits dans cette thèse nécessite de les caractériser avec précision. L'outil principal sera donc la RMN. Ce sont des composés souvent hygroscopiques qu'il faut sécher sous vide à température très modérée (<50°C) et conserver au froid (en dessous de -15°C) en flacon étanche.

IV-2.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Ces monomères forment trois familles ou séries **EAA**, **PAA**, et **PMAA** qui seront analysées séparément bien que les spectres aient beaucoup de points communs. L'attribution quasi complète des différentes résonances, en particulier en RMN ^{13}C celles de la série des carbones de la chaîne alkyle ainsi que ceux du bras espaceur, a pu être réalisée en analysant des spectres RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) d'une part et d'autre part en s'aidant de monomères synthétisés pour l'occasion, de structure plus simple et qui n'entre pas par la suite dans l'étude des propriétés amphiphiles comme le PMAAC1(méthylsulfate), le PAAC3, et le PAAC6.

Les spectres 2D de ces composés sont rassemblés dans les Figures suivantes

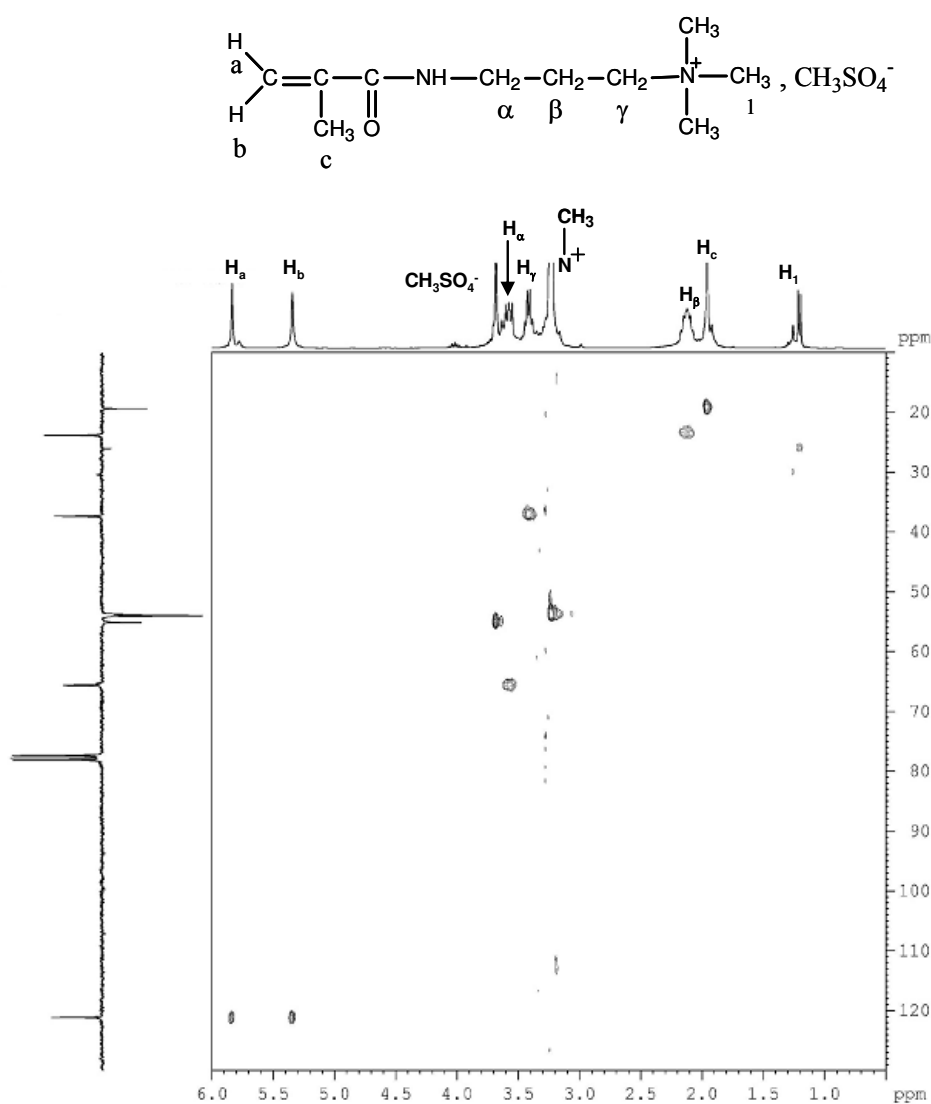


Figure II-9. Spectre RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) du PMAAC1 (CDCl_3 , 300MHz et 75,5 MHz pour le ^1H et le ^{13}C respectivement)

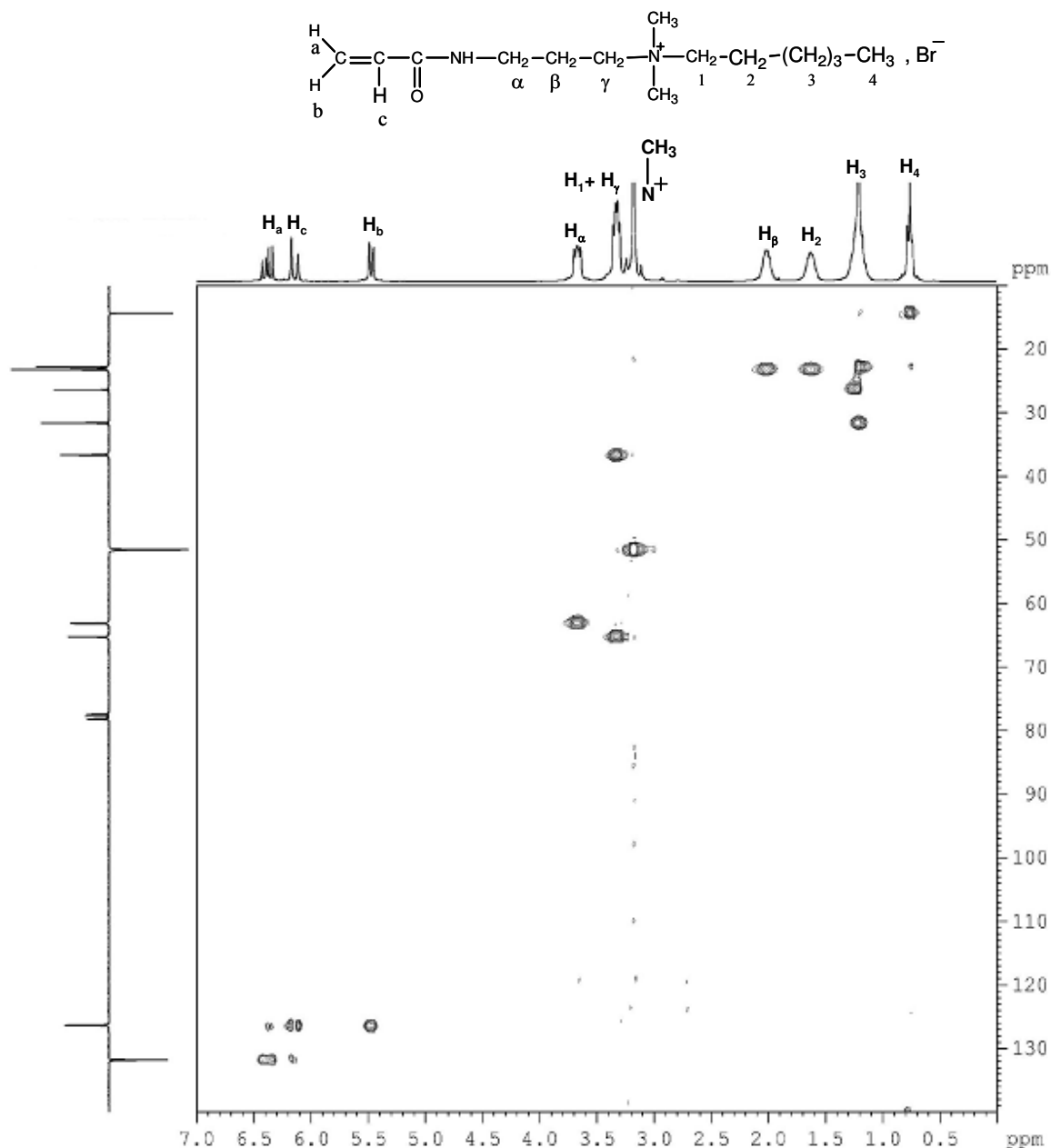


Figure II-10. Spectre RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) du PAAC6 (CDCl_3 , 300MHz et 75,5 MHz pour le ^1H et le ^{13}C respectivement)

A l'aide de ces spectres qui permettent de lever certaines ambiguïtés de positionnement de pics de résonance, il a été alors possible d'analyser des spectres typiques de chaque famille et d'attribuer les différents pics de résonance.

Série EAA C_n : exemple EAAC12

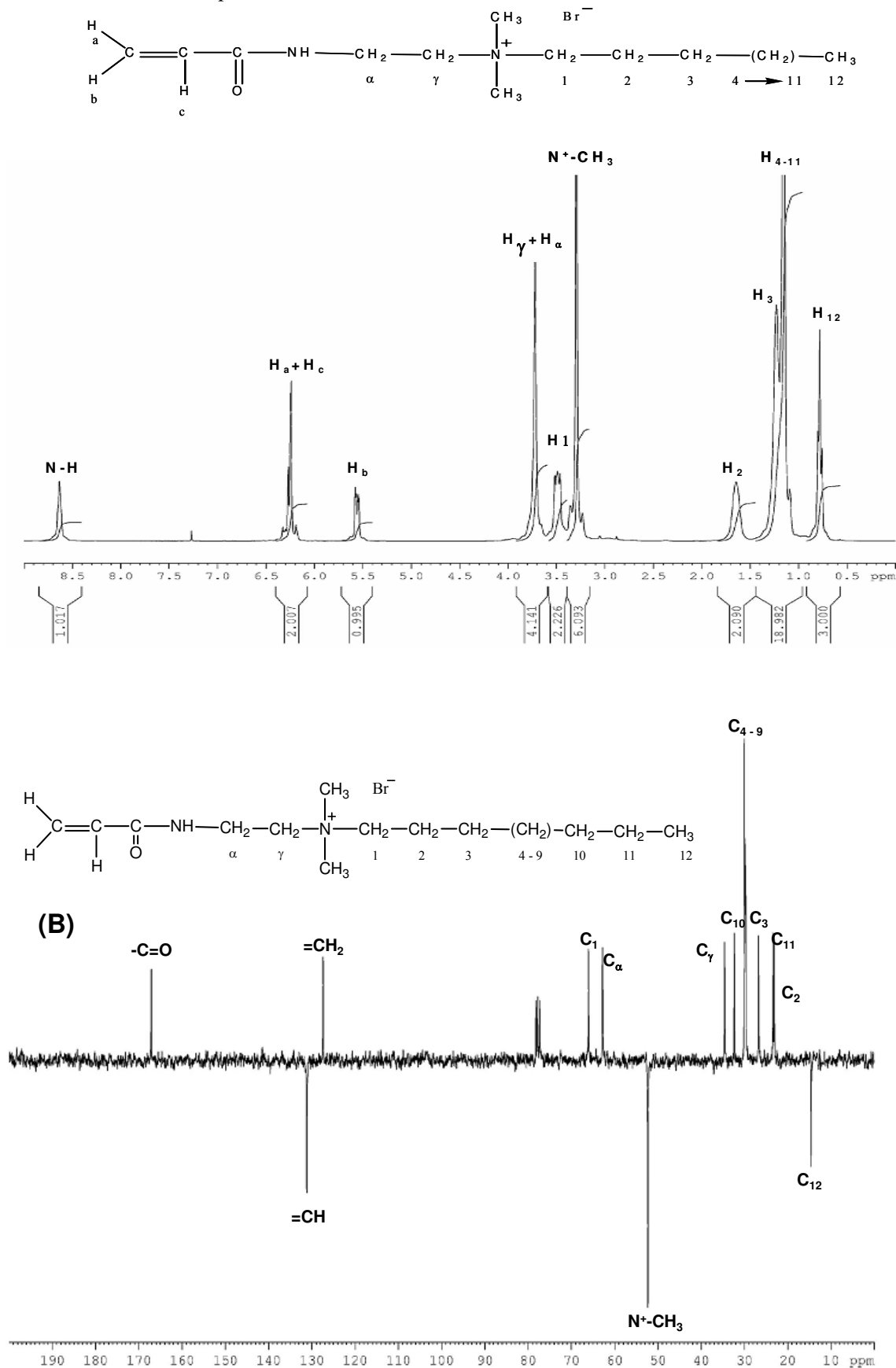


Figure II-11. Spectres RMN du EAAC12
(A) : ¹H (CDCl₃, 300MHz), (B) : ¹³C (CDCl₃, 75,5MHz)

Série PAA C_n : exemple PAAC16

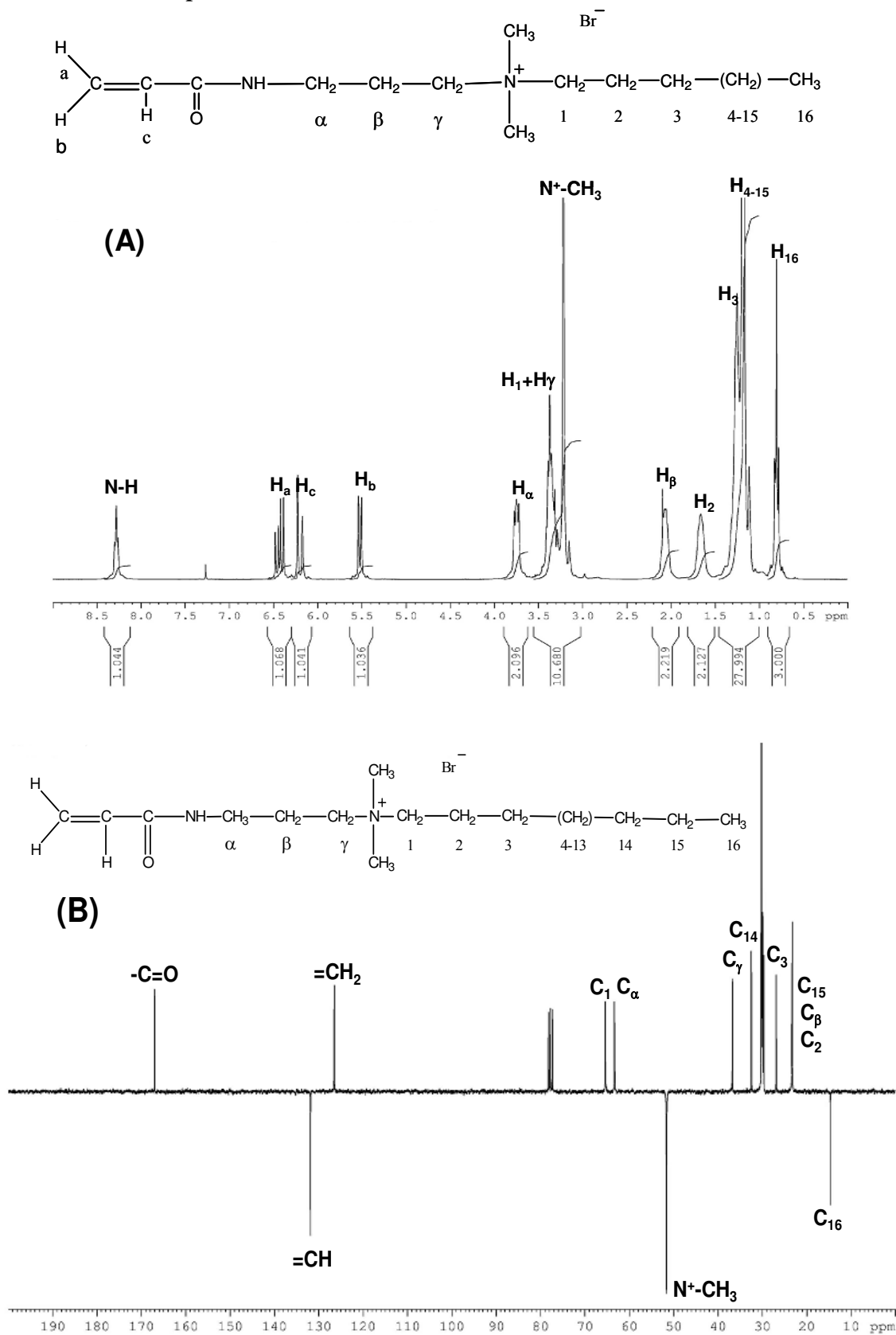


Figure II-12. Spectres RMN du PAAC16
 (A) : ^1H (CDCl_3 , 300MHz), (B) : ^{13}C (CDCl_3 , 75,5MHz)

Série PMAACn : exemple PMAAC14

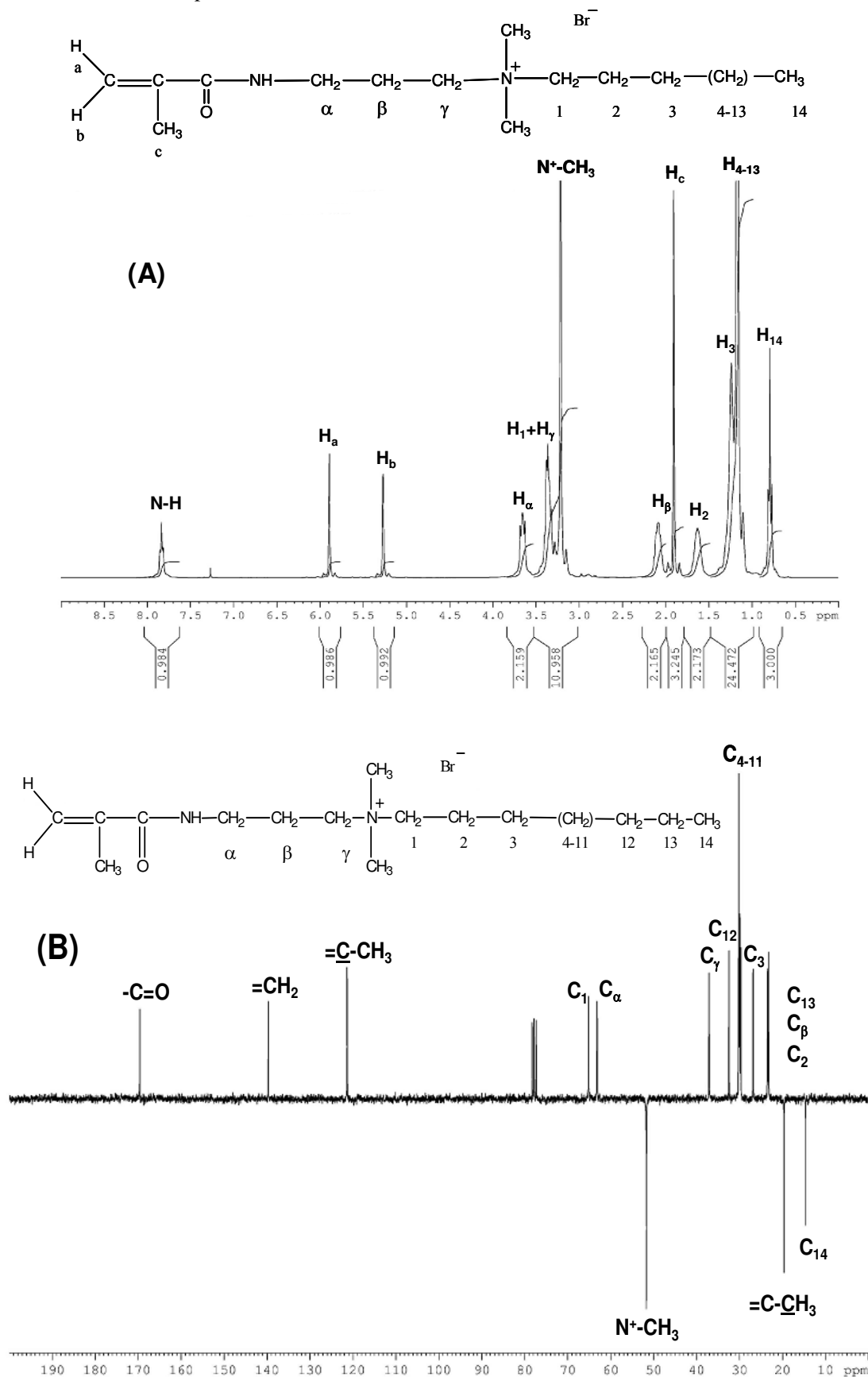


Figure II-13. Spectres RMN du PMAAC14
 (A) : ^1H (CDCl_3 , 300MHz), (B) : ^{13}C (CDCl_3 , 75,5MHz)

Le déplacement chimique des différents pics de résonance, les valeurs de certaines constantes de couplage ainsi que le résultat de l'analyse élémentaire de ces nouveaux composés sont donnés dans la Partie Expérimentale, Chapitre V.

IV-3. Polymères amphiphiles cationiques II

Comme il a été déjà signalé, la plupart de ces homopolymères sont nouveaux et doivent être caractérisés du point de vue structural ainsi que leurs propriétés macromoléculaires. Comme les prépolymères **III** ainsi que les monomères **IV** dont ils dérivent, ils sont sensibles à l'humidité qu'ils absorbent plus ou moins fortement, cela dépend essentiellement de la taille de la chaîne alkyle hydrophobe. L'eau absorbée les plastifie, ils peuvent alors devenir très mous et même collants. Après leur préparation et purification, il faut les sécher longuement sous vide (60-70°C) puis les conserver en récipient étanche.

IV-3.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Le chloroforme est un bon solvant des macroamphiphiles **II**, mais lorsque l'on enregistre le spectre RMN ^1H de ces polymères en solution dans CDCl_3 on obtient très souvent un tracé mal résolu avec certains pics de résonance très élargis. Seule la chaîne alkyle pendante est à peu près caractérisable. Le résultat est déjà plus acceptable dans le diméthylsulfoxyde hexadeutérioré ou l'hexafluoroisopropanol. Cependant les meilleurs spectres sont obtenus à partir de solutions dans CD_3OD et l'on observe distinctement toutes les résonances des monomères correspondants sauf la partie correspondant à la double liaison qui a naturellement disparu. Après la purification par précipitation dans un solvant du monomère (cas de la méthode n°2), cela constitue un bon critère de vérification de la pureté du polymère amphiphile. A partir d'une solution dans CD_3OD , l'ajout d'une faible quantité d'eau conduit à un spectre RMN ^1H dans lequel presque tous les pics de résonance sont de nouveau aplatis sur la ligne de base sauf les parties les plus mobiles des macromolécules qui sont encore les chaînes alkyles. Cela indique la formation de structures compactes et rigides comme des agrégats qui ne sont détruits que par l'action d'un solvant très polaire et protique sauf l'eau qui provoquerait d'autres associations de type hydrophobe. Ces comportements sont moins visibles en RMN ^{13}C mais agissent quand même sur certains pics qui s'élargissent très fortement dans le cas des solutions dans CDCl_3 , comme ceux correspondant aux deux groupes méthyles de l'azote ammonium quaternaire.

La RMN est également très utile pour suivre le taux de quaternisation des sites amines tertiaires lors de la synthèse des polymères amphiphiles par la méthode n°1. Elle montre que dans les conditions opératoires utilisées cette quaternisation est quasi complète car on ne peut pas déceler de sites amines résiduels. En effet, en prenant comme exemple le cas du polyPMAAC14 (Figure II-14), on observe sur le spectre RMN ^1H , réalisé dans CD_3OD , de ce polymère obtenu par les deux méthodes de synthèse :

- Le pic correspondant aux 6 protons méthyles de la fonction ammonium apparaît au même endroit 3,25-3,27 ppm quelle que soit la méthode de synthèse.
- Le pic correspondant aux 6 protons méthyles de la fonction amine du prépolymère polyPMAA(n°2) utilisé dans la méthode n°1 ainsi que celui provenant du groupement méthylène adjacent à cette fonction apparaissent dans la zone spectrale 2,3-2,6 ppm. Or cette zone apparaît vide dans le spectre RMN ^1H du polyPMAAC14 obtenu par cette méthode ce qui conduit à la conclusion que tous les sites amines tertiaires ont été quaternisés.
- Cette conclusion est également appuyée par la comparaison de l'ensemble des deux spectres qui ne montre aucune différence visible.

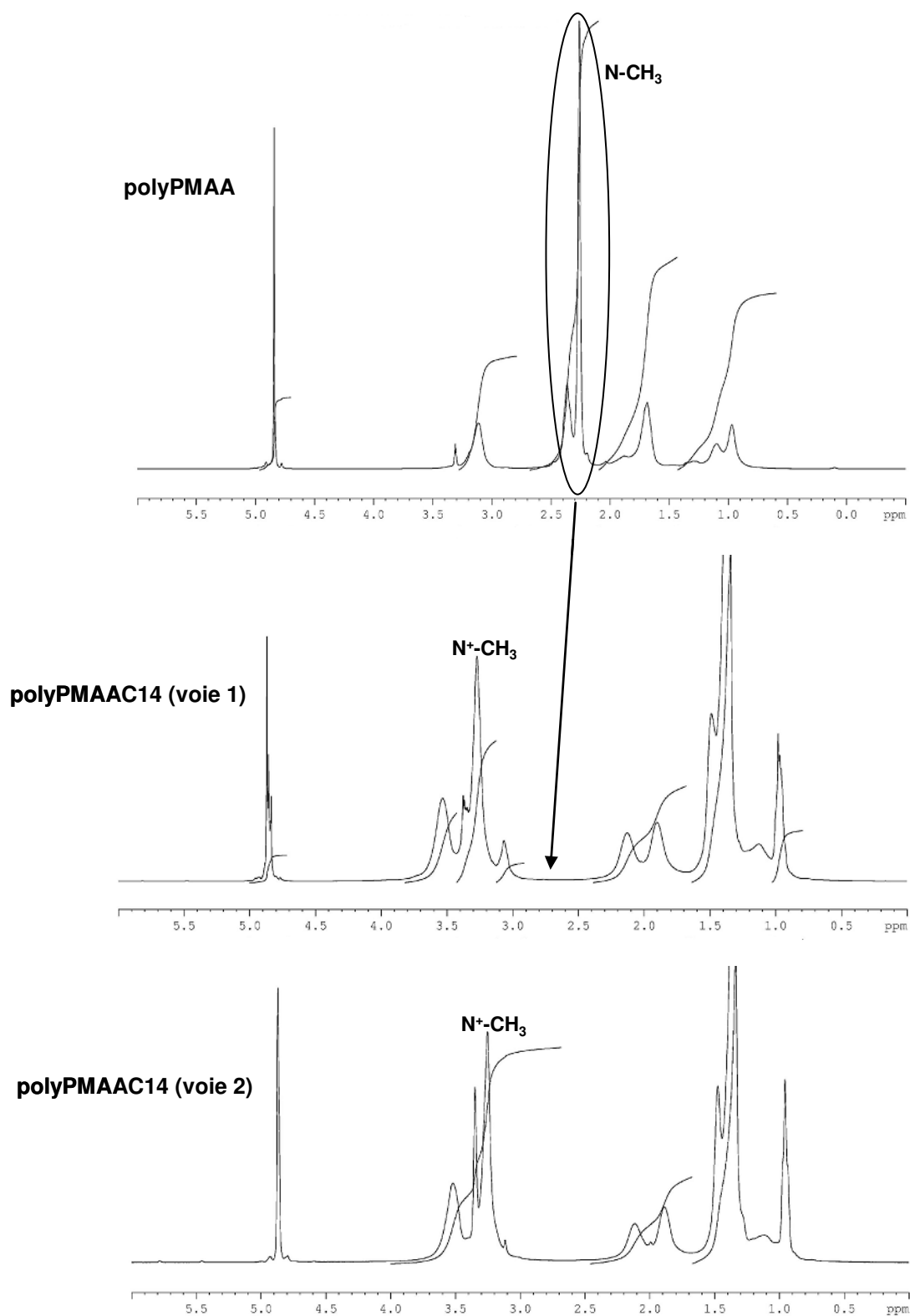


Figure II-14. Spectres RMN ^1H du polyPMAAC14 obtenu par les deux voies de synthèse PolyPMAA (CDCl_3 , 300MHz), polyPMAAC14(CD_3OD , 300MHz)

IV-3.2. Propriétés macromoléculaires

A- Solubilité

Le tableau II-11 montre les résultats d'essais de solubilité effectués sur 4 polymères amphiphiles cationiques **IV** appartenant aux 3 séries étudiées.

Tableau II-11. Tests de solubilité de quelques polymères amphiphiles **IV**

Solvant	Poly EAAC12	Poly EAAC14	Poly PAAC10	Poly PAAC12	Poly PMAAC14
Alcanes	non	non	non	non	non
Benzène	ε	ε	non	ε	ε
Toluène	ε	ε	non	ε	ε
Chloroforme	oui	oui	oui	oui	oui
Acétate d'éthyle	non	non	non	non	non
Diéthyléther	non	non	non	non	non
THF	gonfle	non	gonfle	oui	gonfle
Butanone	non	non	non	non	non
Acétone	non	non	gonfle	non	non
Ethanol	oui	oui	oui	oui	oui
DMF	oui	oui	oui	oui	oui
Acétonitrile	ε	non	oui	oui	non

La solubilité de ces polymères évolue avec leur structure chimique comme la taille de la chaîne alkyle, la nature du bras espaceur ou la présence du groupe méthyle méthacrylique. Ce n'est pas simplement la polarité du solvant qui gouverne cette propriété mais d'autres paramètres interviennent également liés en particulier aux interactions de dispersion et de liaisons hydrogènes. D'une manière générale ces macromolécules sont solubles dans le chloroforme ou le chlorure de méthylène, solvants qui possèdent bien les propriétés intermédiaires que l'on vient d'évoquer. Ils sont solubles également dans les alcools simples : méthanol, éthanol, propanol si l'on met à part quelques cas comme celui du poly**EAAC16** incompatible avec la forte polarité du méthanol et de l'éthanol. Dans les solvants intermédiaires, THF, acétonitrile, la solubilité dépend du polymère.

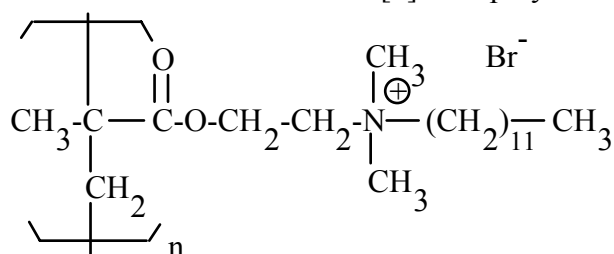
Le cas de l'eau est très particulier car les polymères, sous forme solide, ne s'y dissolvent pas directement. C'est également le cas d'autres familles de polymères amphiphiles cationiques. Il serait peut-être nécessaire d'utiliser des moyens mécaniques très puissants comme une dispersion ultra-sonique mais nous n'avons pas voulu l'utiliser de peur de dégrader ces macromolécules. Cette difficulté est peut-être due à leur caractère de polysavons qui sera caractérisé dans le prochain chapitre et qui provoque un extrême repliement de la macromolécule en présence d'eau. Cette dernière adopte donc une conformation très compacte qui peut donc être responsable de la difficulté de mise en solution. Pour les études physico-chimiques en solution aqueuse, nous avons préféré passer par une phase liquide plus rapidement dispersable. Le polymère est dissous dans une très petite quantité d'un alcool simple (éthanol ou 2-propanol) suivie d'une dispersion rapide dans une grande quantité d'eau. On obtient ainsi couramment des solutions limpides à 0,3-0,4% de polymère qui ne contiennent que 3% d'alcool. Par ailleurs si on laisse évaporer l'alcool de ces solutions, il n'y a pas de précipitation du polymère mais ce n'est une procédure pour obtenir une solution purement aqueuse bien définie car, en même temps, il y a évaporation partielle d'eau.

B- Viscosité

Le comportement viscosimétrique en milieu très polaire et notamment en présence d'eau est un volet primordial de l'étude des propriétés amphiphiles des nouveaux polymères II. Il sera particulièrement développé dans le chapitre III suivant. Auparavant le souci était de trouver un solvant commun à tous ces polymères permettant de définir sans ambiguïté un indice limite de viscosité permettant éventuellement de définir une masse molaire moyenne. En effet l'autre moyen classique pour caractériser un polymère, la chromatographie d'exclusion stérique, est inapplicable ici car les polymères II et d'une manière générale les polymères amphiphiles s'adsorbent sur les colonnes de chromatographie utilisées.

Ce solvant est le chloroforme dans lequel tous les polymères synthétisés ont un comportement régulier ce qui permet de les caractériser par leur viscosité intrinsèque, Tableaux II-5, II-6, II-7 et Figures II-15, II-16 et II-17.

Les indices limites de viscosité ainsi mesurés ont permis d'estimer la masse molaire moyenne en poids des échantillons de polymères II, en utilisant une relation de Mark-Houwink établie pour des polymères amphiphiles de structure moléculaire très voisine et également en solution dans le chloroforme [2]. Ces polymères possèdent la structure générale suivante :



Relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] \text{ (dL/g)} = 1,08 \cdot 10^{-5} M_w^{0,79}$$

$$\text{pour } 10^5 \leq M_w \leq 5 \cdot 10^6$$

Les masses molaires moyennes ainsi calculées sont rassemblées dans les tableaux II-5, II-6, II-7

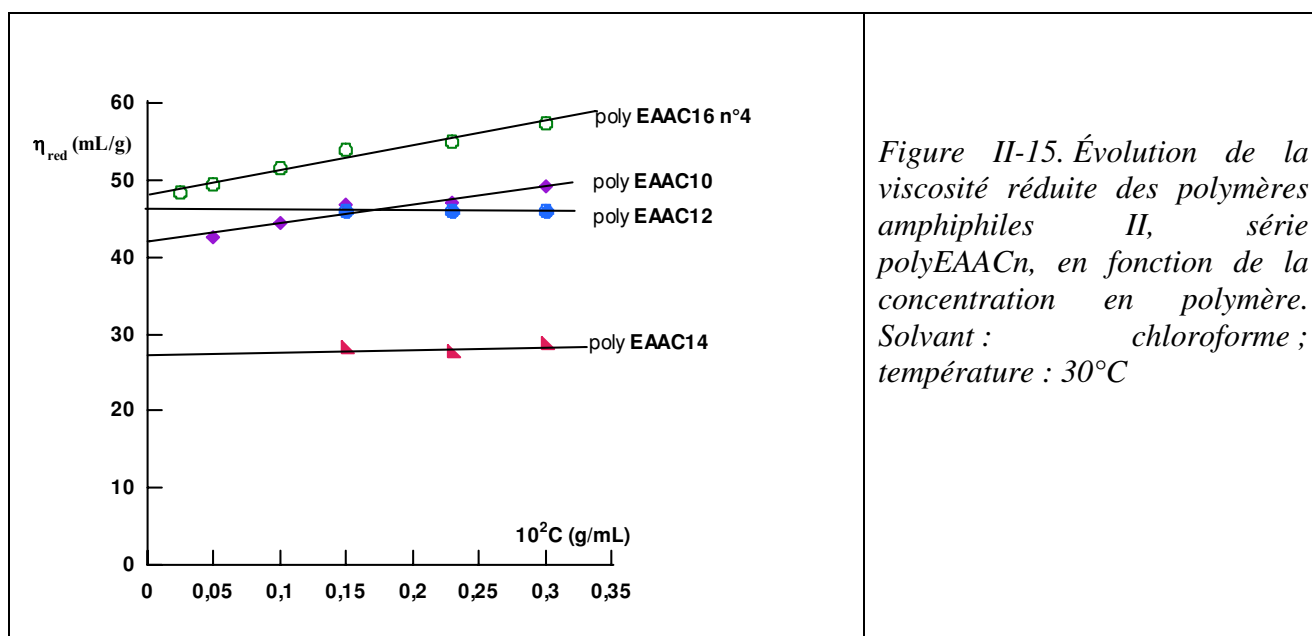
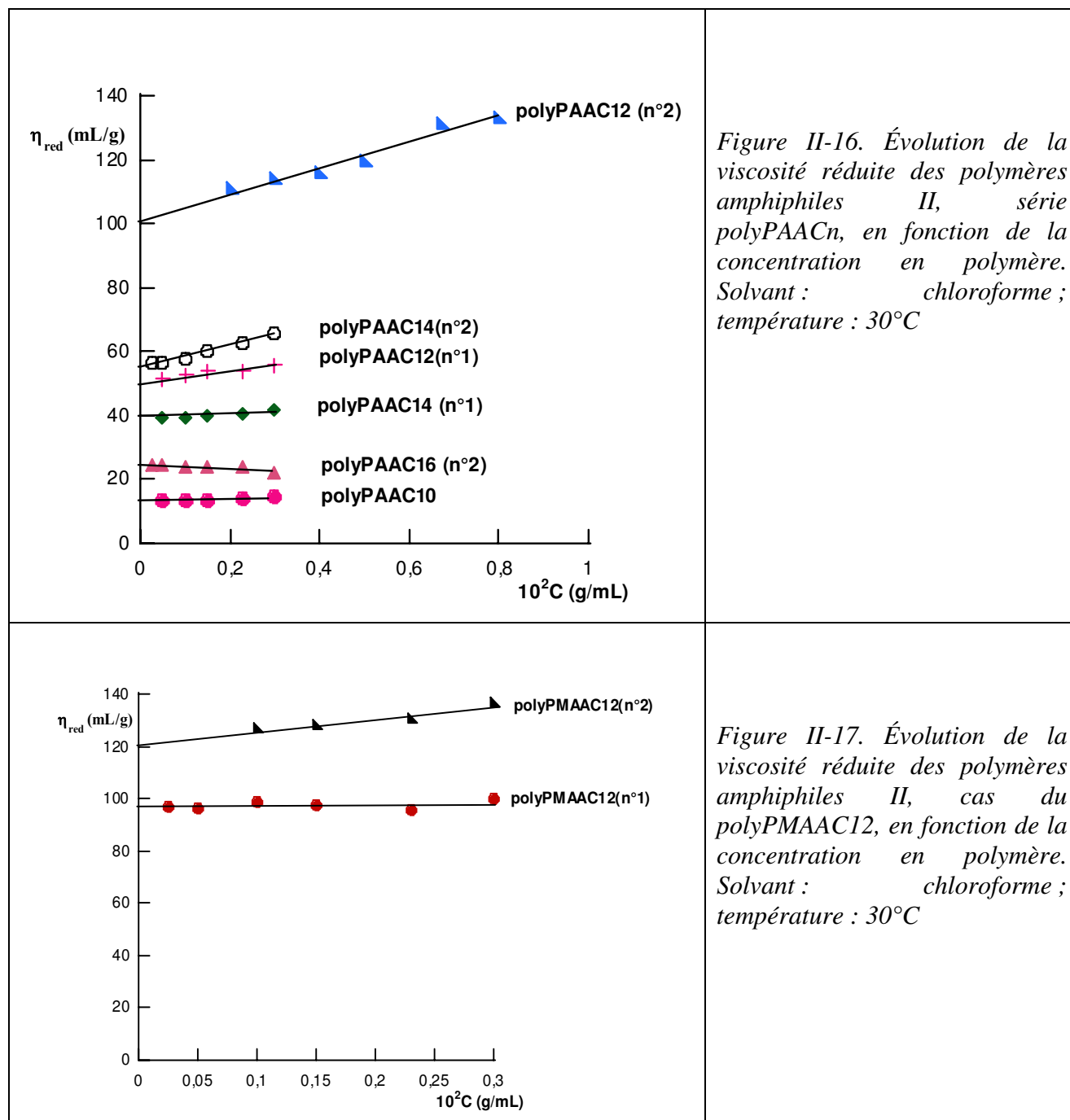


Figure II-15. Évolution de la viscosité réduite des polymères amphiphiles II, série polyEAACn, en fonction de la concentration en polymère. Solvant : chloroforme ; température : 30°C



IV-4. Amphiphiles moléculaires modèles

Tous ces composés sont également nouveaux et, en tant qu'amphiphiles cationiques capables de former des systèmes micellaires. Cependant nous n'avons pas développé leur caractérisation de ce point de vue car leur comparaison avec les polymères apparentés II sera limitée à 1 ou 2 cas. En revanche leur structure et pureté ont été vérifiées par les mêmes examens en RMN que ceux utilisés dans le cas des monomères amphiphiles IV. D'ailleurs la ressemblance spectrale avec ces derniers est frappante si l'on met à part la partie polymérisable. A titre d'exemple la figure II-18 suivante montre les différentes résonances et leur attribution dans le cas d'un des modèles synthétisés. La position de chaque pic sera précisée dans le Chapitre V Partie expérimentale.

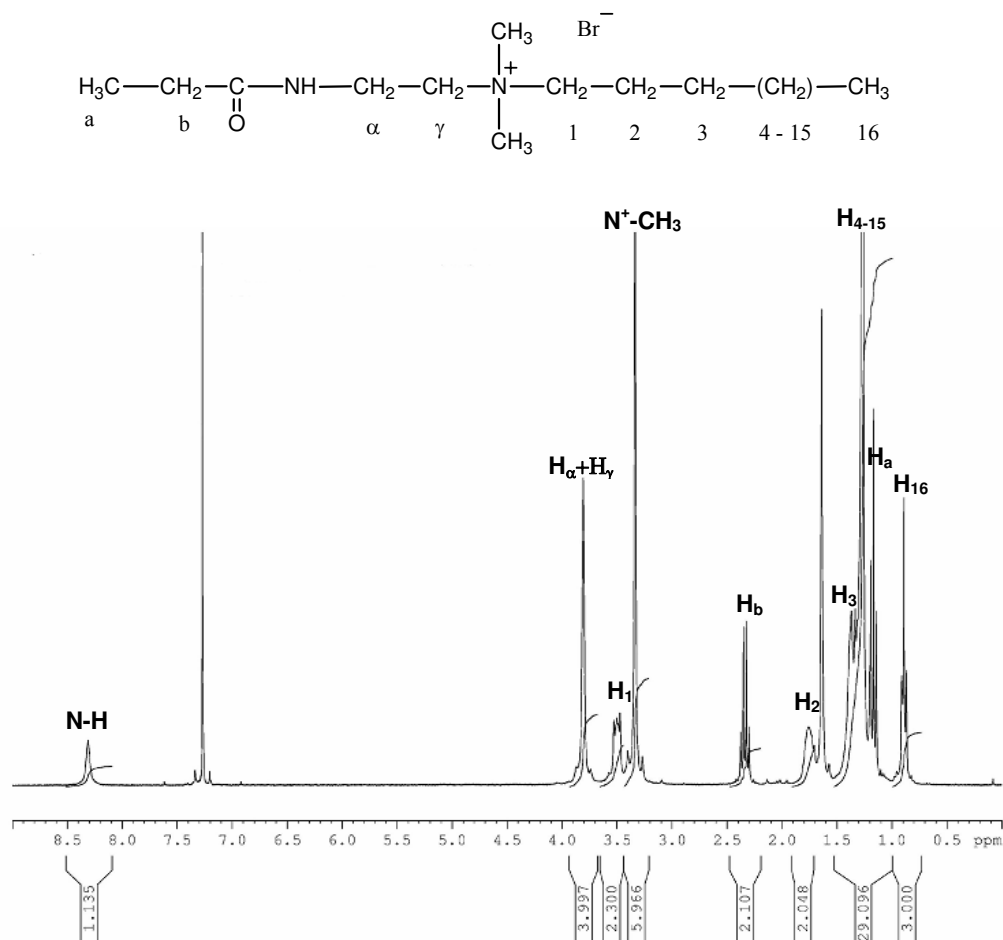


Figure II-18. Spectre RMN ^1H du EPAC16 (CDCl₃, 300MHz)

V- Conclusion

Ce chapitre vient de décrire comment ont été obtenus et caractérisés les nouveaux polymères dont les propriétés physico-chimiques vont être étudiées dans le chapitre suivant. Ce sont des polymères cationiques amphiphiles avec une grande variété de structure dont la synthèse nécessite des composés intermédiaires également nouveaux et bien caractérisés. Deux méthodes ont été expérimentées avec succès pour obtenir ces polymères classés en 3 séries ou familles selon la structure du motif (méth)acrylique de départ.

La méthode n°1 demande, pour chaque série, l'élaboration d'un prépolymère **III** par polymérisation radicalaire classique du monomère précurseur diméthylamino(méth)acrylamide **I**, de préférence dans un solvant non-polaire à 60°C. Dans un deuxième temps, on obtient les polymères amphiphiles visés **II** par quaternisation du site amine tertiaire latéral à l'aide du 1-bromoalcane de taille souhaitée. Cette étape, réalisée dans un alcool comme solvant, est quantitative.

La méthode de synthèse n°1 est rapide et a l'avantage, en partant d'une même famille de polymères précurseurs, de pouvoir préparer une famille de macroamphiphiles cationiques variant par la taille de la chaîne alkyle latérale mais possédant les mêmes caractéristiques macromoléculaires : degré de polymérisation et polymolécularité. Le risque de cette approche est commun à toute opération de modification chimique d'un polymère ; en effet même si le taux de quaternisation est très élevé, certainement très proche de 100%, il n'est pas possible de pouvoir affirmer qu'il est exactement total et que l'on n'a pas une structure en peigne avec quelques "dents" manquantes.

Enfin les polymères intermédiaires **III** posent des problèmes de conservation et de stabilité. Ils sont en effet hygroscopiques et sensibles au dioxyde de carbone ce qui peut conduire chez certains à une diminution voire à la disparition des propriétés de solubilité. Cependant leur particularité d'être obtenus avec des indices de polymolécularité très faibles est une caractéristique intéressante qui mériterait d'être étudiée plus largement.

Dans notre contexte, l'intérêt de cette méthode est de compléter la méthode 2 qui est notre méthode de référence. En effet, elle permet de préparer facilement des polymères finaux **II** de masse molaire moyenne nettement plus faible qu'en utilisant la méthode 2 et de pouvoir ainsi étudier l'influence de ce paramètre sur leurs propriétés amphiphiles.

Enfin, cette première méthode a été également explorée par son intérêt fondamental de montrer qu'une réaction de quaternisation avec des chaînes alkyles longues sur des sites contigus d'un polymère vers une structure en peigne, peut être quasi quantitative. Ces résultats généralisent d'autres observations faites au Laboratoire sur d'autres polymères.

La deuxième voie testée avec succès pour accéder aux macro-amphiphiles **II** nécessite la préparation intermédiaire des monomères cationiques **IV** obtenus par N-alkylation des diméthylamino(méth)acrylamides précurseurs **I**. La plupart de ces monomères sont de nouveaux composés qui ont été obtenus avec un rendement élevé et qui sont parfaitement caractérisés. La principale difficulté de cette méthode est leur purification tout au moins pour certains d'entre eux mais la méthode par extraction proposée est très satisfaisante. Néanmoins cette deuxième voie est plus longue que la précédente. Elle nécessite une réaction de polymérisation pour chaque polymère, qui possèdera ainsi des caractéristiques macromoléculaires différentes du précédent. Cependant, elle a le très grand avantage de garantir la pureté structurale en peigne de l'enchaînement amphiphile et cela quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle latérale pendante.

Le nombre et la versatilité des nouveaux monomères **IV** permet d'envisager, dans d'autres travaux, de les inclure dans des formulations macromoléculaires variées, copolymères, terpolymères etc., et en utilisant des techniques diverses de polymérisation. C'est donc une méthode plus générale que la précédente. La plupart des polymères amphiphiles étudiés par la suite pour leur comportement en présence d'eau sont issus de cette méthode.

Pour tous les composés décrits, molécules et polymères, une large utilisation des techniques RMN ^1H , ^{13}C et 2D a permis de vérifier et caractériser avec précision leur structure chimique. Le comportement régulier en solution dans le chloroforme des différents types de polymères obtenus, propriété qui n'est pas évidente pour des macroamphiphiles, permet de les caractériser assez simplement en tant que macromolécules.

L'ensemble de ces résultats de synthèse a fait l'objet d'une publication parue dans *European Polymer Journal* [26].

VI- Références bibliographiques

- [1] Nagai, K.; Ohishi, Y.; Inaba, H.; Kudo, S. Polymerization of surface-active monomers. I. Micellization and polymerization of higher alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1985**, *23*, 1221-1230.
- [2] Nagai, K.; Ohishi, Y. Polymerization of surface-active monomers. II. Polymerization of quaternary alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate with a different alkyl chain length. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1987**, *25*, 1-14.
- [3] Bayouhdh, S.; Laschewsky, A.; Wischerhoff, E. Amphiphilic hyperbranched polyelectrolytes. A new type of polysoap. *Colloid and Polymer Science* **1999**, *277*, 519-527.
- [4] Cochin, D.; de Schryver, F. C.; Laschewsky, A.; van Stam, J. Polysoaps in Aqueous Solutions: Intermolecular versus Intramolecular Hydrophobic Aggregation Studied by Fluorescence Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17*, 2579-2584.
- [5] Garnier, S.; Laschewsky, A. Synthesis of New Amphiphilic Diblock Copolymers and Their Self-Assembly in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7580-7592.
- [6] Bories-Azeau, X.; Armes, S. P. Unexpected Transesterification of Tertiary Amine Methacrylates during Methanolic ATRP at Ambient Temperature: A Cautionary Tale. *Macromolecules* **2002**, *35*, 10241-10243.
- [7] Chatterjee, U.; Jewrajka, S. K.; Mandal, B. M. The amphiphilic block copolymers of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate and methyl methacrylate: Synthesis by atom transfer radical polymerization and solution properties. *Polymer* **2005**, *46*, 10699-10708.
- [8] Dizman, B.; Elasmri, M. O.; Mathias, L. J. Synthesis and Characterization of Antibacterial and Temperature Responsive Methacrylamide Polymers. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5738-5746.
- [9] Luten, J.; Akeroyd, N.; Funhoff, A.; Lok, M. C.; Talsma, H.; Hennink, W. E. Methacrylamide Polymers with Hydrolysis-Sensitive Cationic Side Groups as Degradable Gene Carriers. *Bioconjugate Chemistry* **2006**, *17*, 1077-1084.
- [10] Chang, Y.; McCormick, C. L. Water-soluble copolymers. 49. Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6121-6126.
- [11] Pazhanisamy, P.; Ariff, M.; Anwaruddin, Q. Synthesis and characterization of quaternary ammonium ionomers. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *98*, 1100-1105.
- [12] McCormick, C. L.; Nonaka, T.; Johnson, C. B. Water-soluble copolymers. 27. Synthesis and aqueous solution behavior of associative acrylamide/N-alkylacrylamide copolymers. *Polymer* **1988**, *29*, 731-739.
- [13] Strauss, U. P.; Jackson, E. G. Polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. *Journal of Polymer Science* **1951**, *6*, 649-659.
- [14] Strauss, U. P.; Assony, S. J.; Jackson, E. G.; Layton, L. H. Polysoaps. IV. Solution phenomena of a poly-4-vinylpyridine derivative. *Journal of Polymer Science* **1952**, *9*, 509-518.
- [15] Boucher, E. A.; Groves, J. A.; Mollett, C. C.; Fletcher, P. W. Kinetics and mechanism of the quaternization of poly(4-vinyl pyridine) with ethyl, n-propyl, n-butyl, n-hexyl and benzyl bromide in sulfolane. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1977**, *73*, 1629-1635.
- [16] Frere, Y.; Gramain, P. Reaction kinetics of polymer substituents: macromolecular steric hindrance effect in quaternization of poly(vinylpyridines). *Macromolecules* **1992**, *25*, 3184-3189.

- [17] Chovino, C.; Gramain, P. Influence of the Conformation on Chemical Modification of Polymers: Study of the Quaternization of Poly(4-vinylpyridine). *Macromolecules* **1998**, *31*, 7111-7114.
- [18] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Synthesis of new amphiphilic cationic block copolymers and study of their behavior in aqueous medium as regards hydrophobic microdomain formation. *Polymer* **2001**, *42*, 1441-1448.
- [19] Salamone, J. C.; Israel, S. C.; Taylor, P.; Snider, B. Synthesis and homopolymerization of vinylimidazolium salts. *Polymer* **1973**, *14*, 639-644.
- [20] Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P. New amphiphilic polymers: poly(N-alkylacrylamide-co-vinylpyridinium). *Macromolecular Symposia* **1996**, *102*, 233-240.
- [21] Benjelloun, A.; Adibnejad, M.; Brembilla, A.; Carre, M. C.; Viriot, M. L.; Lochon, P.; Sousa, T. R. E. Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors. *Journal of Fluorescence* **1997**, *7*, 187S-190S.
- [22] Touchal, S.; Jonquieres, A.; Clement, R.; Lochon, P. Copolymerization of 1-vinylpyrrolidone with N-substituted methacrylamides: monomer reactivity ratios and copolymer sequence distribution. *Polymer* **2004**, *45*, 8311-8322.
- [23] Damas, C.; Brembilla, A.; Baros, F.; Viriot, M.-L.; Lochon, P. Synthesis and behavior study of amphiphilic polyvinylimidazolium salts in aqueous media: effects of the microdomains on a bimolecular reaction involving hydrophobic reactants. *European Polymer Journal* **1994**, *30*, 1215-1222.
- [24] Gordon, M.; Miller, J. G.; Day, A. R. Effect of structure on reactivity. II. Influence of solvents on aminolysis of esters. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71*, 1245-1250.
- [25] Gizzi, P. Nouveaux systèmes complexants et application à la préparation de composés amphiphiles dérivés. Synthèse et étude physicochimique, PhD thesis, Université Henri Poincaré, 2006, 239 pages.
- [26] Bezzaoucha, F.; Lochon, P.; Jonquières, A.; Fischer, A.; Brembilla, A.; Aïnad-Tabet, D. New amphiphilic polyacrylamides: Synthesis and characterisation of pseudo-micellar organization in aqueous media, *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 4440-4452.

**CHAPITRE III - PROPRIÉTÉS EN SOLUTION AQUEUSE
DES NOUVEAUX POLYMÈRES AMPHIPHILES
CATIONIQUES**

I- Introduction

Par leur capacité d'auto-association en milieu aqueux, les polymères amphiphiles ont attiré l'attention des chercheurs pour les propriétés qui en découlent et leurs applications potentielles. Ces polymères s'auto-organisent en présence d'eau, en solution et aux interfaces, dans des superstructures ayant des tailles allant de l'échelle nanométrique à celle du micron. Alors que la structure des organisations adoptées dans l'eau par les amphiphiles moléculaires classiques est déjà bien établie, celle des polymères demeure moins bien connue. Jusqu'à nos jours, les modèles essayant de décrire le comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse restent peu nombreux.

Pour caractériser le comportement des polymères amphiphiles ainsi que la nature et la structure des organisations qu'ils génèrent, les études publiées s'appuient sur les résultats obtenus en mettant en œuvre diverses techniques expérimentales, certaines ayant déjà été très utilisées pour les amphiphiles moléculaires. Elles ont été mises en avant dans l'analyse bibliographique du chapitre I de ce mémoire, néanmoins on les citera de nouveau:

- La viscosimétrie ainsi que la rhéologie,
- Les techniques de spectroscopie de fluorescence statique et dynamique,
- Les mesures de tensions superficielle et interfaciale,
- La diffusion de la lumière (statique et dynamique), la diffusion des rayons X et des neutrons,
- La chromatographie d'exclusion stérique,
- L'ultracentrifugation ou la sédimentation,
- Les techniques de RMN,
- La microscopie électronique en transmission.

Une nouvelle catégorie de polymères amphiphiles cationiques a été imaginée et vient d'être décrite. La synthèse puis la caractérisation détaillée d'une douzaine de ses représentants formant trois familles a fait l'objet du Chapitre II précédent. Ces édifices macromoléculaires ont été mis au point pour présenter des propriétés amphiphiles conduisant, à cause de leur structure en peigne, à la formation en présence d'eau d'associations intramoléculaires de leurs chaînes alkyles hydrophobes, autrement dit ils devraient se comporter comme des polysavons. Il s'agit maintenant de vérifier qu'ils ont bien ce type de propriété, dans quelle étendue et comment ces propriétés évoluent avec la structure très modulable de cette catégorie de polymères. Ces variables sont la longueur de la chaîne alkyle latérale, la taille du bras espaceur entre les deux azotes, la présence ou non d'un groupe méthyle sur le premier site polaire (i.e. acryl ou méthacryl) et également la masse molaire moyenne des polymères examinés. Les polymères qui feront principalement l'objet de ces investigations ont leurs noms rassemblés dans le tableau III-1 suivant :

Tableau III-1. Polymères amphiphiles cationiques étudiés pour leurs propriétés en solution

polyEAACn	polyPAACn	polyPMAACn
polyEAAC10	polyPAAC10	
polyEAAC12	polyPAAC12 (n°2 et 3)	polyPMAAC12 (n°1)
polyEAAC14	polyPAAC14 (n°1)	polyPMAAC14
polyEAAC16 (n°4)	polyPAAC16 (n°1 et 2)	polyPMAAC16 (n°1)

Dans un premier temps, une large étude en viscosimétrie sera réalisée pour aider à déterminer le type de conformation adoptée par les polymères amphiphiles lorsqu'ils sont mis en présence de quantités variable d'eau. Ensuite, la spectroscopie de fluorescence avec deux sondes de polarité différentes servira à mettre en évidence et à analyser les caractéristiques des micro-domaines à coeur hydrophobe. Enfin l'étude des propriétés tensioactives de cette classe de polymères sera destinée à compléter les observations faites par les autres techniques et viendra

éventuellement appuyer les conclusions émises précédemment. Dans les deux derniers cas les propriétés des polymères seront comparées, dans la mesure du possible, à celles de tensioactifs moléculaires modèles dont la synthèse a été également décrite précédemment.

II- Etude viscosimétrique

II-1. Rappels sur les propriétés de viscosité des solutions de polymère

La viscosimétrie est une méthode simple à mettre en œuvre et renseigne sur les variations de conformation des polymères en solution. En effet la viscosité réduite et l'indice limite de viscosité sont liés au volume hydrodynamique des macromolécules en solution et les informations ainsi obtenues reflètent l'existence d'associations soit intermoléculaires soit intramoléculaires. La variation de la viscosité avec la concentration a fait l'objet de nombreuses études et plusieurs modèles empiriques ou théoriques ont été proposés. Un modèle simple proposé par Einstein assimile les pelotes de polymères à des sphères rigides, grandes comparativement aux molécules de solvant, et non pénétrées par le solvant. Cette représentation permet de relier la viscosité η de la solution de polymère à la fraction volumique ϕ occupée par les sphères :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\phi \quad \text{Équation III-1}$$

Avec η_0 : viscosité du solvant

La viscosité intrinsèque ou indice limite de viscosité $[\eta]$ est obtenue par extrapolation à concentration nulle d'un modèle exprimant la variation avec la concentration d'une grandeur viscosimétrique mesurable. L'une des relations les plus fréquemment employées est celle de Huggins :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad \text{Équation III-2}$$

Où la viscosité spécifique, notée η_{sp} , de la solution est donnée par :

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad \text{Équation III-3}$$

avec

K_H : Coefficient d'Huggins (reflète les interactions polymère/solvant)

C : Concentration en polymère

η : Viscosité de la solution de polymère

η_0 : Viscosité du solvant

La majorité des polymères présentent une évolution linéaire de η_{red} en fonction de la concentration en polymère. Cependant, les polyélectrolytes n'obéissent pas à cette loi. En effet, pour une solution dans l'eau d'un polyélectrolyte, la valeur de la viscosité réduite croît très fortement lorsque la concentration en polymère diminue. Ce phénomène est attribué à l'expansion de la macromolécule résultant des répulsions électrostatiques des charges sur le polymère, insuffisamment compensée par les contre ions diffusant librement. Pour tenir compte de cet effet, Fuoss et Strauss [1] ont proposé de représenter ce type d'évolution par la relation :

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad \text{Équation III-4}$$

A et B étant des constantes

A : correspond à la valeur limite de η_{red} à concentration nulle, c'est donc une viscosité intrinsèque. Elle reflète la taille des macromolécules en solution à dilution infinie.

$B\sqrt{C}$: reflète l'effet des forces électrostatiques entre les charges du polymère et les co-ions. B dépend essentiellement de la constante diélectrique du milieu.

Le comportement hydrodynamique particulier des polyélectrolytes disparaît si l'on ajoute à la solution un électrolyte fort en quantité suffisante. Les ions ajoutés créent un effet d'écran entre les

charges situées au niveau de la macromolécule, et la viscosité devient analogue à celle d'un polymère neutre.

L'étude de solutions de polymères amphiphiles par la technique de viscosimétrie a déjà fait l'objet de travaux antérieurs. C'est une technique de choix pour déterminer le type d'agrégation développée par ces macromolécules. Dans le cas des polymères amphiphiles cationiques, on rencontre plusieurs types de comportements (*c.f* chapitre I). A titre d'exemple, deux cas seront développés succinctement : l'un pour les polymères et l'autre pour les copolymères.

Au cours de son premier travail sur les polysavons, Strauss et al. ont étudié le comportement viscosimétrique du poly(bromure de 1-dodécyl-2-vinylpyridinium) (taux de quaternisation maximum = 33,7%). L'étude a montré que le polymère présentait des viscosités réduites en solution aqueuse nettement inférieures à celle de la poly(2-vinylpyridine) de départ. L'interprétation a été d'admettre que le polysavon adoptait une structure compacte en solution aqueuse due à l'agrégation des chaînes alkyles dans des micro-domaines, supposant donc la prédominance des effets d'agrégation hydrophobes sur les forces de répulsion coulombienne entre les groupes ioniques pyridinium [2]. La poursuite de cette étude par Strauss mais cette fois sur la poly(4-vinylpyridine) [3] a montré l'influence du degré de quaternisation sur le comportement du polymère en solution. La transition polyélectrolyte → polysavon se traduit par une diminution brutale de $[\eta]$ et une brusque augmentation de K_H à partir d'un taux de 10% en moles de chaînes dodécyles. On peut remarquer que ce taux est particulièrement bas pour obtenir un comportement de polysavon. Ce résultat ne correspond pas à un autre travail effectué plus tard au LCPM sur la poly(3-vinylpyridine) [4] dans lequel on fait varier le taux de sites pyridines quaternisés avec une chaîne alkyle longue par copolymérisation avec la 3-vinylpyridine quaternisée par un groupe méthyle. Avec un taux de 10% en chaînes longues et même largement au dessus, le copolymère présentent des propriétés associatives intermoléculaires plutôt qu'intramoléculaires.

Les copolymères amphiphiles montrent d'importantes modifications du comportement selon leur composition. Une étude a été réalisée sur le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-2-diméthylamino éthylméthacrylate) modifié par quaternisation à l'aide de bromures d'alkyle R-Br (R = C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃) [5]. Les auteurs ont analysé l'influence de la taille des chaînes alkyles hydrophobes ainsi que celle du taux en unités quaternisées : la formation de micro-domaines hydrophobes est facilitée pour les copolymères ayant des faibles taux d'unités quaternisées par des chaînes alkyles longues comparativement à ceux ayant un taux élevé d'unités quaternisées avec des chaînes alkyles courtes.

II-2. Influence de l'eau sur le comportement hydrodynamique des nouveaux polymères amphiphiles cationiques

Dans cette étude, l'objectif est d'analyser l'influence de l'eau sur la viscosité de solutions de ces polymères et de détecter ainsi les processus éventuels d'agrégation par effet hydrophobe des chaînes alkyles disposées en dents de peigne tout au long de l'enchaînement macromoléculaire. La forte solubilité de la plupart de ces polymères dans les alcools simples et la miscibilité complète de ces alcools avec l'eau permet de réaliser une étude systématique et complète. En effet, en augmentant de façon progressive la teneur en eau de la solution de polymère dans l'alcool, on peut observer les changements de conformation de la macromolécule dissoute. Trois alcools ont été utilisés : le méthanol, l'éthanol et le 1-propanol qui présentent des polarités décroissantes mais une aptitude croissante à solvater les chaînes alkyles donc à contrarier l'effet hydrophobe. Seul le polyEAAC16 n'est soluble que dans le 1-propanol. Les mesures de viscosité sont ensuite effectuées sur les solutions des polymères dans des mélanges eau/alcool présentant des teneurs croissantes en eau. Pour être dans les mêmes conditions que les observations par spectroscopie de fluorescence, ces mesures sont réalisées à 30°C.

II-2.1. Solutions dans les alcools purs

On a vu précédemment (Chapitre II) que les solutions des nouveaux polymères amphiphiles dans le chloroforme avaient un comportement viscosimétrique régulier (variation linéaire de η_{red} avec la concentration) permettant de définir une viscosité intrinsèque. Il était intéressant de voir ce qui se passait pour les solutions dans les 3 alcools sélectionnés qui sont des solvants beaucoup plus polaires. En prenant comme exemple le polyEAAC12 (Fig. III-1a), la première observation importante est que la viscosité réduite des solutions dans les alcools est bien plus élevée que dans le chloroforme ($[\eta]= 46 \text{ mL/g}$) et cela d'autant plus que la concentration en polymère est plus faible. Elle diminue assez fortement avec la polarité de l'alcool ce qui semble refléter, dans cette première figure, l'effet du solvant sur les parties polaires ioniques. Le deuxième point est la mise évidence d'un comportement de polyélectrolyte particulièrement visible par la forte augmentation de la viscosité aux fortes dilutions. Cet effet est très bien pris en compte (Fig. III-1b) par la relation de Fuoss-Strauss exprimée sous sa forme linéaire par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\eta_{red}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \sqrt{C} \quad \text{Équation III-5}$$

Cela permet de déduire pour les 3 alcools utilisés les valeurs des paramètres A et B (Tableau III-2), en particulier A c'est à dire $[\eta]$, viscosité intrinsèque, caractéristique de la dimension de la macromolécule en solution:

Tableau III-2. PolyEAAC12, paramètres de Fuoss-Strauss dans 3 alcools. Température 30°C

Solvant	A (mL/g)	B (mL ^{1/2} /g ^{1/2})
MeOH	430	21,5
EtOH	670	62,7
1-PrOH	400	43,0

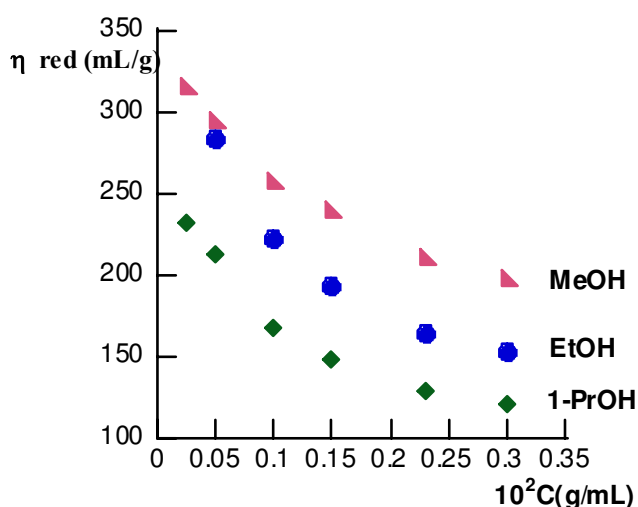


Figure III-1a. Évolution de la viscosité réduite du polyEAAC12 en fonction de la concentration en polymère. Solvant : MeOH, EtOH et 1-PrOH ; température : 30°C

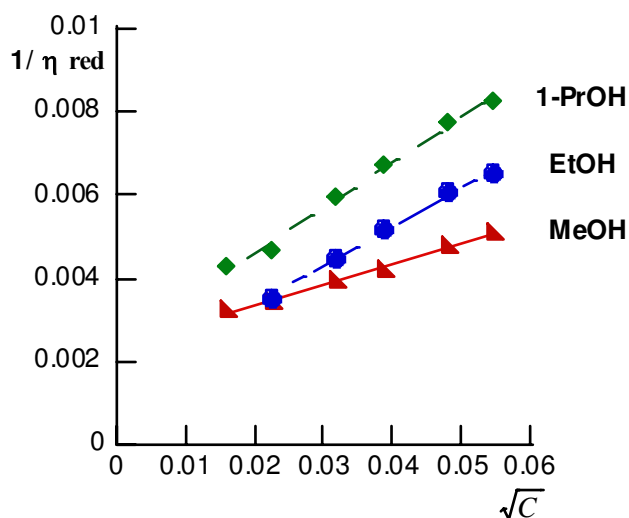


Figure III-1b. Variation de $1/\eta_{red}$ en fonction de \sqrt{C} du polyEAAC12. Solvant : MeOH, EtOH et 1-PrOH ; température : 30°C

En comparant les valeurs de A dans les trois alcools, on constate que selon le solvant le polymère amphiphile adopte une forme globale qui est une conformation ou un ensemble de conformations solvatées plus ou moins déployée. C'est dans l'éthanol que s'établit le meilleur compromis entre la solvation de la partie polaire et ionique et celle de la partie non polaire constituée principalement par les chaînes alkyles aboutissant à une taille finale de la macromolécule la plus élevée des 3 solvants ce qui n'était pas le cas pour des concentrations intermédiaires. Le comportement est le même pour les autres polymères choisis pour cette étude et l'éthanol apparaît également comme le meilleur solvant lorsque la concentration du polymère tend vers zéro.

II-2.2. Solutions dans les mélanges hydro-alcooliques

Les résultats obtenus pour les mélanges eau/alcool sont représentés sous forme de diagrammes, Figures III-2a à III-20a, rassemblés dans le Tableau général III-3. Chaque diagramme concerne un polymère donné et un alcool donné. Il est constitué d'un ensemble de courbes décrivant l'évolution de la viscosité réduite η_{red} du polymère en fonction de sa concentration pour des teneurs en eau du mélange eau/alcool variant de manière discrète. Cette représentation type Huggins est accompagnée d'un autre diagramme reprenant les évolutions précédentes représentées cette fois selon le modèle Fuoss-Strauss, Figures III-2b à III-20b du Tableau III-3 mais seulement si les tracés correspondants suivent une loi linéaire.

L'examen des premiers diagrammes obtenus (Fig. III-2a à III-20a) avec les polymères étudiés dans les différents mélanges eau / alcool, fait apparaître que la variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polymère est encore celle d'un polyélectrolyte principalement pour les teneurs en eau peu élevées mais cela dépend étroitement du polymère et de l'alcool utilisé comme solvant.

En effet la caractéristique la plus importante observée est le niveau élevé des valeurs de la viscosité réduite η_{red} assez proches de celles observées dans les alcools purs, tant que la teneur en eau ne dépasse pas une certaine valeur, variable avec le système étudié. Au-delà de cette valeur, la viscosité s'effondre brutalement et η_{red} atteint souvent des valeurs extrêmement faibles parfois à la limite de la possibilité d'une mesure précise. Le début de l'abaissement des valeurs η_{red} dépend

pour un polymère donné de l'alcool utilisé. Elle est bien plus faible pour le méthanol que pour le 1-propanol avec une valeur intermédiaire pour l'éthanol. Ce comportement s'explique très bien par l'intervention de l'effet hydrophobe sur les chaînes hydrocarbonées pendantes qui vont manifester ainsi leur tendance à l'agrégation dès que de l'eau apparaît dans le milieu. Pour le méthanol très polaire et qui ne solvate que très peu ces chaînes hydrophobes, l'agrégation intervient déjà avec de faibles concentrations en eau (ex. : 30% en eau pour le polyPAAC12 (n°2)). Au contraire le 1-propanol, le moins polaire des trois alcools, constitue un bon solvant des longues chaînes alkyles du polymère ce qui retarde l'action de l'effet hydrophobe et nécessite une concentration en eau nettement plus importante pour provoquer l'agrégation (60% en eau pour le polyPAAC12 (n°2)). L'éthanol est le cas intermédiaire (40% en eau pour le polyPAAC12 (n°2)).

La chute très importante de la viscosité qui résulte de l'addition d'eau ne peut être possible que si l'agrégation hydrophobe des chaînes alkyles a lieu de manière interne provoquant un repliement des macromolécules, une réduction de leur solvation et donc une forte diminution du volume hydrodynamique. Étant donné les contraintes géométriques lors du repliement d'un enchaînement macromoléculaire, le résultat d'une agrégation intramoléculaire est la formation de petits domaines hydrophobes, micro- ou nano-domaines, analogues à des micelles tout en étant très différents de ces systèmes polymoléculaires. Ces domaines peuvent être distribués en chapelet le long de la chaîne macromoléculaire selon une image à la base d'un modèle connu sous le nom de *collier de perles*. D'autres techniques expérimentales sont nécessaires pour analyser les propriétés de ces organisations particulières.

La principale conclusion de ces observations est que les nouveaux polymères amphiphiles cationiques IV se comportent comme des polysavons dans les milieux riches en eau.

Une autre caractéristique intéressante de ces nouveaux systèmes polymère / mélange hydro-alcoolique est leur comportement de polyélectrolyte prolongeant ainsi les observations faites sur les solutions dans les trois alcools purs. Dans presque toutes les situations avant la chute brutale de viscosité, ce comportement peut être décrit par le modèle de Fuoss-Strauss et cela donne pour chaque système un faisceau de droites presque parallèles (Figures III-2b à III-20b). Dans un certain nombre de cas la viscosité réduite η_{red} diminue au fur et à mesure que la teneur en eau augmente donnant des courbes étagées. Dans d'autres cas, et notamment quand l'alcool utilisé est le 1-propanol, les valeurs de η_{red} augmentent avec la teneur en eau et passent par un maximum avant leur effondrement. Cette évolution en cloche peut être interprétée par des effets additifs de solvation. Dans un premier temps l'eau participe à la solvation des parties polaires du polymère amphiphile tandis que l'alcool est responsable de celle des chaînes hydrocarbonées conduisant à une expansion maximale de la macromolécule. Puis un ajout supplémentaire d'eau met en jeu l'effet hydrophobe et l'agrégation des résidus hydrocarbonés.

Après la chute brutale de viscosité, on observe parfois également un effet polyélectrolyte « résiduel » aux faibles concentrations en polymère dans la mesure où la détermination de la viscosité réduite reste encore assez précise au regard des faibles valeurs des différences de temps d'écoulement. Ce phénomène indique qu'à cette teneur en eau, les macromolécules à l'état très dilué se déploient de nouveau sous l'effet des répulsions électrostatiques. Il y a donc encore compétition entre l'agrégation hydrophobe des chaînes alkyles et les répulsions électrostatiques. Cet effet résiduel disparaît souvent après une addition supplémentaire d'eau. Néanmoins on ne peut écarter la possibilité, si l'on adopte l'hypothèse actuellement admise de l'absence de "concentration micellaire critique" pour les polysavons, que l'observation d'un effet polyélectrolyte persistant pourrait être liée à l'existence d'unités de répétition amphiphiles du polymère non incluses dans un des micro ou nano-domaines hydrophobes formés par l'agrégation des autres chaînes alkyles.

Tableau III-3. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyEAAC10 dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-2a à III-4a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-2b à III-4b

Figure III-2a: MeOH/eau

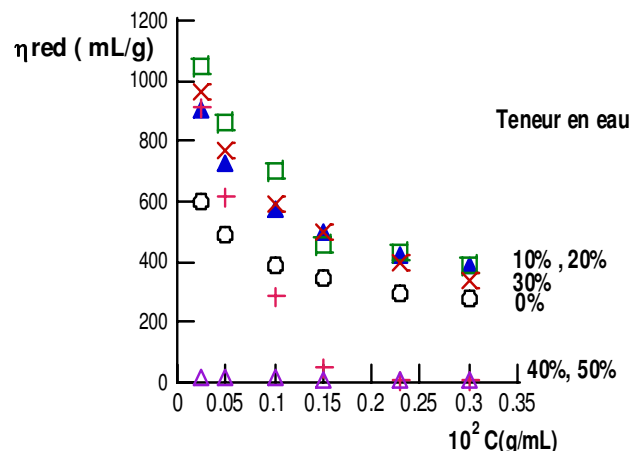


Figure III-3a: EtOH/eau

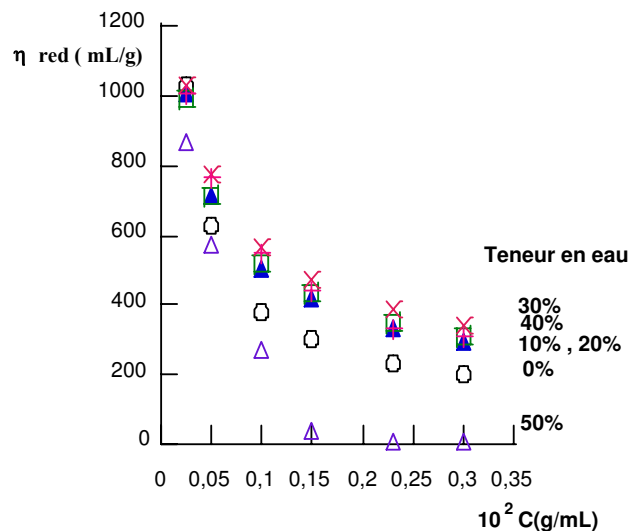


Figure III-4a: 1-PrOH/eau

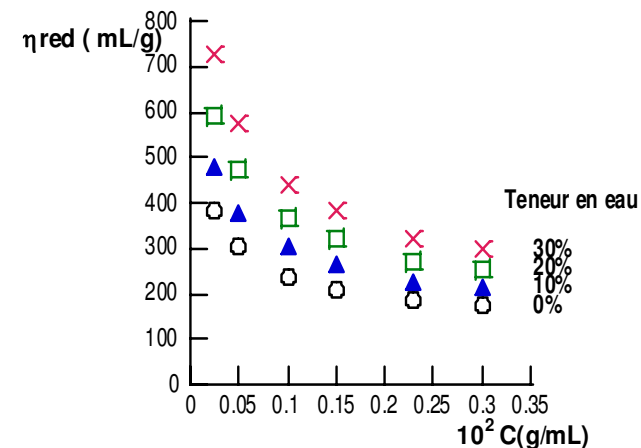


Figure III-2b: MeOH/eau, modèle de Fuoss

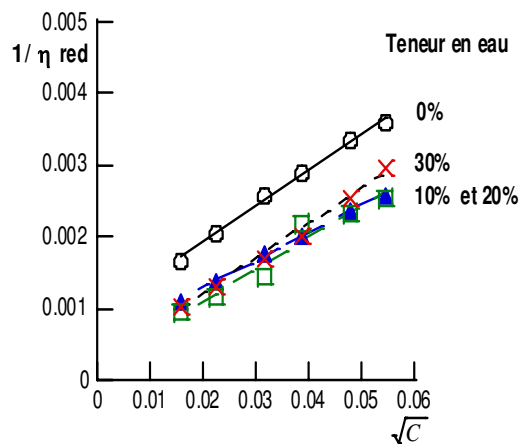


Figure III-3b: EtOH/eau, modèle de Fuoss

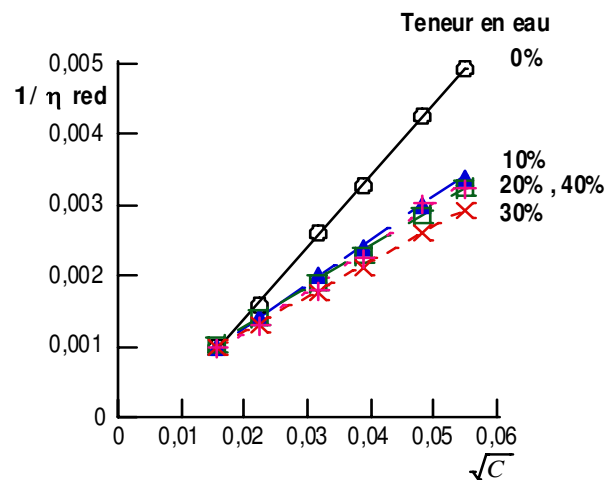


Figure III-4b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss

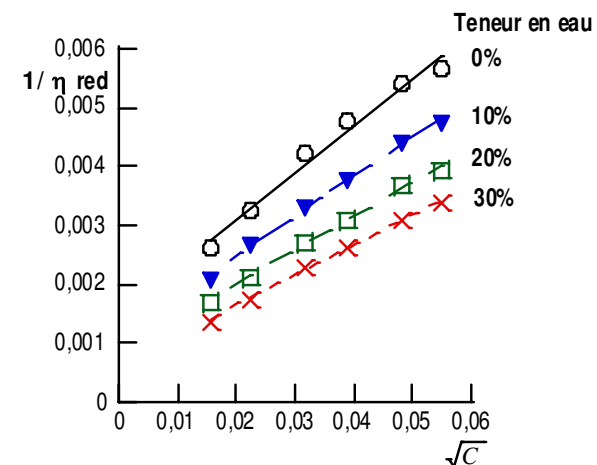


Tableau III-3, suite 1. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyEAAC12 dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-5a à III-7a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-5b à III-7b

Figure III-5a: MeOH/eau

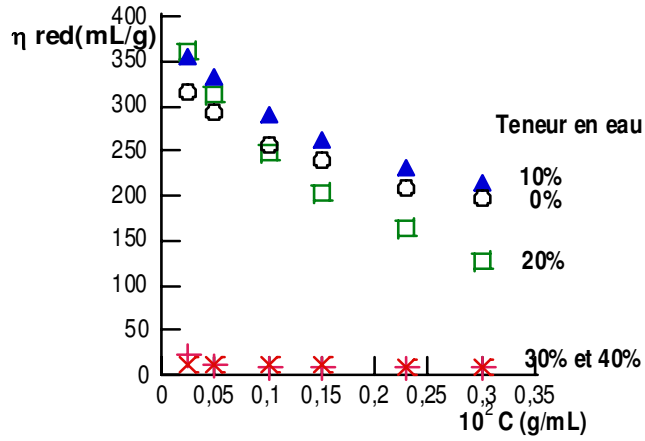


Figure III-5b: MeOH/eau, modèle de Fuoss

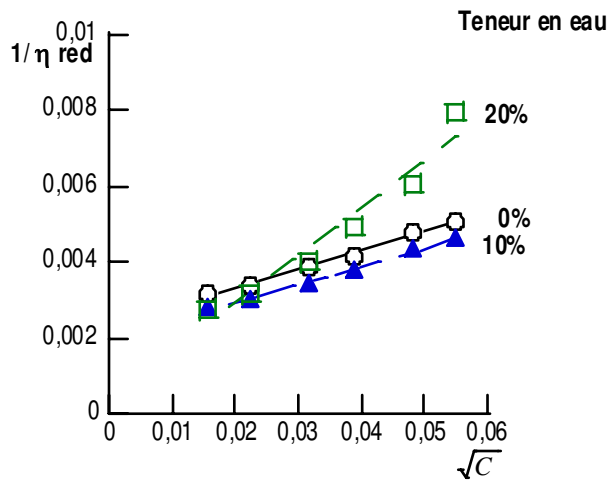


Figure III-6a: EtOH/eau

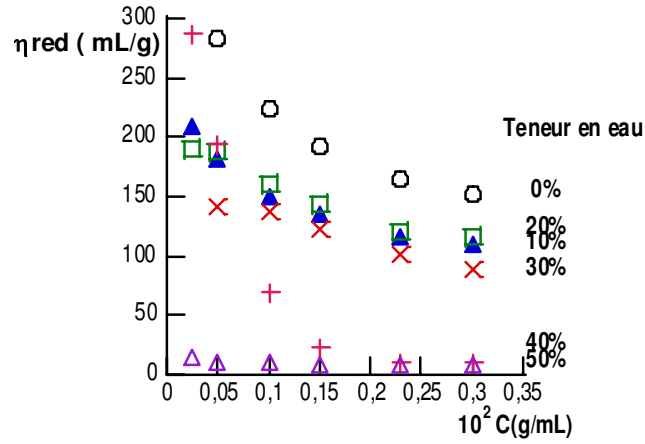


Figure III-6 : EtOH/eau, modèle de Fuoss

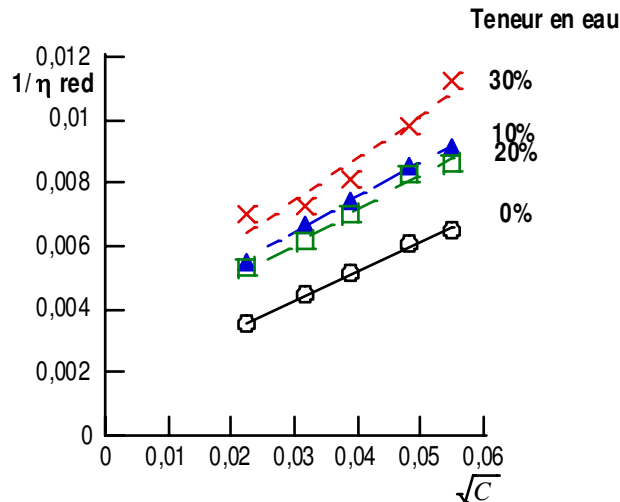


Figure III-7a: 1-PrOH/eau

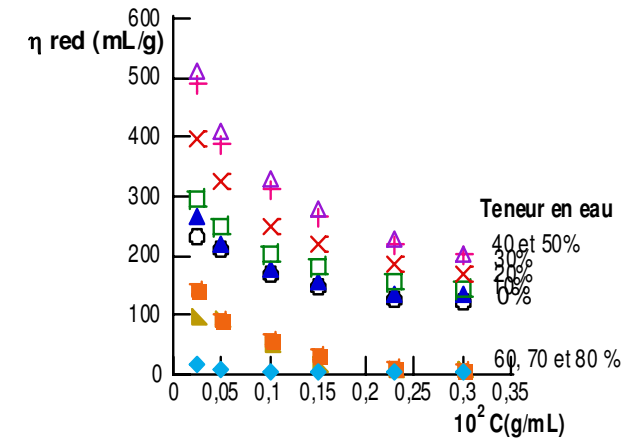


Figure III-7b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss

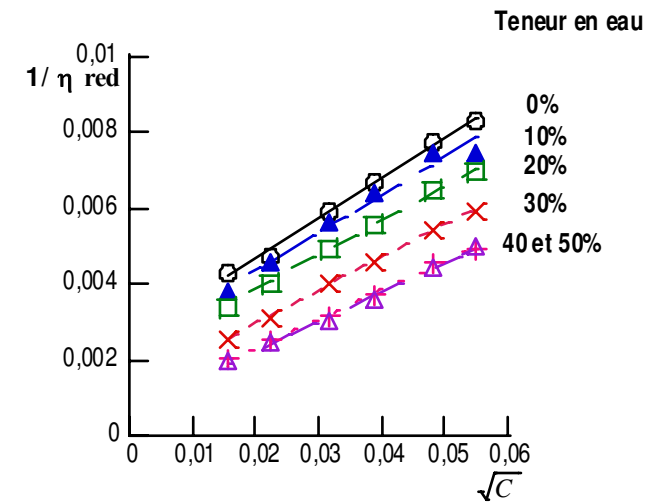


Tableau III-3, suite 2. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyEAAC14 dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-8a à III-10a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-7b à III-9b

Figure III-8a: MeOH/eau

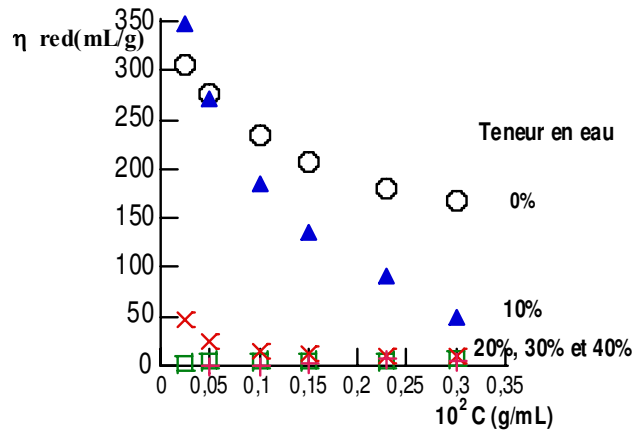


Figure III-9a: EtOH/eau

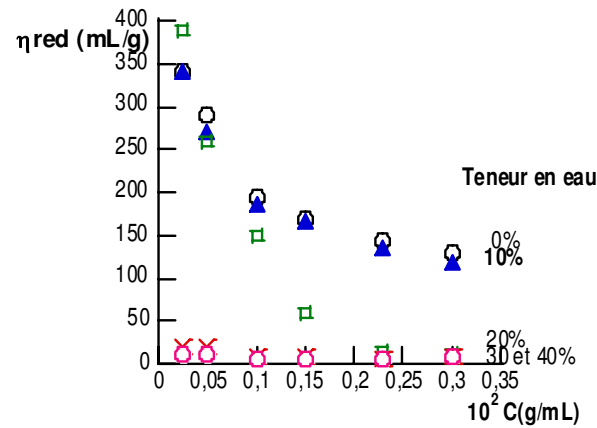


Figure III-10a: 1-PrOH/eau

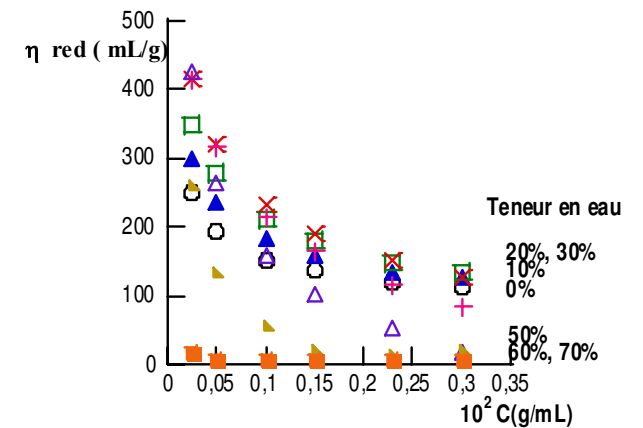


Figure III-8b: MeOH/eau, modèle de Fuoss

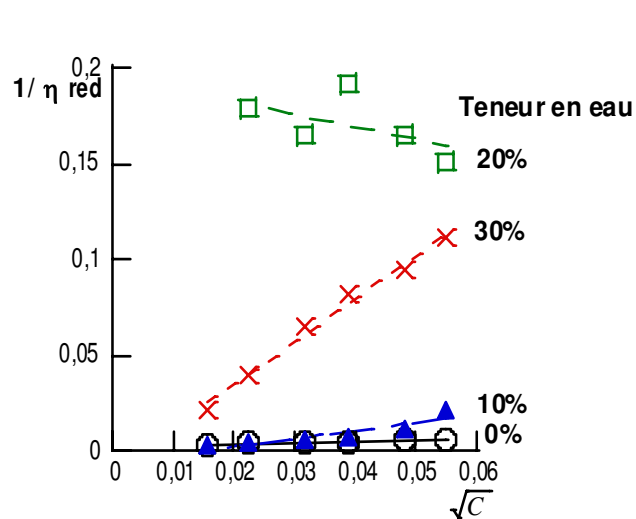


Figure III-9b: EtOH/eau, modèle de Fuoss

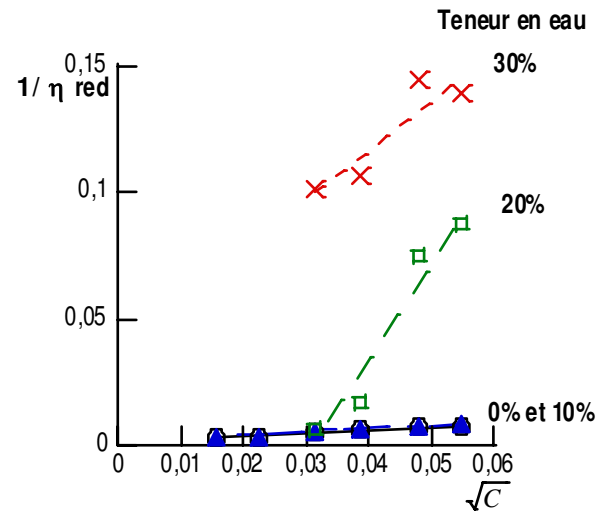


Figure III-10b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss

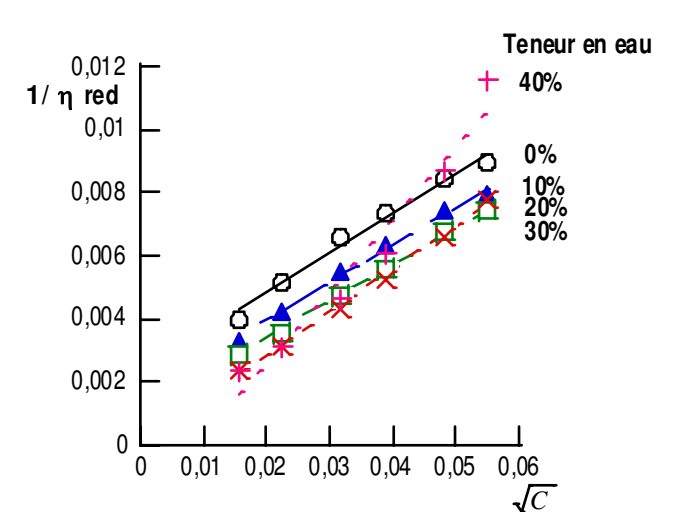


Tableau III-3, suite 3. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyEAAC16 n°4 dans les mélanges 1-propanol/eau à 30°C, Figures III-11a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-11b

Figure III-11a: 1-PrOH/eau

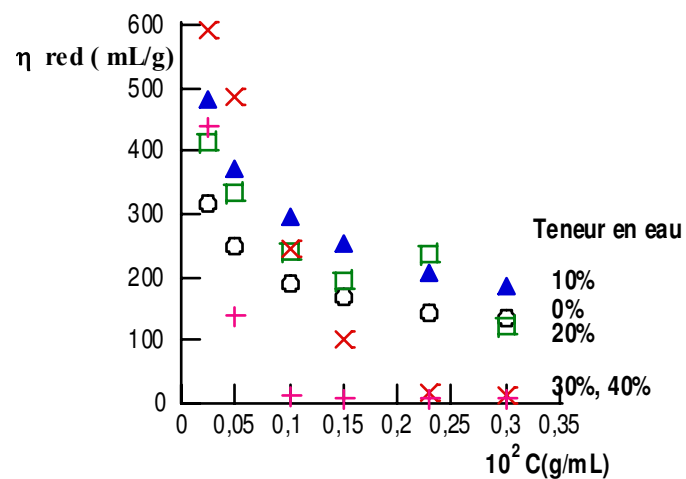


Figure III-11b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss

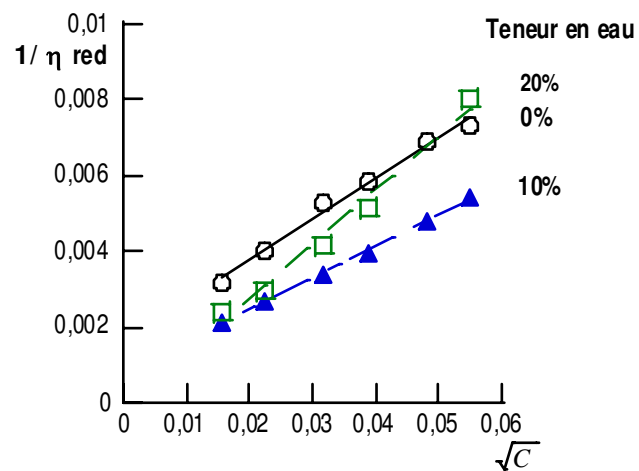


Tableau III-3, suite 4. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyPAAC12 $n^{\circ}2 (M_w=2 \cdot 10^6 \text{ Daltons})$ dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-12a à III-14a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-12b à III-14b

Figure III-12a: MeOH/eau

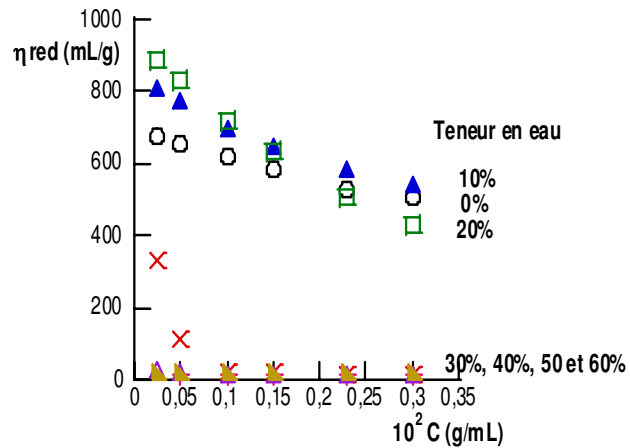


Figure III-12b: MeOH/eau, modèle de Fuoss

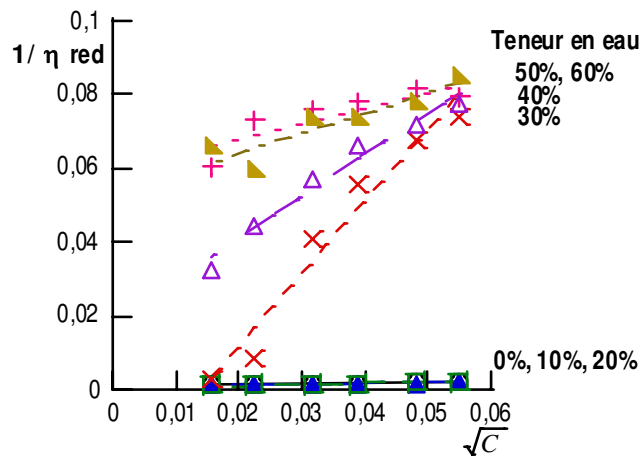


Figure III-13a: EtOH/eau

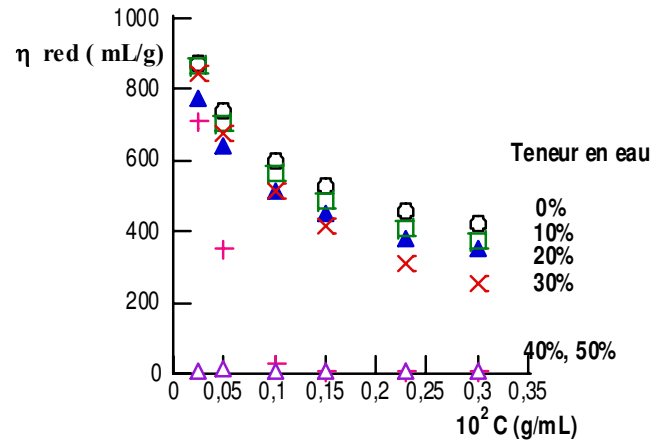


Figure III-13b: EtOH/eau, modèle de Fuoss

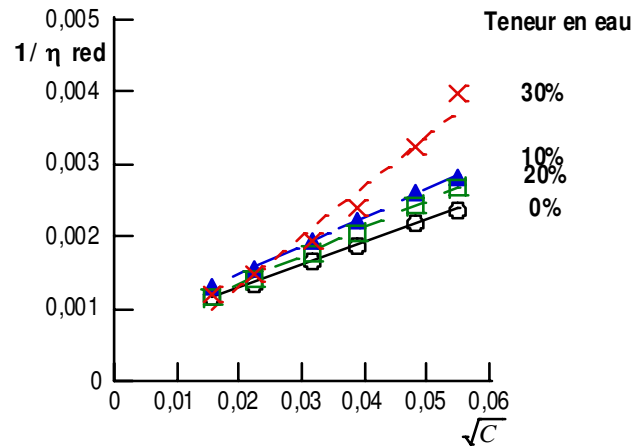


Figure III-14a: 1-PrOH/eau

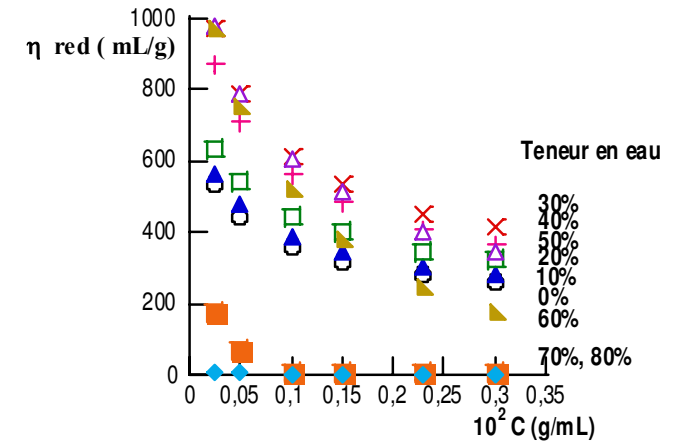


Figure III-14b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss

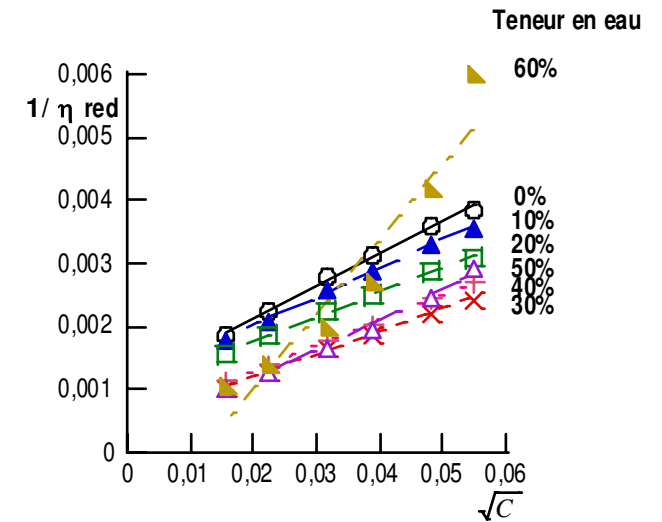


Tableau III-3, suite 5. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyPAAC12 n°3 ($M_w = 33000$ Daltons) dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-15a à III-17a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-15b à III-17b

Figure III-15a: MeOH/eau

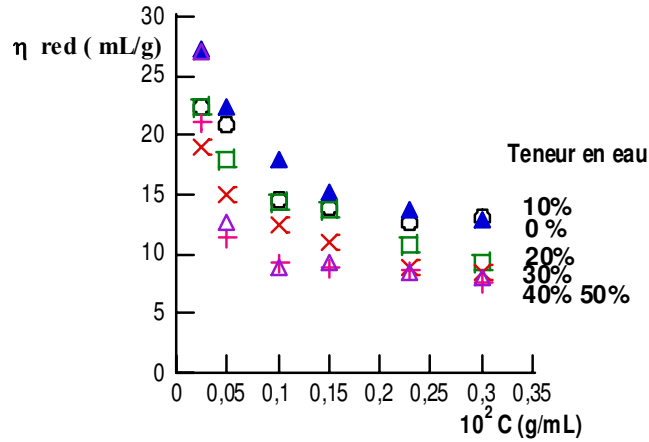


Figure III-16a: EtOH/eau

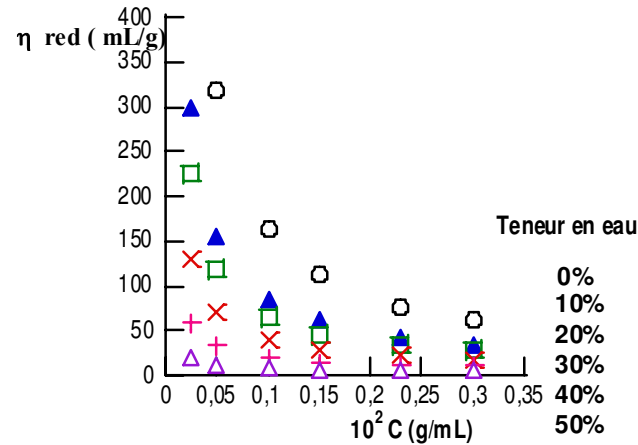


Figure III-17a: 1-PrOH/eau

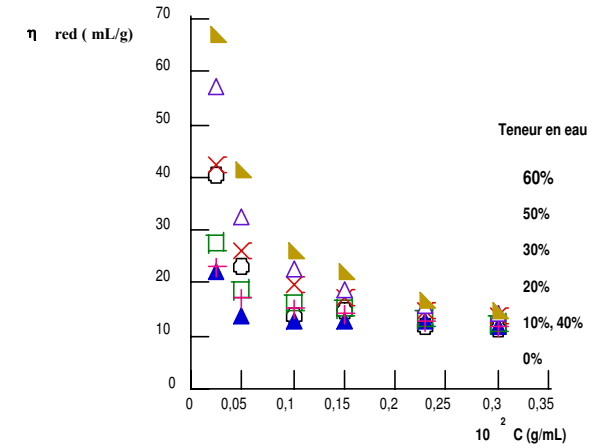


Figure III-15b: MeOH/eau, modèle de Fuoss

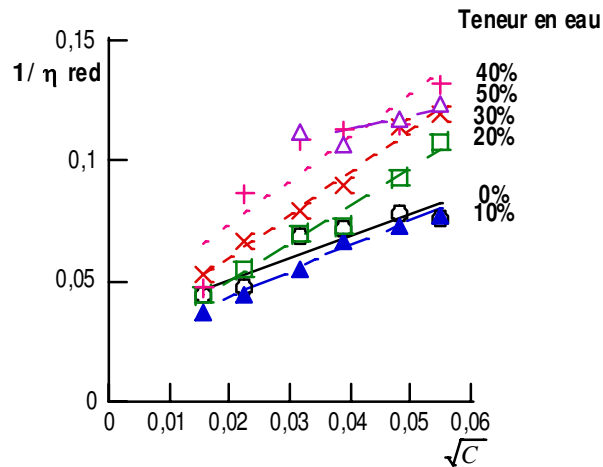


Figure III-16b: EtOH/eau, modèle de Fuoss

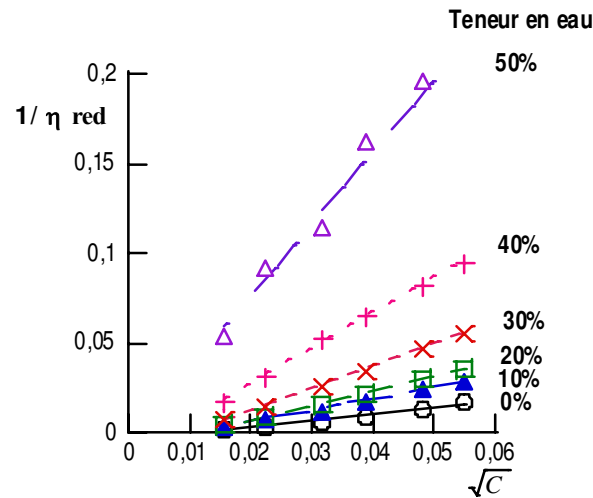


Figure III-17b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss

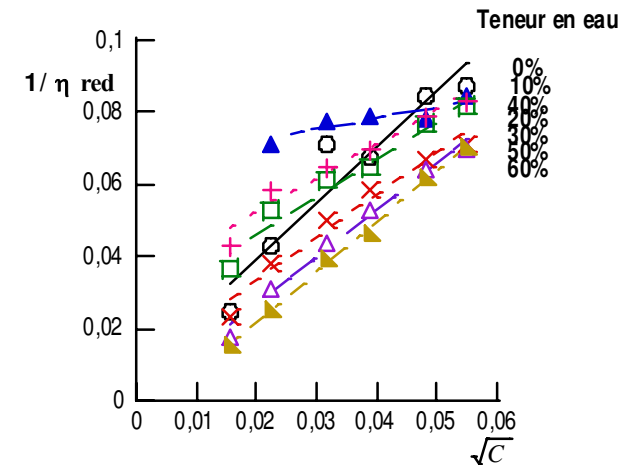


Tableau III-3, suite 6. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyPMAAC12 n°1 dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-18a à III-20a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-18b à III-20b

Figure III-18a: MeOH/eau

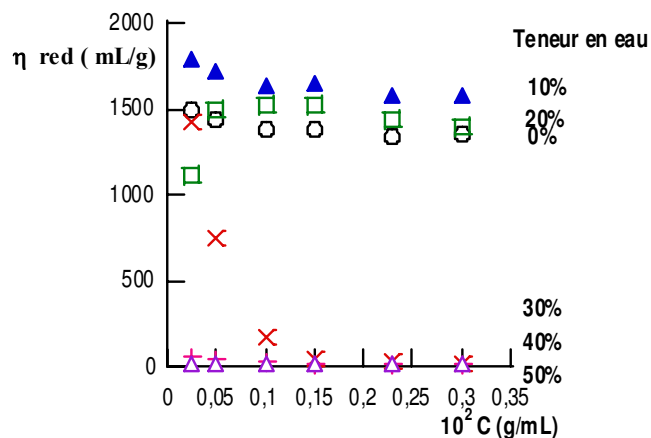


Figure III-19a: EtOH/eau

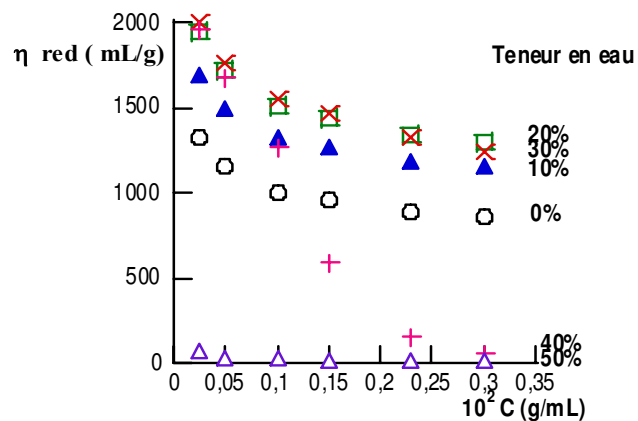


Figure III-20a: 1-PrOH/eau

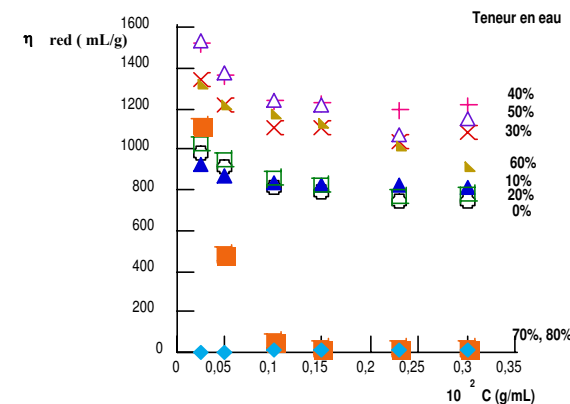


Figure III-18b: MeOH/eau, modèle de Fuoss

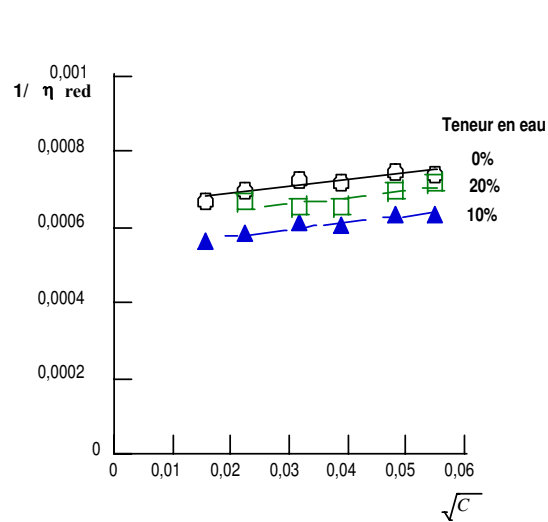


Figure III-19b: EtOH/eau, modèle de Fuoss

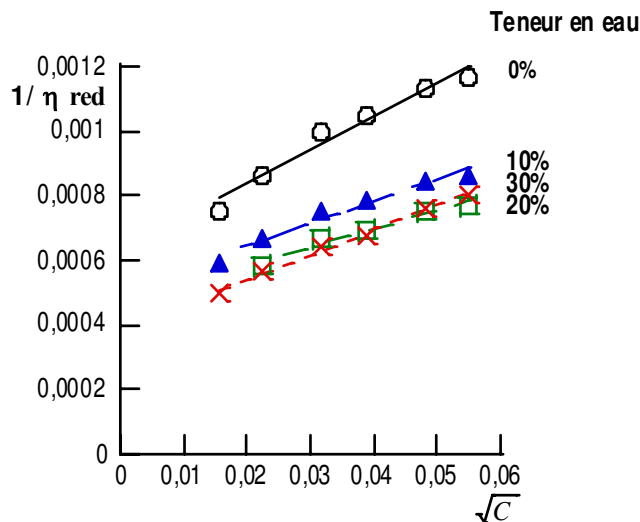
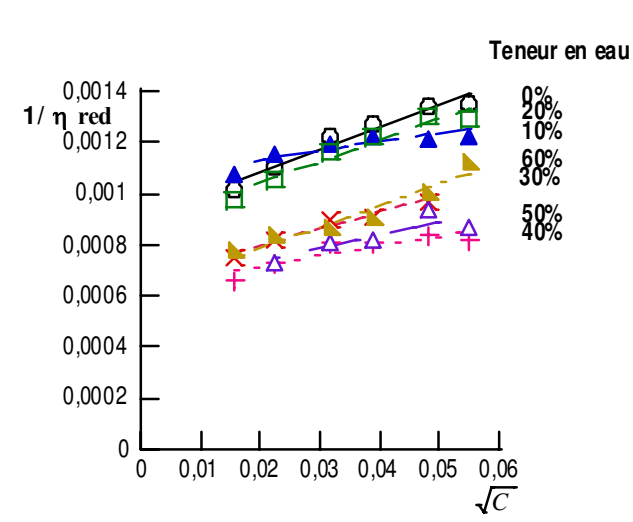


Figure III-20b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss



II-3. Effets de la structure sur la formation des repliements hydrophobes

Les nouveaux polymères amphiphiles cationiques proposés présentent les caractéristiques attendues des polymères associatifs intramoléculaires (polysavons). Il est intéressant, maintenant, d'étudier l'évolution de ces propriétés avec la structure évolutive des polymères. Des différences de structure peuvent modifier la balance hydrophile/hydrophobe et l'aptitude à l'agrégation interne des chaînes hydrophobes latérales.

II-3.1. Effet de la taille de la chaîne alkyle latérale

Un premier élément de structure important est la taille, c'est à dire ici la longueur, de la chaîne hydrocarbonée latérale objet du phénomène d'agrégation. Les polymères amphiphiles cationiques sélectionnés pour étudier l'influence de ce facteur ont des masses molaires moyennes voisines, afin d'éviter de superposer un effet éventuel du degré de polymérisation qui sera examiné ultérieurement. La gamme de mesures disponibles la plus importante pour faire cette comparaison est celle de la famille polyEAA substituée respectivement par les chaînes en C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ qui ont été réalisées dans des mélanges hydro-alcooliques de méthanol, d'éthanol et de 1-propanol. Seul le polyEAAC16 (n°4) n'a été étudié que dans le 1-propanol car il n'est pas soluble dans les autres alcools étudiés. Les Figures III-2a à III-11a représentent les diagrammes ainsi obtenus.

L'effet de taille est analysé en comparant les valeurs de la teneur minimale en eau Δ du mélange de solvants nécessaire pour provoquer la chute brutale de la viscosité réduite η_{red} . Elles sont rassemblées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4. Variation de la teneur minimale en eau Δ dans la série polyEAACn en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et de la nature de l'alcool utilisée comme solvant de départ.

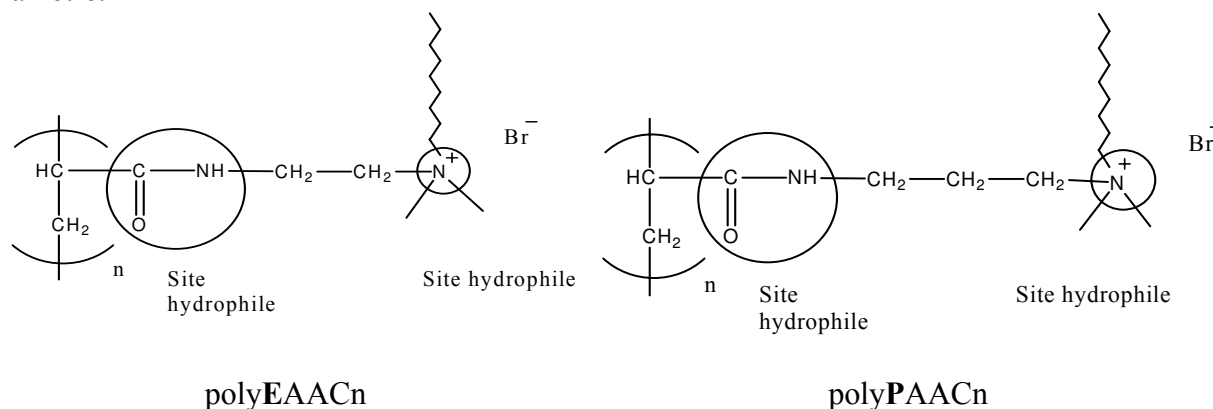
Polymère amphiphile IV	MeOH	EtOH	1-PrOH
	$\Delta\%$ ^{a)}	$\Delta\%$ ^{a)}	$\Delta\%$ ^{a)}
polyEAAC10	40	50	
polyEAAC12	30	50	80
polyEAAC14	20	30	70
polyEAAC16 (n°4)	non soluble	non soluble	40

^{a)}Teneur minimale en eau (% v/v) des solutions de polymères amphiphiles dans les mélanges alcool/eau pour provoquer la chute brutale de la viscosité réduite

L'effet de taille est très net et la facilité de formation de micro-domaines par repliement interne des macromolécules est sans surprise liée au degré d'hydrophobie de l'unité de répétition des polymères, car l'origine du phénomène est l'effet hydrophobe. C'est particulièrement accentué lorsque l'on compare le polyEAAC16 (n°4) aux deux autres polymères (polyEAAC14 et polyEAAC12) dans le 1-PrOH. L'effet hydrophobe peut être contrebalancé par l'effet de solvation par l'alcool notamment la composante s'exerçant sur les chaînes alkyles. Les valeurs $\Delta\%$ montrent bien cet antagonisme particulièrement visible dans le cas du 1-PrOH qui provoque un « retard » important de la chute de la viscosité car cet alcool solvate mieux les chaînes alkyles que les deux autres. Néanmoins lorsque la concentration en eau est suffisante, l'effet de solvation de l'alcool disparaît devant l'effet hydrophobe d'autant mieux que la chaîne alkyle latérale est plus longue.

II-3.2. Effet de la taille du segment espaceur

Les nouveaux polymères amphiphiles **IV** sont construits avec deux sites polaires hydrophiles, la fonction amide secondaire et l'ion ammonium quaternaire, séparés par un court segment hydrocarboné à deux ou trois groupes méthylènes, selon la famille étudiée. Ce segment espaceur modifie la balance hydrophile/hydrophobe et "peut être" également les aspects stériques de formation des micro ou nano-domaines. Il était donc intéressant d'examiner l'impact réel de ce paramètre.



La comparaison du comportement viscosimétrique a été faite sur deux polymères, le polyEAAC12 et le polyPAAC12(n°2), qui ont la même longueur de chaîne alkyle latérale et des masses molaires moyennes voisines. A l'analyse des diagrammes obtenus pour les mélanges d'eau et de chacun des trois alcools (Figures III-5a à III-7a et de III-12a à III-14a), on constate que la taille du segment séparant les deux azotes de l'unité amphiphile ne paraît pas avoir une influence très visible. On ne décèle pas de différence notable mis à part une teneur minimale en eau Δ légèrement plus faible dans le cas du segment à deux groupes méthylènes dans les mélanges eau/1-propanol.

II-3.3. Effet d'un groupe méthyle sur l'enchaînement principal

Ce groupement en dérivation du squelette carboné polymère provient de la polymérisation de la fonction méthacrylique dans la famille **PMAA**. Son influence a été analysée en comparant le comportement viscosimétrique de deux polymères de masse molaire moyenne comparable, le polyPAAC12 (n°2) et le polyPMAAC12 (n°1), dans les trois mélanges alcool/eau. Les diagrammes d'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère amphiphile sont donnés dans les Figures III-12a à III-14a et Figures III-18a à III-20a, ainsi que leur représentation par le modèle de Fuoss, Figures III-12b à III-14b et Figures III-18b à III-20b. Il apparaît immédiatement que ces polymères, qui ont une viscosité intrinsèque identique dans le chloroforme ($[\eta] \approx 100$ mL/g), présentent dans les trois alcools et leurs différents mélanges avec l'eau des viscosités réduites très différentes. Par exemple dans le méthanol pur, on obtient :

$$\eta_{\text{red}} = 1347 \text{ mL/g pour le polyPMAAC12 (n°1) à } C = 0,003 \text{ g/mL}$$

$$\eta_{\text{red}} = 504 \text{ mL/g pour le polyPAAC12 (n°2) à } C = 0,003 \text{ g/mL}$$

soit 2,7 fois plus pour la présence du groupe méthyle supplémentaire. Comme le montre les représentations type Fuoss, cette différence s'atténue vers les très faibles concentrations en polymère. Aux autres concentrations, on devrait donc attribuer l'augmentation du volume hydrodynamique à des effets additifs de solvation dus au groupe méthyle latéral. En revanche ce dernier ne modifie apparemment pas la teneur minimale en eau Δ nécessaire pour faire chuter la viscosité réduite ou obtenir une conformation compacte.

En conclusion, on peut dire qu'un groupement méthyle en position α du premier site polaire a une influence importante sur la solvation des macromolécules mais, en revanche, n'a pas d'effet sur l'agrégation interne des chaînes alkyles de ces macromolécules.

II-4. Effet de la masse molaire moyenne sur la formation des repliements hydrophobes

En milieu aqueux, l'effet hydrophobe est donc à l'origine de l'agrégation interne des chaînes alkyles en peigne des nouveaux polymères amphiphiles ce qui provoque un repliement prononcé des macromolécules concernées. Un tel changement de conformation peut dépendre de la taille de la macromolécule c'est à dire de sa masse molaire moyenne. L'éventualité de cet effet a été testée en étudiant le comportement de deux échantillons d'un même polymère mais différant fortement par leur masse molaire moyenne calculée par relation type Mark-Houwink (cf. Chapitre II), le polyPAAC12 (n°2) (M_w : $2 \cdot 10^6$ Daltons) et le polyPAAC12 (n°3) (M_w : 33000 Daltons).

Dans les mélanges alcool / eau de composition variable, les deux polymères ont un comportement de polyélectrolyte qui suit en général le modèle de Fuoss (Tableau III-3 suite 4, Tableau III-3 suite 5). Dans le cas des solutions méthanoliques du polyPAAC12 (n°2) de masse molaire élevée (Fig. III-12a et III-12b), la viscosité réduite chute brutalement dès l'ajout de 30% (v/v) d'eau et une conformation absolument compacte avec disparition d'effet polyélectrolyte est obtenue à 40% d'eau.

En revanche pour le polyPAAC12 (n°3) de masse molaire faible (Fig. III-15a et III-15b), η_{red} diminue progressivement lorsque la teneur en eau augmente sans chute brutale même à 50% d'eau avec persistance du caractère polyélectrolyte. Il faut cependant souligner qu'à ce stade et si l'on ne se place pas aux fortes dilutions en polymère, la viscosité réduite est déjà très faible, voisine mais encore légèrement supérieure à celle mesurée dans le chloroforme ($[\eta]$: 4mL/g). C'est un point important car dans le cas du polymère de haute masse mais aussi pour les autres polymères de masse molaire moyenne élevée examinés dans ce travail, l'abaissement de viscosité, réduite ou intrinsèque, par rapport à celle mesurée dans le chloroforme est énorme (ici $[\eta]$ CHCl₃: 100mL/g).

On note encore que le modèle de Fuoss décrit le comportement polyélectrolyte pour le polyPAAC12 (n°3) de faible masse pour une teneur élevée en eau mais qu'il n'est plus applicable sur le polyPAAC12 (n°2) de haute masse à partir de 30% en eau.

Dans le cas des mélanges éthanol / eau, l'évolution de η_{red} pour les deux polymères est très parallèle à la précédente, les deux polymères atteignent leur état de « polysavon » pour à peu près la même teneur en eau du solvant mais avec la même constatation que précédemment sur le niveau des viscosités atteintes. De même l'effet polyélectrolyte suit encore la relation de Fuoss dans toute la gamme des teneurs en eau pour le polymère de faible masse molaire.

Le comportement dans les mélanges 1-propanol / eau est assez inattendu à priori. Pour le polyPAAC12 (n°2) de haute masse molaire le diagramme $\eta_{red} = f(C)$ est maintenant classique, la viscosité réduite s'effondre (70% de teneur en eau) après être passé par un maximum vers 40% de teneur en eau, exemple de synergie de solvation. Dans le cas du polyPAAC12 (n°3) de faible masse molaire, les viscosités réduites en fonction de la teneur en eau du mélange ne varient pratiquement pas aux plus fortes concentrations en polymère ou alors augmentent avec la dilution et avec l'augmentation de la teneur en eau. Les plus fortes viscosités sont obtenus à 60% (dernière mesure) de teneur en eau et les plus faibles dans le 1-propanol pur mais restent supérieures à celles dans le chloroforme. Ces variations suivent très bien la loi de Fuoss-Strauss donnant des droites quasi parallèles dès l'introduction d'un peu d'eau dans le système.

Dans un premier temps, l'examen des résultats de l'étude de l'effet du degré de polymérisation sur les propriétés d'association intramoléculaire des polymères amphiphiles conduirait à la conclusion de la disparition de ces propriétés lorsque ces polymères ont des masses faibles. Auparavant d'autres investigations sont nécessaires pour confirmer l'existence de micro ou nano domaines et caractériser leurs propriétés.

III- Étude par spectroscopie de fluorescence

La formation de micro ou nano-domaines hydrophobes regroupant des chaînes alkyles pendantes d'une même macromolécule est fortement suggérée par le comportement viscosimétrique en présence d'eau des nouveaux polymères amphiphiles cationiques. Pour étayer cette hypothèse et analyser leurs propriétés, la spectroscopie de fluorescence utilisant des sondes introduites dans les solutions aqueuses pouvant être absorbées dans les zones très peu polaires ainsi formées, est un outil particulièrement puissant.

En effet les techniques photophysiques utilisant des sondes fluorescentes ont été très utilisées pour obtenir des informations permettant de mieux élucider la structure de nombreux systèmes micellaires. Elles permettent une meilleure compréhension de la formation, la structure et la mobilité de ces organisations moléculaires. Il est ainsi possible d'accéder à des données aussi diverses que la polarité et la cohésion du micro-environnement ainsi créé dans ces systèmes, d'obtenir la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) ou encore d'étudier la dynamique d'association micellaire. Par la suite ces méthodes ont été naturellement appliquées à l'étude des systèmes beaucoup plus complexes que constituent les polymères amphiphiles en solution.

III-1. Principes de base

III-1.1. Utilisation de sondes de fluorescence

Ces sondes sont introduites dans les systèmes étudiés soit par simple solubilisation, soit en les fixant de façon covalente à un endroit spécifique du système étudié. L'utilisation de sondes liées est en fait assez peu pratiquée car elle nécessite pour chaque étude la mise en œuvre et la caractérisation de nouveaux polymères [6]. Par ailleurs, elle se heurte à la question récurrente de savoir si l'introduction de groupements fluorescents au sein des macromolécules est susceptible de modifier le comportement de ces systèmes. En revanche, l'introduction d'une sonde par solubilisation apparaît comme une technique facile à mettre en œuvre ; les principales caractéristiques de cette voie seront décrites dans le prochain paragraphe car elle a permis de compléter efficacement l'analyse des nouveaux polymères cationiques amphiphiles objets de ce travail.

Une fois introduite dans la solution, la sonde est excitée par la lumière. Si l'excitation a lieu de façon continue (valeurs moyennes dans le temps), on obtient un spectre d'émission de fluorescence susceptible d'être relié au degré de rigidité ou au caractère polaire du milieu environnant la sonde. Si l'excitation a lieu de façon discontinue, "pulsée", elle permet dans ce cas d'évaluer le degré de mobilité des espèces réactives dans le cadre d'études sur la dynamique des micelles ou micro-domaines formés. Le diagramme de Jablonski (Figure III-21) illustre les processus impliqués dans le phénomène de fluorescence :

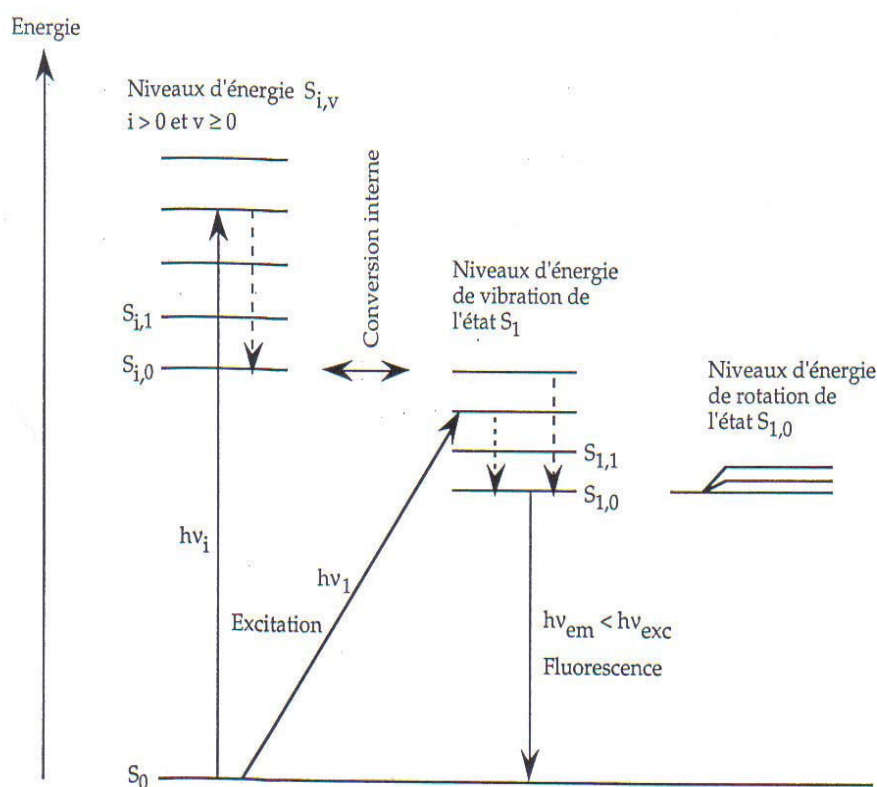


Figure III-21. Diagramme de Jablonski simplifié

Comme le montre le diagramme, la fluorescence d'une sonde correspond à l'émission de lumière lorsque les molécules passent de leur état singlet excité $S_{1,0}$ vers leur état fondamental S_0 . Concrètement, en fluorescence statique, ce phénomène a lieu lorsque les molécules sont maintenues sous excitation à une certaine longueur d'onde λ_{exc} dépendant de la nature des sondes. Cette longueur d'onde est déterminée d'après le spectre d'absorption UV-visible, et correspond à une longueur d'onde pour laquelle l'intensité d'absorbance est maximale ou proche de son maximum. En effet soumises à la longueur d'onde λ_{exc} les molécules absorbent des photons d'énergie $h\nu_{exc}$ (ou hc/λ_{exc}), et passent de leur état fondamental S_0 à un état excité $S_{i,v}$. Par des processus dissipatifs non radiatifs, l'énergie des molécules diminue jusqu'à atteindre celle de leur état singlet excité $S_{1,0}$. A ce stade, les molécules peuvent revenir à leur état fondamental en libérant des photons d'énergie $h\nu_{em}$ (ou hc/λ_{em}) inférieure à celle des photons absorbés au cours de l'excitation. La différence d'énergie ($h\nu_{exc} - h\nu_{em}$) représente un paramètre qui est fondamental dans le choix des filtres de récupération de la fluorescence émise.

Les sondes utilisées en pratique sont choisies parce que leur fluorescence est très sensible à la polarité de leur environnement immédiat. De plus dans un certain nombre de cas la variation de leur émission a pu être corrélée à une échelle de polarité locale comme celle de Dimroth et Reichardt qui utilise le paramètre de polarité de solvant $E_T(30)$ [7]. Dans ce cas l'abaissement de polarité subi par la sonde en s'intégrant aux nano-domaines permet de suivre leur formation et donc de confirmer la présence d'un environnement devenu plus hydrophobe. Cette approche a fait largement ses preuves dans l'étude des systèmes micellaires et permet par exemple de déterminer les CMC.

III-1.2. Sondes de polarité utilisées en spectroscopie de fluorescence

A- Le pyrène

La sonde de fluorescence la plus utilisée en mode statique est le pyrène (Figure III-22)

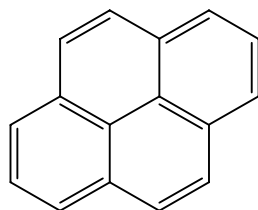


Figure III-22. Molécule de pyrène

Cette molécule présente des caractéristiques presque idéales pour l'étude des systèmes amphiphiles :

- Une faible solubilité dans l'eau ($4 \text{ à } 6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$)
- une longue durée de vie de fluorescence (400 ns)
- une bonne sensibilité à la polarité du micro-environnement
- non polaire, elle a beaucoup d'affinité pour les environnements hydrophobes

Le pyrène a été très utilisé pour l'étude des phénomènes d'agrégation des tensioactifs moléculaires et pour détecter les domaines hydrophobes formés par les polymères amphiphiles en solution aqueuse [8-11].

Le spectre d'émission de fluorescence du pyrène présente 5 raies (bandes de transitions électroniques) situées entre 370 et 400 nm (Figure III-23). Les intensités de ces bandes évoluent avec la polarité du micro-environnement, et il a été montré que le rapport (I_1/I_3) (I_1 représente l'intensité de la première bande à $\lambda = 372 \text{ nm}$ et I_3 celle de la troisième bande à $\lambda = 383 \text{ nm}$) était un indicateur du changement de polarité. (I_1/I_3) est de l'ordre de 1,9 dans l'eau et de 0,6 dans les solvants non polaires non aromatiques et de 1,2 dans l'éthanol [9, 12].

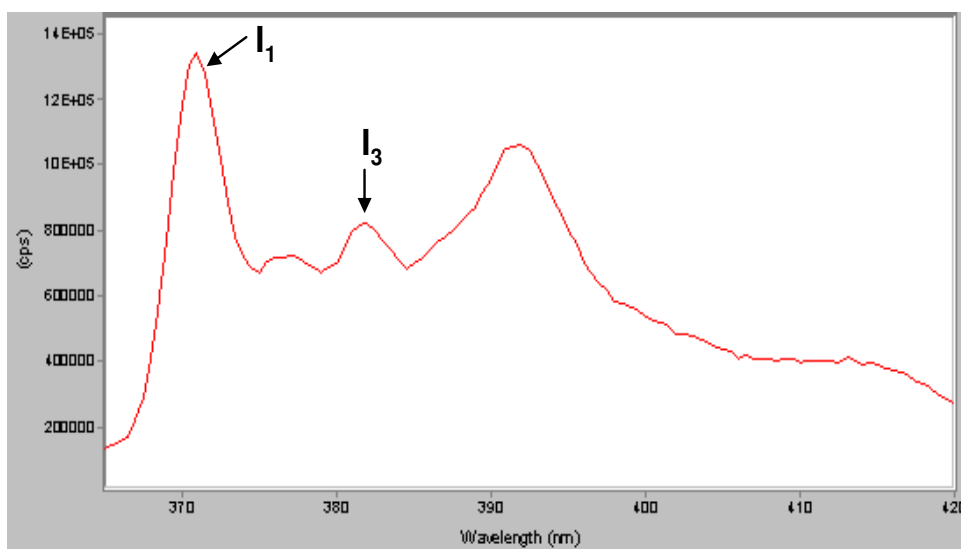


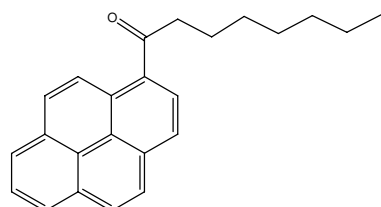
Figure III-23. Spectre d'émission de fluorescence du pyrène à 30°C

[Pyrène] = $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ dans un mélange eau/éthanol (97/3 : v/v) ; $\lambda_{exc} = 339 \text{ nm}$

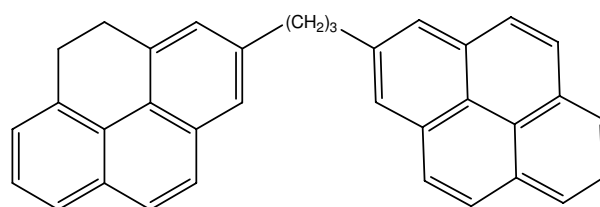
Néanmoins, il est connu que les sels de pyridinium inhibent l'émission de fluorescence du pyrène [13, 14]. Ce phénomène se manifeste par l'absence de variation du rapport des intensités I_1/I_3 en fonction de la concentration en polymère ou en modèle amphiphile. Par ailleurs, le pyrène est une sonde capable, lorsqu'elle est à l'état excité singulet, de réagir avec une autre sonde identique mais

à l'état fondamental pour former un excimère. Cette propriété du pyrène est exploitée dans la technique de fluorescence en excitation pulsée en étudiant le déclin de fluorescence du pyrène en présence d'un inhibiteur de fluorescence ou quencheur (dans ce cas les excimères formés par le pyrène) [8].

D'autres sondes ayant des structures moléculaires proches du pyrène peuvent être utilisées en spectroscopie de fluorescence [8, 15] comme :

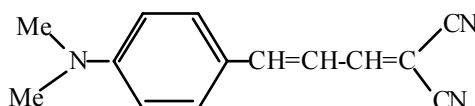


1-octanopyrène



1,3-bis(1-pyrényl)propane

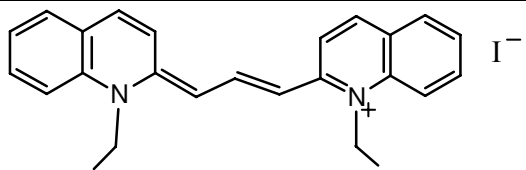
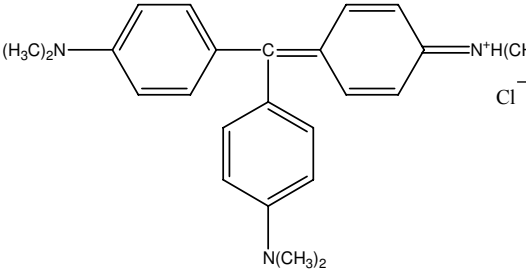
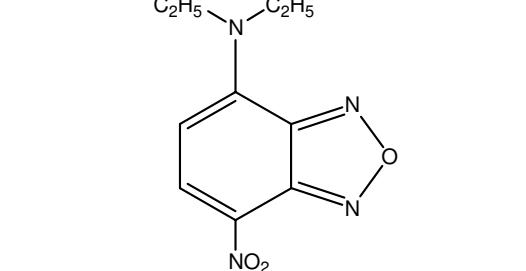
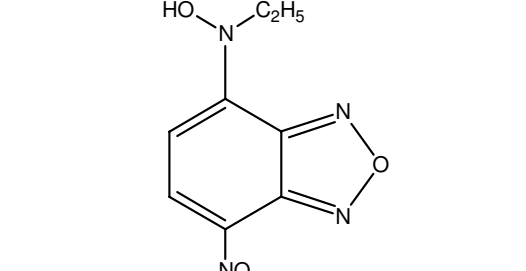
B- Le (4-diméthylamino)cinnamylidènemalononitrile ou DMAC, rotor moléculaire



Les rotors moléculaires sont des sondes de fluorescence pour lesquelles le processus de relaxation (qui aboutit à la désexcitation de la molécule) peut suivre deux voies : une voie radiative avec émission de fluorescence et une voie non radiative. Les processus non radiatifs sont principalement dus aux mouvements rotatoires internes de ces molécules. En effet, ces sondes sont des systèmes π -conjugués dont la délocalisation électronique est fortement accentuée par la présence d'un groupe à chacune de leurs extrémités : l'un des groupes est électrodonneur et l'autre électroattracteur. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, un transfert de charge électronique partiel (ICT : Intramolecular Charge Transfer) se produit. Ce transfert est généralement suivi d'une rotation de la molécule formant un état où le transfert de charge électronique est complet (TICT : Twisted Intramolecular Charge Transfer). Dans le cas des dérivés benzylidène ou cinnamylidène, l'état TICT n'est pas fluorescent. Des exemples de rotors moléculaires sont représentés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Exemples de rotors moléculaires fluorescents

Structure chimique	Nomenclature
	4-(N, N-diméthylamino) benzoate d'éthyle (rotor de type benzène)
	1,1-dicyano-2-(p- diméthylamino phényl)-1-éthylène ou (4-diméthylamino)benzylidènemalononitrile (rotor de type benzylidène)
	1,1-dicyano-4-(p-diméthylaminophényl)-1,3 butadiène ou (4-diméthylamino)cinnamylidènemalononitrile (rotor de type cinnamylidène)

	<p>Iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-carbocyanine (rotor de type cyanine)</p>
	<p>Cristal violet (rotor de type triphénylméthane)</p>
	<p>4-(N,N-diéthylamino)-7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazole</p>
	<p>4-(N,N'-éthylhydroxylamino)-7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazole</p>

Le DMAC est un rotor de type cinnamylidène qui a été déjà utilisé pour l'étude de polymères amphiphiles [9, 16]. Dans un système susceptible de donner des organisations hydrophobes, le DMAC constitue un indicateur de la polarité et de la "viscosité" du micro-environnement de la sonde. En effet ces deux paramètres influencent la fluorescence de cette sonde :

- L'augmentation de la viscosité locale autour de la sonde limite la libre rotation de la molécule. Il y a alors diminution des processus non radiatifs (population plus faible dans l'état TICT) en faveur du phénomène de fluorescence si bien que le rendement quantique de fluorescence (ϕ_f/ϕ_o), mesuré par l'aire du spectre d'émission, augmente.
- Dans un environnement moins polaire que l'eau par exemple, les processus non radiatifs du rotor (état TICT) sont défavorisés d'où, là encore, une augmentation du rendement quantique de fluorescence. En plus, lorsque la polarité du milieu diminue, il se produit une déstabilisation de l'état ICT, si bien que ses niveaux d'énergie sont plus élevés. La longueur d'onde (λ_{max}) du maximum d'absorption du spectre subit alors une diminution parallèlement à la réduction de la polarité.

Contrairement au pyrène, le DMAC est une sonde polaire, même si cette polarité est moyenne. Dans les phases organisées aqueuses à caractère hydrophobe cette sonde se localisera à des endroits différents de ceux du pyrène, plus proches de la "couronne" que du "cœur".

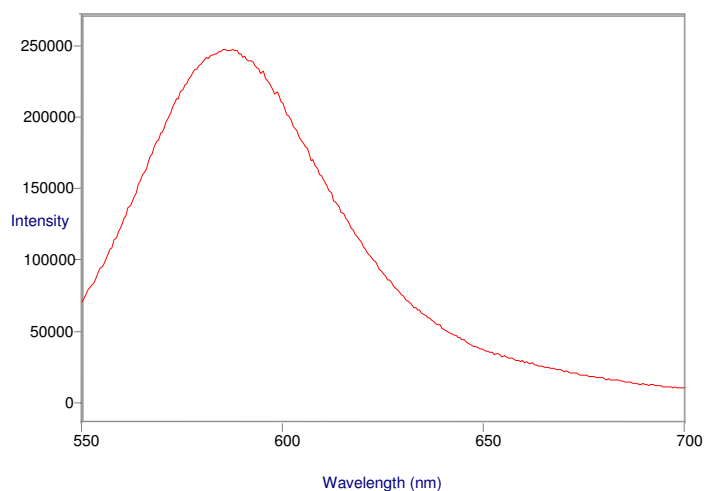


Figure III-24. Spectre d'émission de fluorescence du DMAC à 30°C
 $[DMAC] = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ dans un mélange eau/éthanol (97/3 : v/v) ; $\lambda_{exc} = 493 \text{ nm}$

III-1.3. Influence du micro-environnement sur la fluorescence du pyrène et du DMAC

A- Cas du pyrène

Des études antérieures [9, 12] ont examiné l'influence des solvants sur les propriétés de fluorescence de cette sonde. Ils ont mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la valeur du rapport I_1/I_3 du pyrène et la polarité du solvant dans lequel il est introduit. La polarité du solvant est définie par le paramètre de polarité de solvant $E_T(30)$ de Dimroth et Reichardt [7], le plus utilisé pour exprimer le concept de polarité locale d'un environnement donné. La corrélation s'exprime par deux droites quasi parallèles (Figure III-25) l'une correspondant aux solvants aprotiques (1), l'autre aux solvants protiques (2).

$$(1) : I_1/I_3 = 0,065 E_T(30) - 1,145$$

$$(2) : I_1/I_3 = 0,052 E_T(30) - 1,50$$

Équation III-6
 Équation III-7

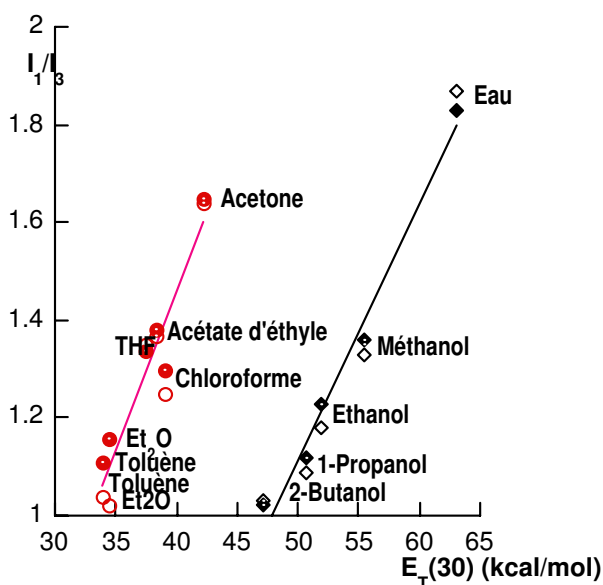


Figure III-25. Variation du rapport d'intensité (I_1/I_3) du pyrène à 30°C avec le paramètre $E_T(30)$ du solvant. (1) : solvant aprotique, ● [9] ○ [12] (2) : solvant protique ◆ [9] ◇ [12]

Les paramètres $E_T(30)$ et l'échelle de polarité correspondante ont été définis à partir des effets de solvant sur l'absorption en spectroscopie UV-visible d'une molécule colorée particulière faisant partie de la famille des bétaïne N-phénolate de pyridinium. Dans le spectre d'adsorption UV-Visible, ce type de molécules présente une bande d'absorption de transfert de charge intramoléculaire qui est très sensible au changement de solvant, donc au micro-environnement en terme de polarité. Dimroth et Reichardt ont mesuré pour au moins 270 solvants, la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de cette bande et qui est reliée à la valeur de l'énergie notée $E_T(30)$, associée à cette transition et correspondant à l'équation (III-8) :

$$E_T(30) = \frac{hcN}{\lambda} \quad \text{Équation III-8}$$

Avec :

h : Constante de Planck $6,6262 \cdot 10^{-34}$ J s

c : Vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m s⁻¹)

N : Nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹)

λ : Longueur d'onde au maximum d'absorption.

Il a été montré que le paramètre $E_T(30)$ correspondait en fait à l'énergie de solvatation de la bétaïne dans le solvant considéré, conséquence des interactions au niveau moléculaire entre solvant et soluté. Dans la mesure où il a pu être déterminé pour un très grand nombre de solvants, ce paramètre est souvent utilisé comme référence pour exprimer, au niveau local, l'effet de la polarité d'un solvant. On note que plus la valeur de $E_T(30)$ est élevée, plus le solvant est polaire.

B- Cas du rotor DMAC

De même que le pyrène le rotor moléculaire DMAC peut être utilisé pour déterminer la polarité d'un microenvironnement par l'intermédiaire cette fois de la longueur d'onde λ_{max} au maximum d'émission de fluorescence. C'est le résultat d'une étude précédente du LCPM et du DCPR (UMR CNRS-INPL 7630) qui montre l'existence d'une corrélation linéaire $\lambda_{max}/E_T(30)$ pour un grand nombre de solvants [9]. Cette corrélation est représentée par deux droites établies à 30°C et représentée sur la figure III-26. Une de ces droites (1) représente les solvants aprotiques tandis que la seconde (2) correspond aux solvants protiques.

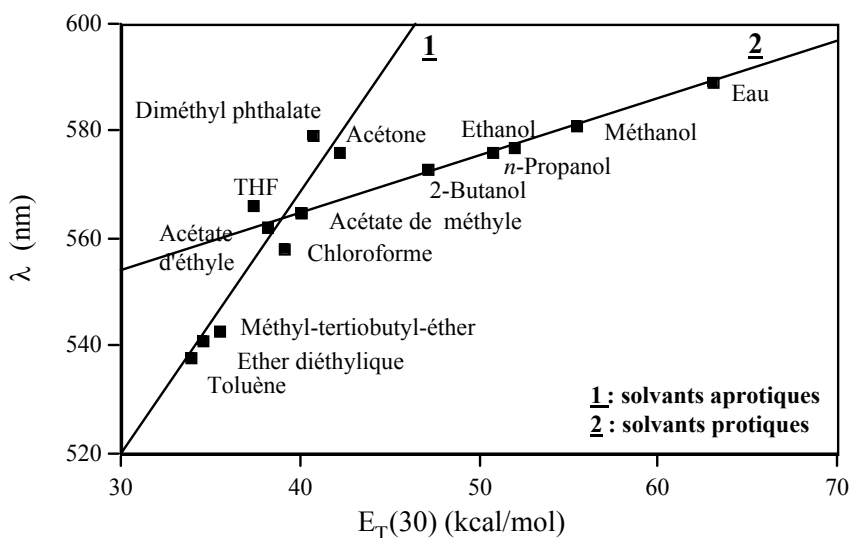


Figure III-26. Évolution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du DMAC à 30°C en fonction du paramètre $E_T(30)$ du solvant ($\lambda_{exc}=490nm$). (1) : solvants aprotiques, (2) : solvants protiques [9]

Les deux droites ont des pentes très différentes et sont définies par les équations suivantes :

$$\text{(1)} : \lambda = 4,88 E_T(30) + 373,4 \quad \text{Équation III-9}$$

$$\text{(2)} : \lambda = 1,06 E_T(30) + 522,4 \quad (R = 0,999) \quad \text{Équation III-10}$$

Le rendement quantique de fluorescence ϕ du DMAC est sensible à la cohésion du micro-environnement de la sonde. En effet, une augmentation de la compacité du micro-environnement gêne les mouvements de rotation de la molécule, et conduit à une diminution des processus de relaxation non-radiatifs, d'où une hausse du rendement quantique de fluorescence, qui devient le principal processus accessible pour la relaxation de la molécule.

Le rendement quantique ϕ est défini par:

$$\Phi = \text{Nombre de photons émis lors la fluorescence} / \text{Nombre de photons absorbés et par conséquent}$$

$$I = \Phi \cdot I_a \quad \text{Équation III-11}$$

Avec :

I : Intensité d'émission de fluorescence

Φ : Rendement quantique

I_a : Intensité d'absorption à la longueur d'onde d'excitation

Les déterminations absolues de ces grandeurs sont très difficiles à réaliser, mais pour des systèmes utilisant la même sonde dans les mêmes conditions, il est très commode d'utiliser des valeurs relatives. C'est ainsi que le rapport ϕ/ϕ_0 , rendement quantique relatif ou normé, peut être suivi en fonction de la concentration en système amphiphile :

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{I}{I_0} \frac{I_{a0}}{I_a} \quad \text{Équation III-12}$$

Les indices "0" correspondent au DMAC sans la présence d'amphiphile et dans les mêmes conditions opératoires de solvant et de température.

III-2. Etude des nouveaux polymères amphiphiles cationiques par fluorescence du pyrène et du rotor moléculaire DMAC

III-2.1. Présentation des résultats

L'étude viscosimétrique de solutions aqueuses des nouveaux polymères amphiphiles exposée dans la partie II de ce chapitre, a conclu à un comportement de polysavons de ces nouvelles structures et donc à l'existence de micro ou nano-domaines hydrophobes par repliement des macromolécules. Les possibilités des sondes de fluorescence décrites précédemment ont alors été utilisées pour confirmer ces premières observations et pour mieux caractériser ces agrégats hydrophobes en termes de polarité, de cohésion et surtout pour étudier la variation de leurs propriétés en fonction de la structure très évolutive des polymères étudiés.

Les mesures ont été effectuées sur des solutions aqueuses contenant une faible quantité d'éthanol (3% en volume). En effet les nouveaux polymères sont des solides qui sont peu solubles dans l'eau; il est très difficile de les dissoudre directement d'autant plus que le repliement très compact des macromolécules au contact de l'eau ne favorise pas la mise en solution. Aussi les échantillons sont d'abord dissous dans la faible quantité d'alcool prévu puis dispersés dans l'eau de manière à arriver à la concentration nécessaire pour faire les mesures. Celles-ci sont effectuées à $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$, température identique à celle de l'étude viscosimétrique. Les autres conditions sont répertoriées dans la partie expérimentale (Chapitre V).

On examine alors l'influence de la solution aqueuse de chaque polymère amphiphile étudié sur l'émission de fluorescence du pyrène et du rotor moléculaire. Cela se traduit par l'enregistrement, en fonction de la concentration en polymère, de la courbe de variation du rapport I_1/I_3 dans le cas du pyrène (Figures à indice a) ; et pour le rotor DMAC de la valeur de la longueur

d'onde au maximum d'émission (Figures à indice b) et de la variation du rendement quantique relatif (Figures à indice c).

Les tableaux suivants rassemblent, par familles, les résultats obtenus, Tableau III-6 famille EAA (Figures III-27 à III-30), Tableau III-7 famille PAA (Figures III-31 à III-34) et Tableau III-8 famille PMAA (Figures III-35).

Tableau III-6. Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des polyEAACn, (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]= $3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, [DMAC]= $3,3 \cdot 10^{-6}$ mol/L, Température=30°C)

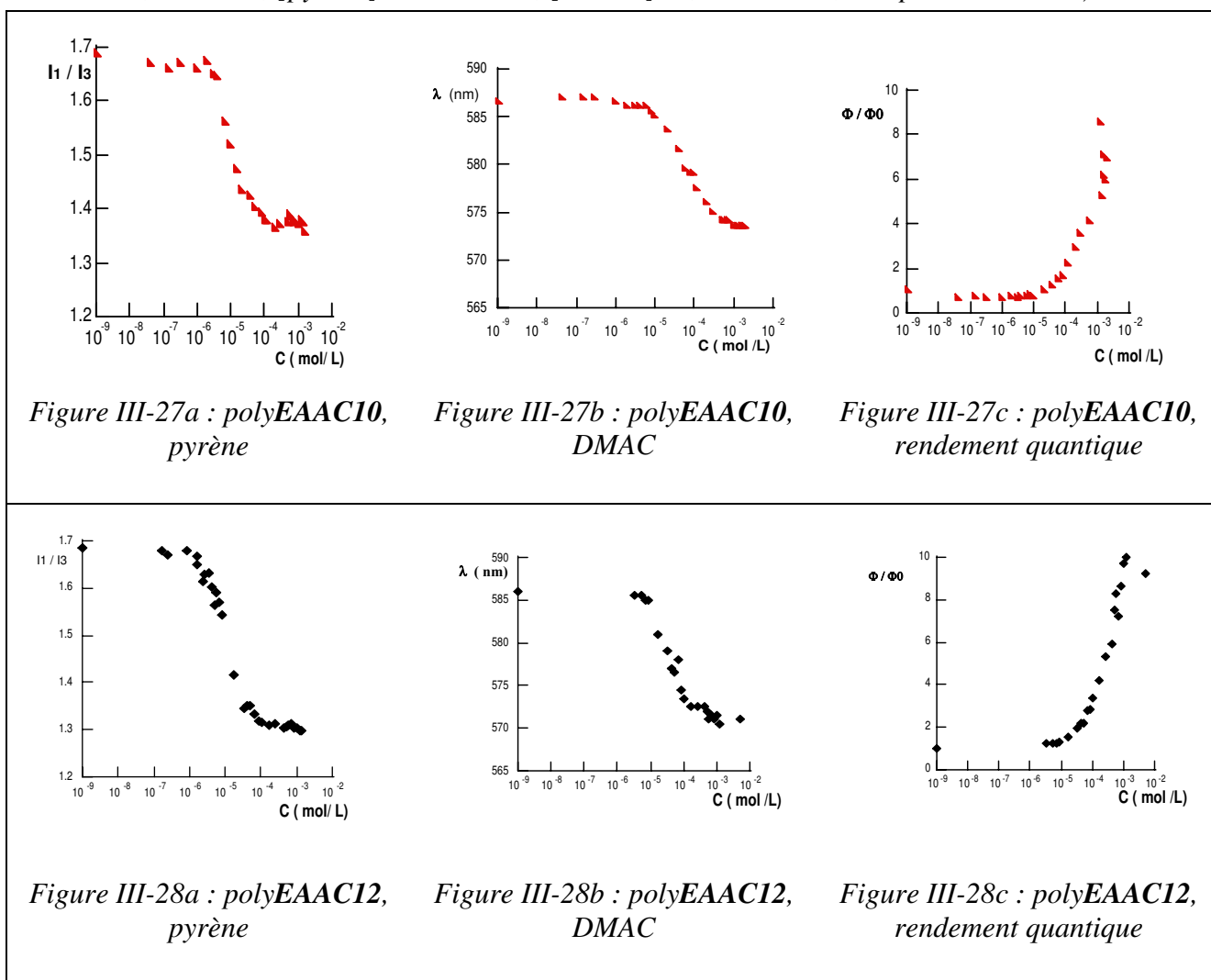


Tableau III-6 (suite). Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des polyEAACn, (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]= 3.10^{-7} mol/L, [DMAC]= $3,3.10^{-6}$ mol/L, Température= 30°C)

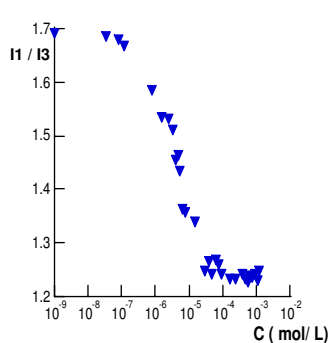


Figure III-29a : polyEAAC14, pyrène

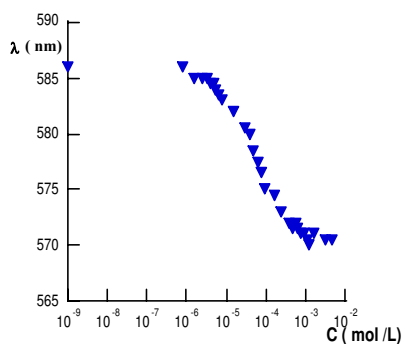


Figure III-29b : polyEAAC14, DMAC

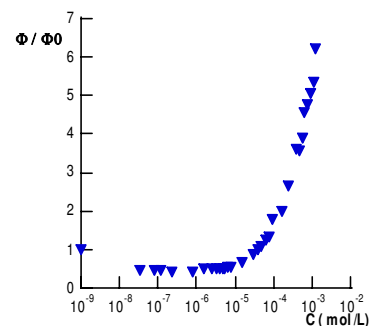


Figure III-29c : polyEAAC14, rendement quantique

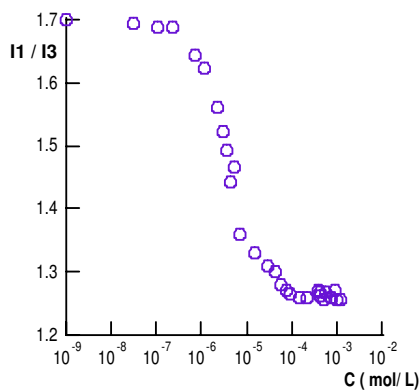


Figure III-30a : polyEAAC16($n^{\circ}4$), pyrène

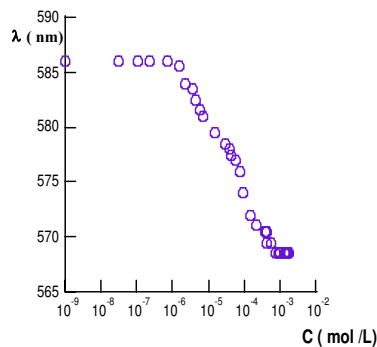


Figure III-30b : polyEAAC16 ($n^{\circ}4$), DMAC

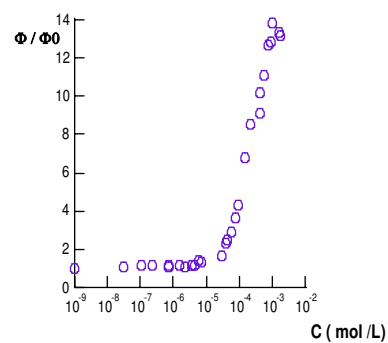


Figure III-30c : polyEAAC16 ($n^{\circ}4$), rendement quantique

Tableau III-7. Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des polyPAACn (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]= 3.10^{-7} mol/L, [DMAC]= $3,3.10^{-6}$ mol/L, Température= 30°C)

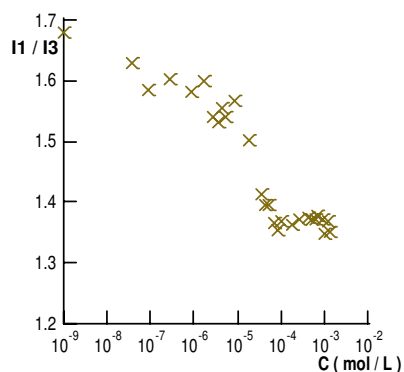


Figure III-31a : polyPAAC10, pyrène

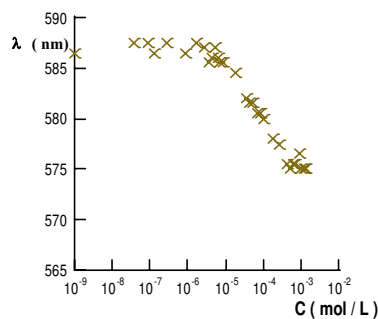


Figure III-31b : polyPAAC10, DMAC

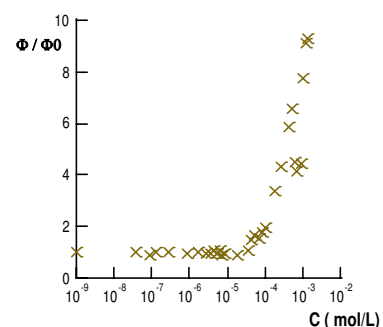


Figure III-31c : polyPAAC10, rendement quantique

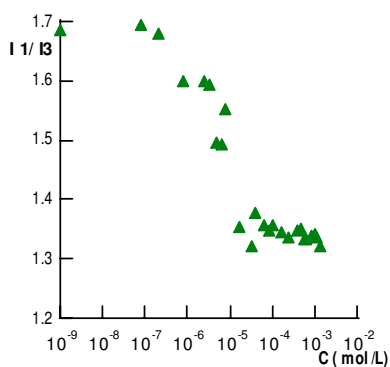


Figure III-32a : polyPAAC12 ($n^{\circ}2$), pyrène

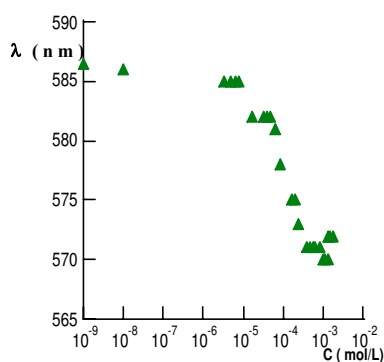


Figure III-32b : polyPAAC12 ($n^{\circ}2$), DMAC

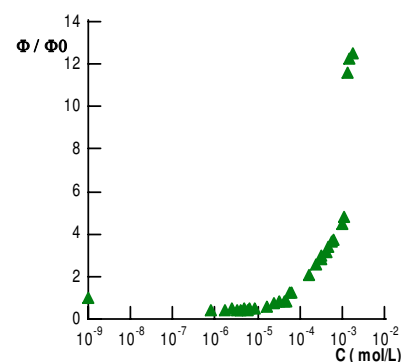


Figure III-32c : polyPAAC12 ($n^{\circ}2$), rendement quantique

Tableau III-7 (suite). Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des polyPAACn (solvant : eau/éthanol, 97/3 v/v, [pyrène]= $3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, [DMAC]= $3,3 \cdot 10^{-6}$ mol/L, Température=30°C)

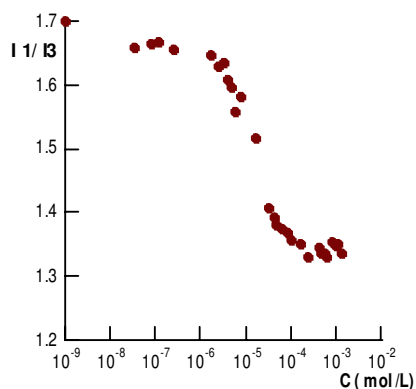


Figure III-33a :
polyPAAC12($n^{\circ}3$), pyrène

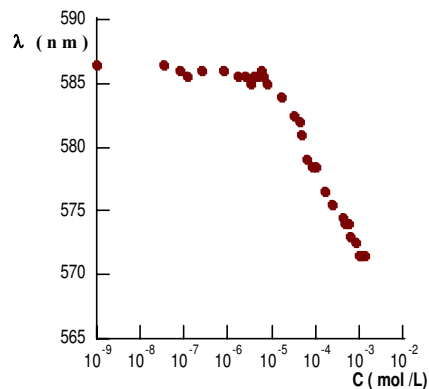


Figure III-33b :
polyPAAC12($n^{\circ}3$), DMAC

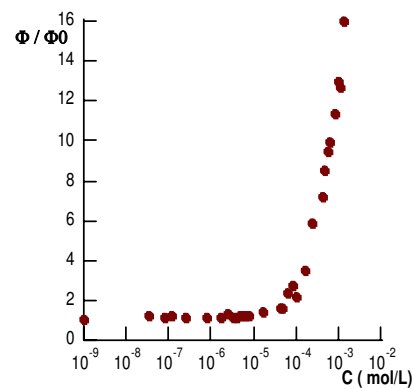


Figure III-33c :
polyPAAC12($n^{\circ}3$),
rendement quantique

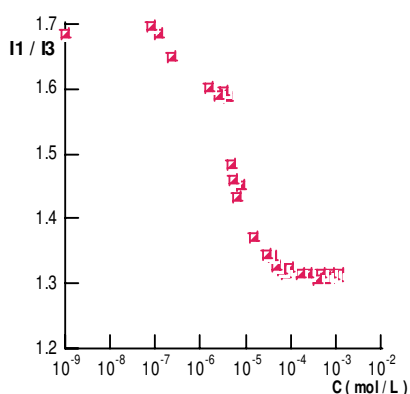


Figure III-34a :
polyPAAC14 ($n^{\circ}1$), pyrène

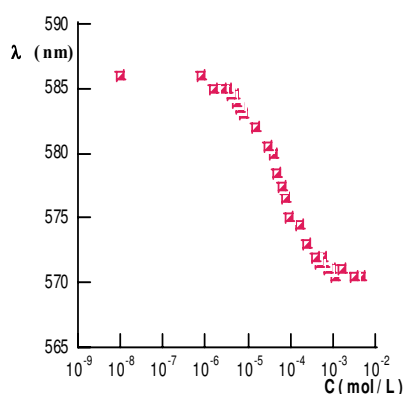


Figure III-34b :
polyPAAC14 ($n^{\circ}1$), DMAC

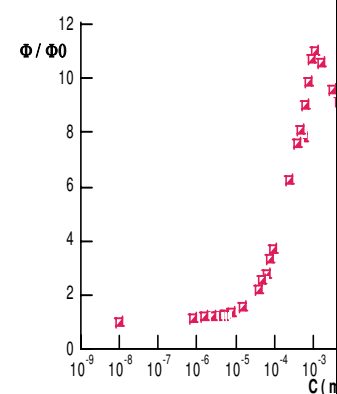
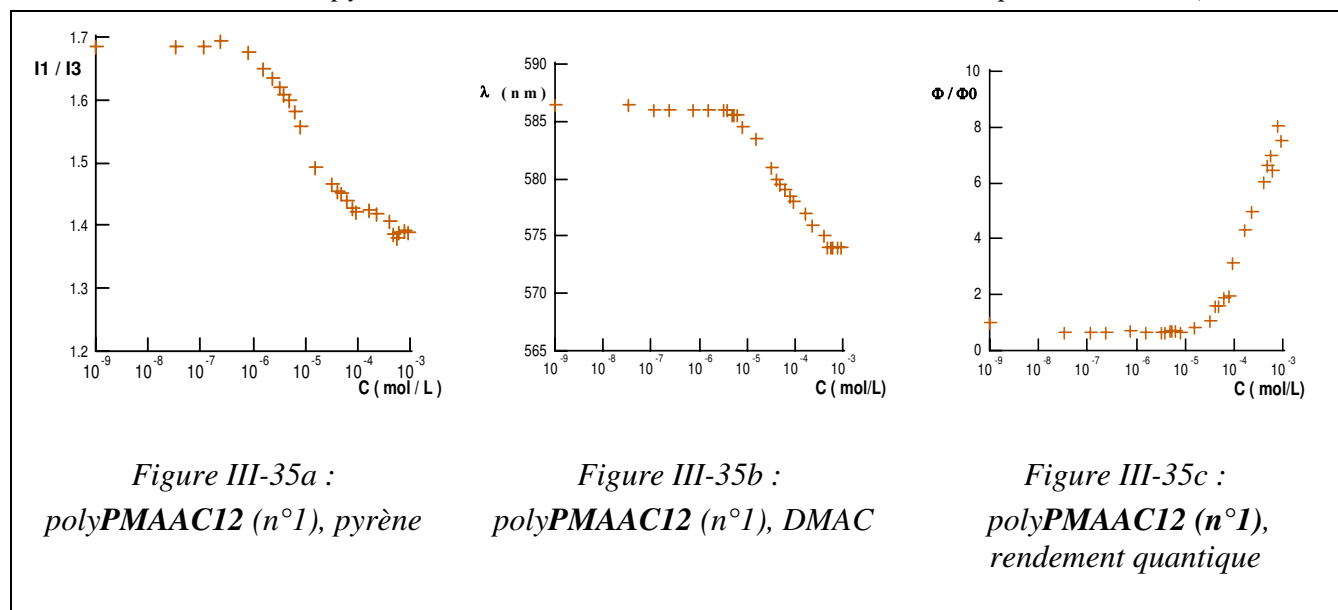


Figure III-34c :
polyPAAC14 ($n^{\circ}1$),
rendement quantique

Tableau III-8. Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des polyPMAACn (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]= $3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, [DMAC]= $3,3 \cdot 10^{-6}$ mol/L, Température=30°C)



III-2.2. Étude de la variation de polarité subie par la sonde de fluorescence

De l'examen des figures rassemblées dans les différents Tableaux, on remarque que dans tous les cas, le paramètre représentatif de l'émission de fluorescence (I_1/I_3 ou λ_{\max}) évolue avec la concentration en polymère selon une courbe d'allure sigmoïdale bornée par 2 paliers plus ou moins décalés l'un par rapport à l'autre en ordonnée et en abscisse. Les deux plateaux sont reliés par une troisième partie de courbe oblique très voisine d'un segment de droite et qui marque une transition. Ce type de diagramme est caractéristique de l'existence de phases hydrophobes peu polaires (ici des micro-domaines intramoléculaires) et du transfert de la sonde de fluorescence de l'eau à ces phases.

A- Cas du pyrène

Cette sonde non polaire est absorbée par la pseudophase hydrophobe constituée par les micro-domaines avec un coefficient de partage très élevé par rapport à la phase riche en eau et polaire. La diminution de la polarité de l'environnement de la sonde se traduit par l'abaissement du rapport I_1/I_3 des molécules de sonde introduites dans les nano-domaines. La valeur mesurée de ce rapport n'est que la moyenne pondérée de ses deux contributions dans la phase aqueuse pure et dans une pseudophase hydrophobe considérée comme pure. Au début, c'est à dire lorsque la concentration en polymère amphiphile est très faible ou même faible, celle en micro-domaines est encore plus faible car la première est exprimée en unité de répétition. Même si l'incorporation est quasi-totale du pyrène dans les micro-domaines, ces derniers sont encore trop peu nombreux pour faire apparaître une variation mesurable du rapport I_1/I_3 et la polarité détectée sur le premier palier est proche de celle de l'eau. Cependant cela dépend de la sensibilité de l'appareillage et conduit à la notion de seuil de détection qui n'a rien à voir avec l'existence d'une CMC.

Quand la concentration en polymère amphiphile augmente notablement, celle de la sonde dans les nano-domaines croît très vite provoquant une décroissance brutale du rapport I_1/I_3 ce qui reflète l'abaissement de la polarité subie par la sonde. A partir d'une certaine concentration en polymère, tout le pyrène est incorporé dans les micro-domaines et le rapport I_1/I_3 atteint une valeur palier finale correspondant à la polarité finale de l'environnement de la sonde.

B- Cas du DMAC

Le rotor moléculaire, molécule moyennement polaire, montre également l'existence des micro-domaines intramoléculaires. Par augmentation de la concentration en polymère amphiphile, λ_{\max} (la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence) diminue ce qui signifie que la sonde est localisée dans un environnement moins polaire résultant de l'exclusion d'une partie de l'eau par les micro-domaines. Pour chaque polymère, on observe en premier un palier sans variation visible de λ_{\max} indiquant que le nombre de micro-domaines formés est faible et ne peut être décelé par le rotor moléculaire. Lorsque la concentration en micro-domaines augmente, il y a diminution de λ_{\max} car une partie de plus en plus grande des molécules de sonde est absorbée dans la phase hydrophobe.

On atteint enfin un second palier correspondant à la saturation en sonde des micro-domaines. Le λ_{\max} observé indique alors la polarité finale du micro-environnement de la sonde.

C- Comparaison entre le pyrène et le DMAC

Pour les différents polymères examinés l'allure des courbes est donc la même avec une chute brutale des deux paramètres I_1/I_3 et λ_{\max} vers les plus fortes concentrations. Comme ces deux paramètres diminuent avec la polarité du milieu, dans chaque cas la sonde se retrouve dans un environnement moins polaire que le solvant de départ.

L'utilisation des corrélations avec le paramètre de polarité de solvant $E_T(30)$ montre que le pyrène se retrouve dans un milieu moins polaire que le rotor car, étant non polaire, il pénètre plus profondément dans les micro-domaines hydrophobes. De même sa plus grande solubilité dans ces micro-phases explique un premier palier plus court, la saturation plus rapide des micro-domaines et par la suite l'arrivée au palier final pour des concentrations plus faibles en polymère. Alors que le rotor possédant des sites polaires, est localisé plus près de la périphérie des micro-domaines ainsi formés.

Si l'évolution en fonction de la concentration en polymère de la longueur d'onde au maximum d'émission du DMAC, renseigne sur la polarité des micro-domaines hydrophobes, c'est l'évolution du rapport des rendements quantiques Φ/Φ_0 qui permet d'analyser la compacité ou la cohésion de ces micro-domaines.

Comme nous l'avons vu précédemment, le rendement quantique de fluorescence du DMAC est sensible à la compacité du micro-environnement de la sonde. Les observations expérimentales montrent une augmentation du rendement quantique de fluorescence et donc de la compacité du micro-environnement de la sonde lorsque la concentration en polymère augmente.

Par ailleurs, on observe un autre point intéressant relié à l'utilisation du DMAC: lorsque la polarité atteint le plateau final correspondant à l'incorporation quasi-totale de la sonde dans les nano-domaines formés, la compacité semble encore évoluer avec la concentration en polymère, preuve d'une réorganisation supplémentaire au niveau des chaînes alkyles latérales.

III-2.3. Effets de la structure sur la polarité des micro-domaines hydrophobes

Comme dans la partie viscosimétrie, il s'agit ici d'étudier la contribution relative des divers paramètres structuraux de l'unité amphiphile répétitive dans le changement de polarité et de cohésion des micro-domaines perçus par les deux sondes (pyrène et DMAC) en utilisant un milieu très majoritairement aqueux (97%)

A- Effet de la taille de la chaîne alkyle

La longueur de cette chaîne hydrocarbonée hydrophobe a nécessairement une influence dont l'importance a été déterminée en analysant les résultats obtenus sur deux familles de polymères amphiphiles, polyEAACn et polyPAACn.

a) Cas du pyrène (Fig. III-36 et III-37)

Pour ces deux familles lorsque la concentration en polymère augmente ($C > 5 \cdot 10^{-6}$ M en unités de répétition), celle de la sonde dans les nano-domaines croît très vite ce qui provoque une décroissance brutale du rapport I_1/I_3 . A partir d'une certaine concentration en polymère ($\approx 10^{-4}$ M), tout le pyrène est incorporé dans les nano-domaines et le rapport $(I_1/I_3)_F$ correspondant donne la polarité finale environnant la sonde en se référant à la corrélation (I_1/I_3) vs $E_T(30)$, Figure III-25. On peut constater sur les courbes d'évolution, que la différence $\Delta (I_1/I_3)$, entre les deux paliers de chaque courbe, correspondant à la polarité initiale et la polarité finale vues par la sonde, augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Ceci indique que la sonde se retrouve dans un milieu de moins en moins polaire lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente.

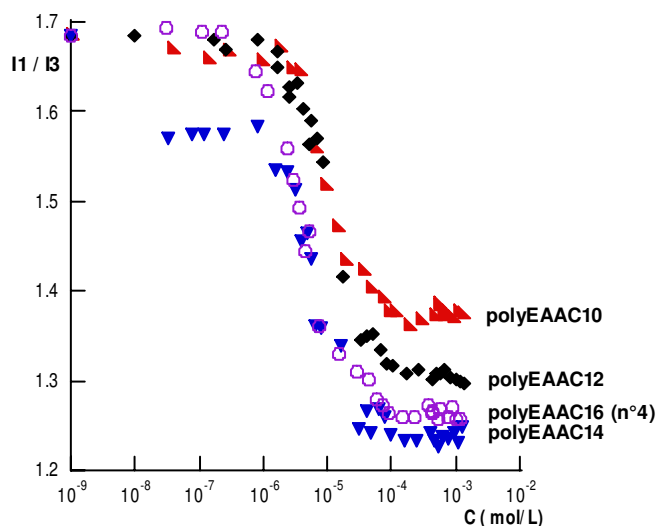


Figure III-36. Famille polyEAACn : variation du rapport I_1/I_3 du spectre d'émission de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration de la solution en polymère amphiphile (exprimée en moles d'unités de répétition).

Solvant eau/éthanol 97/3 v/v

Température 30°C

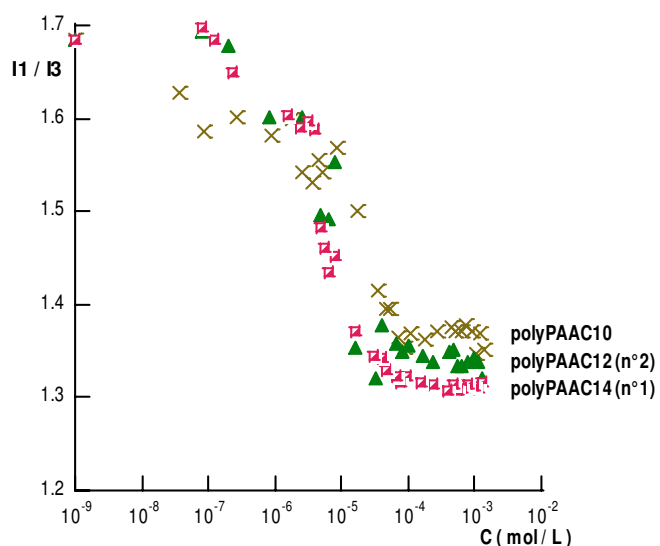


Figure III-37. Famille polyPAACn : variation du rapport I_1/I_3 du spectre d'émission de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration de la solution en polymère amphiphile (exprimée en moles d'unités de répétition).

Solvant eau/éthanol 97/3 v/v

Température 30°C

Afin d'affiner ces premières observations qualitatives, le tableau III-9 rassemble les valeurs de $(I_1/I_3)_F$ et de $\Delta(I_1/I_3)$ obtenues pour les différentes longueurs de chaînes alkyles des deux familles de polymères amphiphiles étudiées.

Tableau III-9. Valeurs de I_1/I_3 au palier final et de $\Delta(I_1/I_3)$ d'abaissement maximum de polarité caractéristiques de l'émission de fluorescence du pyrène dans les solutions aqueuses (eau/éthanol 97/3 v/v) des polymères amphiphiles des séries **EAA** et **PAA**. Température 30°C

Polymère amphiphile	$(I_1/I_3)_F$	$\Delta(I_1/I_3)$
Série de poly EAA Cn		
Poly EAAC10	1,355	0,331
Poly EAAC12	1,298	0,388
Poly EAAC14	1,248	0,438
Poly EAAC16 (n°4)	1,258	0,442
Série de poly PAA Cn		
Poly PAAC10	1,369	0,316
Poly PAAC12 (n°2)	1,322	0,365
Poly PAAC14 (n°1)	1,316	0,370

La valeur de I_1/I_3 au palier final permet d'évaluer la polarité du micro-environnement du pyrène lorsqu'il est totalement absorbé par les micro-domaines. Dans le cas du pyrène, l'environnement final de la sonde est vraisemblablement de type aprotique (très peu de molécules d'eau se retrouvent à l'intérieur des micro-domaines), et la polarité finale subie se situe entre celle d'un éther et celle d'un ester (cf corrélation avec $E_T(30)$, Fig.III-25). Pour les deux familles de polymères, le tableau III-9 montre que cette polarité diminue lorsque la taille de la chaîne alkyle augmente ce qui correspond à des micro-domaines de plus en plus hydrophobes puis semble atteindre un palier pour les chaînes les plus longues.

La décroissance de polarité des premiers termes est plus accentuée pour la famille **EAA** que pour la série **PAA**. Ceci montre une influence très nette du segment qui séparent les deux fonctions polaires de l'unité amphiphile de répétition mais dans un sens peut-être inattendu car c'est le segment **P** le plus hydrophobe qui conduit à un abaissement moindre de la polarité. L'examen des valeurs de $\Delta(I_1/I_3)$ montre les mêmes évolutions et l'effet du segment **P**, qui n'avait été que très faiblement décelé en viscosimétrie, sera discuté plus loin.

La limitation de polarité finale perçue par la sonde pour les chaînes alkyles les plus longues pourrait être due à la limitation même du pyrène pour s'introduire dans des phases de plus en plus compactes. Il faut cependant remarquer que l'amplitude des variations de I_1/I_3 est faible dans ce cas et peut donc entrer dans l'intervalle de l'incertitude expérimentale.

b) Cas du DMAC

Le rotor moléculaire offre le même type de comportement que celui du pyrène tout en apportant des informations supplémentaires. Cette fois, la longueur d'onde λ_{max} au maximum d'émission, diminue lorsque la concentration en polymère amphiphile augmente avec un effet hypsochrome maximum $\Delta\lambda$ lorsque toute la sonde est absorbée dans les microdomaines correspondant au palier final (Figures III-38 et III-39). Globalement cet effet hypsochrome augmente également avec la longueur de la chaîne alkyle latérale. A titre d'exemple, on passe d'une longueur d'onde d'émission du rotor au palier final de 573,5 nm pour le poly EAAC10 à 568,50 nm pour le poly EAAC16 (n°4). D'après la correspondance avec le paramètre de polarité $E_T(30)$, la chute de λ_{max} traduit la variation de la polarité subie par la sonde.

En application de la corrélation λ_{\max} vs $E_T(30)$, Figure III-26, on peut en effet comparer la polarité du micro-environnement final de la sonde qu'il soit protique ou aprotique, à des solvants types. Concernant les deux séries de polymères étudiés, en supposant le micro-environnement final de la sonde plutôt de type aprotique, sa polarité serait entre celle de l'acétate de méthyle et de l'acétone. En revanche, s'il était plutôt de caractère protique par la pénétration de molécules d'eau, la polarité serait celle d'un alcool secondaire, au plus celle du propanol.

Que ce soit l'un ou l'autre cas, ces comparaisons montrent bien que l'environnement final du rotor DMAC est nettement plus polaire que celui du pyrène et que ces deux sondes sont donc localisées différemment dans les micro-domaines.

Comme pour le pyrène, les valeurs de λ_{\max} au palier final et de $\Delta\lambda$ ont été relevées pour les différents polymères amphiphiles étudiés et rassemblées dans le tableau III-10. Leur variation avec la longueur de la chaîne alkyle suit celle du pyrène et aboutit aux mêmes conclusions. Cependant les différences observées entre polymères sont d'amplitude nettement plus faible et, mis à part le cas des chaînes alkyles en C_{10} , sont voisines de l'incertitude expérimentale. La localisation du rotor moléculaire le rend donc moins sensible à la taille de la chaîne alkyle latérale.

Tableau III-10. Valeurs de λ_{\max} au palier final, de $\Delta\lambda$ d'abaissement maximum de polarité et du rendement quantique de fluorescence Φ/Φ_0 caractéristiques de l'émission de fluorescence du DMAC dans les solutions aqueuses (eau/éthanol 97/3 v/v) des polymères amphiphiles des séries EAA et PAA. Température 30°C

Polymère amphiphile	Polarité		Cohésion
	λ_{\max} (du rotor au palier final)	$\Delta\lambda$	Φ/Φ_0 pour $C=10^{-3}M$
Série de polyEACn			
Poly EAAC10	573,5	13	6,2
Poly EAAC12	571	15	10
Poly EAAC14	570	16	6,2
Poly EAAC16 (n°4)	568,5	18	13,8
Série de polyPAACn			
Poly PAAC10	575	10,5	9,3
Poly PAAC12 (n°2)	571	15,5	11,6
Poly PAAC14 (n°1)	570,5	16	11

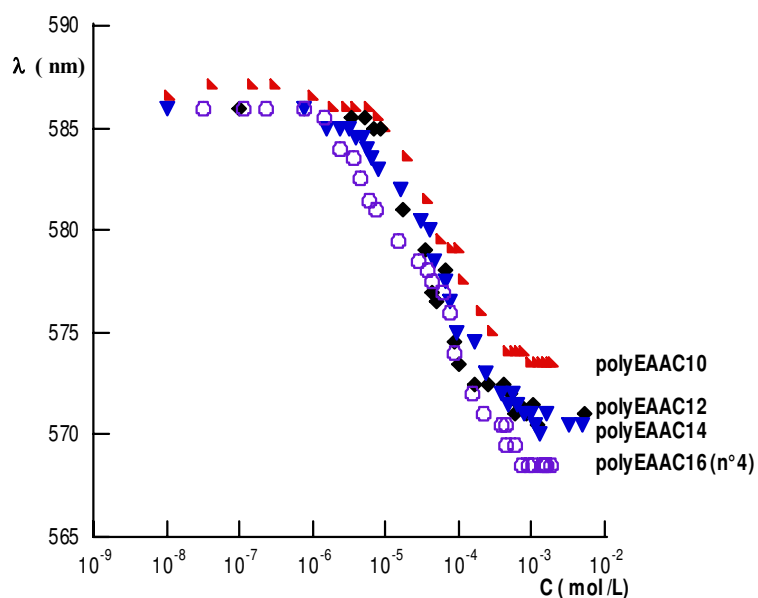


Figure III-38. Famille polyEAACn : variation de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du rotor en fonction de la concentration de la solution en polymère amphiphile (exprimée en moles d'unités de répétition).

Solvant eau/éthanol 97/3 v/v
Température 30°C

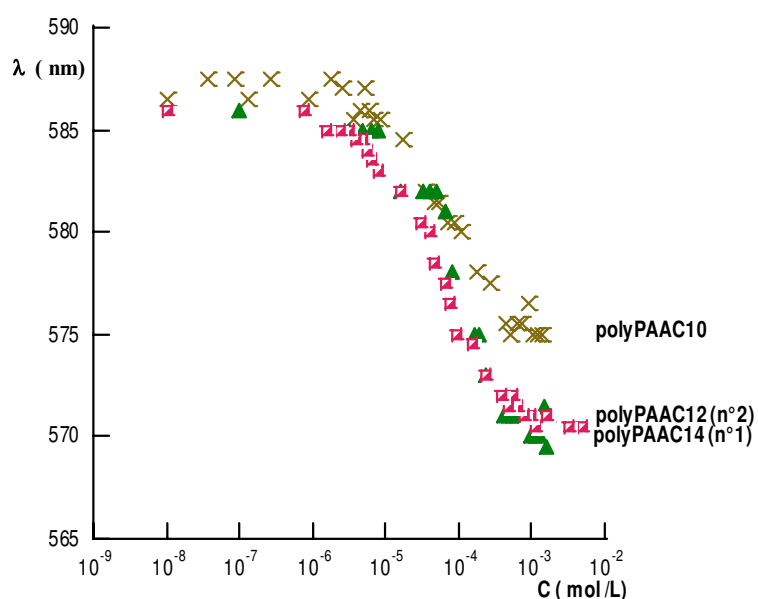


Figure III-39. Famille polyPAACn : variation de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du rotor en fonction de la concentration de la solution en polymère amphiphile (exprimée en moles d'unités de répétition).

Solvant eau/éthanol 97/3 v/v
Température 30°C

Le rotor permet en plus d'obtenir des informations sur le caractère plus ou moins contraignant des micro-domaines formés vis-à-vis de ses possibilités de rotations internes, propriété liée à la compacité ou « viscosité » locale. Pour cela la variation du rendement quantique relatif de fluorescence Φ/Φ_0 en fonction de la concentration en polymère amphiphile est représentée sur les figures III-40 et III-41 pour les deux séries de polymères étudiées. À partir d'une concentration en unités de répétition de 10^{-5} M environ, il y a une augmentation du rapport Φ/Φ_0 qui coïncide avec l'abaissement en polarité détectée par la diminution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence. Cela signifie donc la diminution de la mobilité en rotation de la sonde causée par une organisation plus compacte du milieu. Même si dans certains cas les mesures auraient pu être étendues à des concentrations plus élevées, on observe une augmentation importante de Φ/Φ_0 lorsque la longueur de la chaîne alkyle latérale augmente, en particulier pour celle en C₁₆.

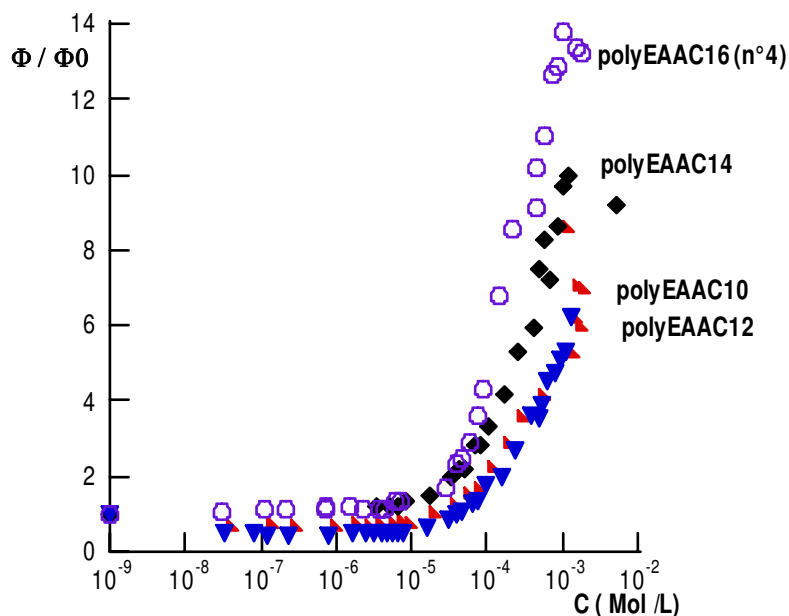


Figure III-40. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence en fonction de la concentration en monomère amphiphile dans l'eau avec 3% d'éthanol (v/v) à 30°C dans la série polyEAACn

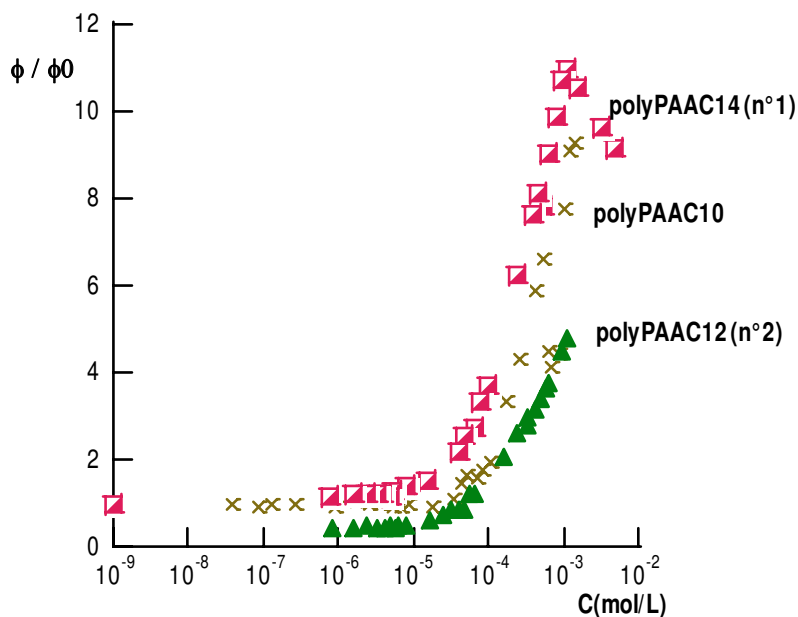
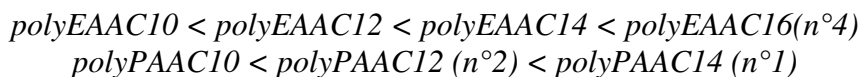


Figure III-41. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence en fonction de la concentration en monomère amphiphile dans l'eau avec 3% d'éthanol (v/v) à 30°C dans la série polyPAACn

Finalement, l'utilisation des deux sondes de fluorescence met bien en évidence l'influence de l'élément de structure principal qu'est la longueur de la chaîne alkyle latérale sur les propriétés des nouveaux polymères amphiphiles cationiques. Les micro-domaines hydrophobes formés au contact de l'eau montrent une polarité locale décroissante mais une rigidité locale croissante dans le sens d'un caractère hydrophobe croissant :



B- Effet de la taille du segment espaceur E ou P

L'effet de cet élément de structure déjà brièvement mis en évidence dans la partie précédente, a fait l'objet d'une observation plus précise sur trois couples EAA/PAA de polymères amphiphiles différant par la longueur de la chaîne alkyle soit :

(polyEAAC10 / polyPAAC10)

(polyEAAC12 / polyPAAC12 (n°2))

(polyEAAC14 / polyPAAC14 (n°1))

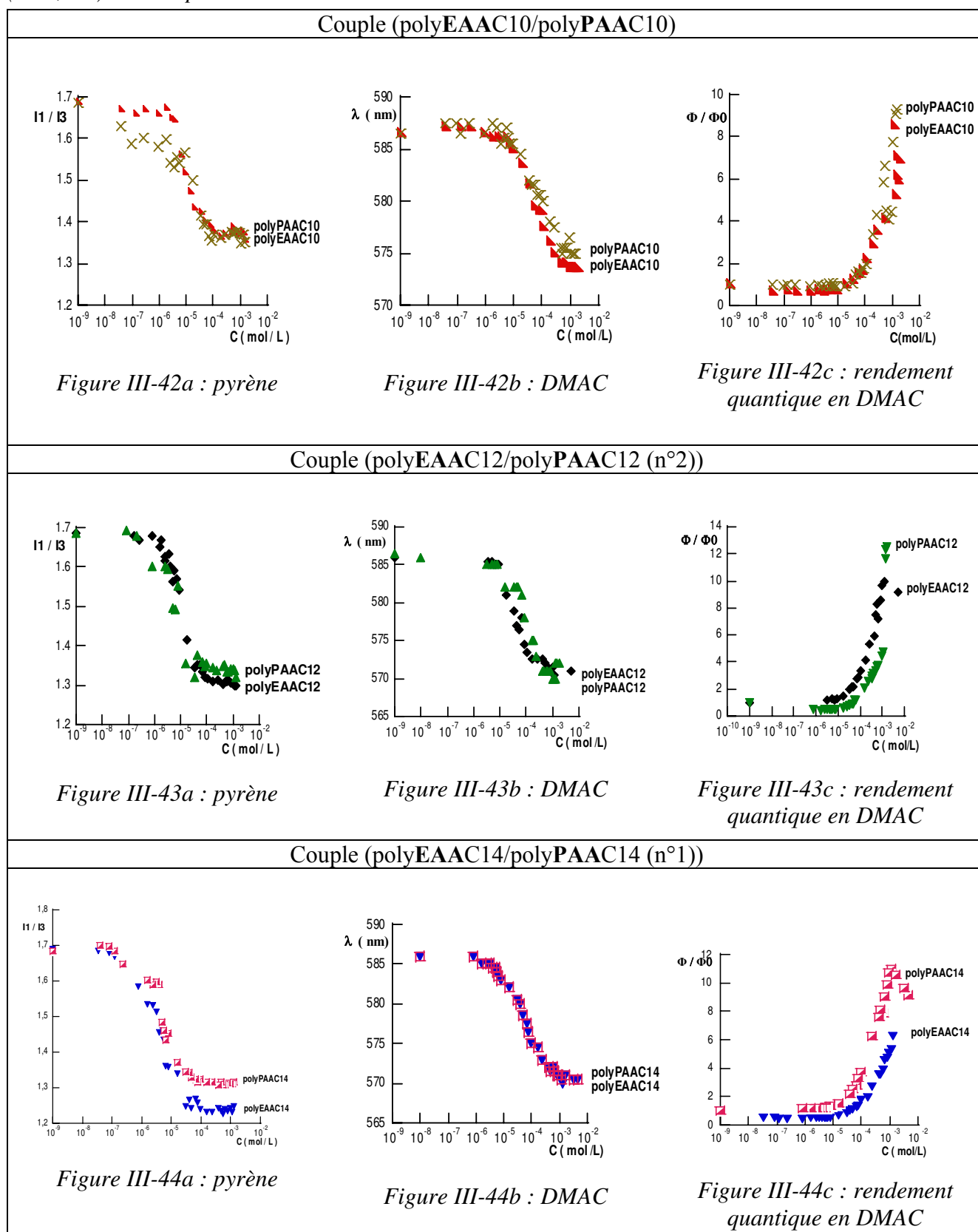
La variation du rapport (I_1/I_3), de λ et de Φ/Φ_0 en fonction de la concentration en unités monomères amphiphiles est représentée par les figures III-42 (indice a à c) à III-44 (indice a à c) rassemblées dans le Tableau III-12, tandis que les paramètres définissant l'abaissement total de polarité et l'augmentation de cohésion locale sont rassemblés dans le Tableau III-11.

Tableau III-11. Paramètres d'abaissement total de polarité Δ (I_1/I_3) et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) des micro-domaines pour 3 couples de polymères amphiphiles différant par la longueur de leur chaîne alkyle latérale et le segment espaceur E ou P. Solvant eau/ éthanol 97/3 v/v. Température 30°C.

Polymère amphiphile	Pyrène	DMAC	
	Δ (I_1/I_3)	$\Delta\lambda$	Φ/Φ_0 pour $C=10^{-3}M$
Couple (polyEAAC10/ polyPAAC10)			
Poly EAAC10	0,331	13	6,2
Poly PAAC10	0,316	10,5	9,3
Couple (polyEAAC12/ polyPAAC12 (n°2))			
Poly EAAC12	0,388	15	10
Poly PAAC12 (n°2)	0,365	16	11,6
Couple (polyEAAC14/ polyPAAC14 (n°1))			
Poly EAAC14	0,438	16	6,22
Poly PAAC14 (n°1)	0,370	15,5	11

L'examen des Figures et des données du tableau III-11 et III-12 montre que l'accroissement de la longueur du segment espaceur, quand on passe de EAA à PAA, a tendance à diminuer le caractère hydrophobe des micro-domaines. Cette variation reste faible ou même dans le domaine de l'incertitude expérimentale comme dans le cas du couple polyEAAC12/polyPAAC12 (n°2) avec le DMAC comme indicateur. L'influence sur la polarité dans les micro-domaines de l'introduction d'un segment espaceur plus hydrophobe pourrait être expliquée par une augmentation de volume libre entre les deux têtes polaires qui constituent la périphérie des micro-domaines et qui faciliterait l'insertion de molécules d'eau. Ou alors ce bras plus long pourrait induire des contraintes géométriques conduisant à une densité d'agrégation différente des chaînes alkyles latérales dans les micro-domaines. L'étude de l'influence du segment espaceur sur le rendement quantique (Fig. III-42 à III-44c) montre que le bras espaceur le plus long conduit en effet à des micro-domaines de compacité plus importante et cela d'autant plus que la chaîne alkyle latérale est plus longue. Dans ce cas, et contrairement aux observations réalisées en faisant seulement varier la longueur de la chaîne alkyle latérale, ce sont donc les micro-domaines les plus polaires qui présentent une compacité plus élevée. La géométrie d'agrégation différente autorisée par un segment espaceur plus long pourrait ainsi faciliter une meilleure organisation des chaînes alkyles dans les micro-domaines générés.

Tableau III-12. Effet du segment espaceur *E* ou *P* sur les caractéristiques d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC pour 3 couples de polymères amphiphiles en solution aqueuse eau / éthanol (97/3, v/v) à la température de 30°C.



C- Influence du groupe méthyle en α de la fonction amide de l'unité répétitive

Ce groupe méthyle provient du polymère amphiphile issu du monomère PMAA portant une fonction polymérisable méthacrylamide au lieu d'un groupe acrylamide. Les figures III-45a à III-45c du tableau III-13, représentent les variations comparées des paramètres de fluorescence relatifs au pyrène et au rotor moléculaire pour le couple PAAC12 (n°2)/ polyPMAAC12 (n°1) dans un milieu aqueux à 3% en éthanol. De même les effets sur la polarité et la cohésion des micro-domaines sont décrits dans le Tableau III-14.

Tableau III-13. Effet d'un groupe méthyle latéral à l'enchaînement polymère principal sur l'évolution des paramètres de fluorescence du pyrène et du DMAC

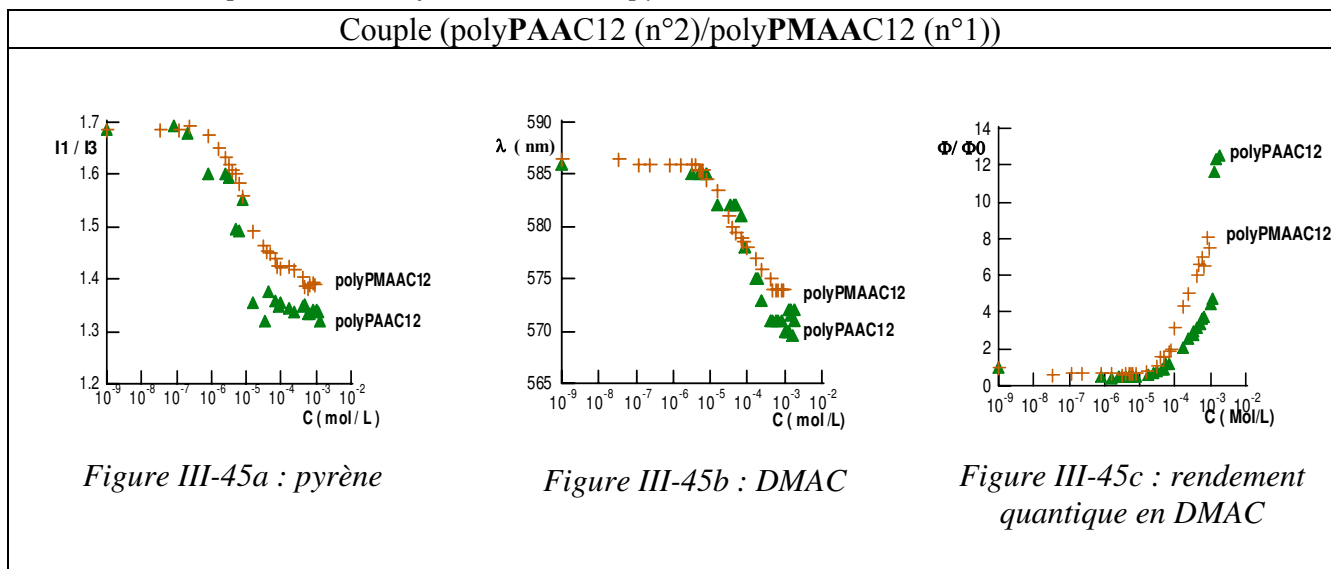


Figure III-45a : pyrène

Figure III-45b : DMAC

Figure III-45c : rendement quantique en DMAC

Tableau III-14. Paramètres d'abaissement total de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) des micro-domaines pour 1 couple de polymères amphiphiles différant par la présence d'un groupe méthyle latéral à l'enchaînement polymère principal. Solvant eau/ éthanol 97/3 v/v, Température 30°C.

Polymère amphiphile	Pyrène		DMAC	
	Polarité ($\Delta I_1/I_3$)	Polarité ($\Delta\lambda$)	Cohésion (Φ/Φ_0) pour $C=10^{-3}M$	
PolyPAAC12 (n°2)	0,365	16	11,6	
PolyPMAAC12 (n°1)	0,296	12,5	8,0	

L'examen des résultats montre que le polyPMAAC12 (n°1) forme des micro-domaines plus polaires que le polyPAAC12 (n°2) vis à vis des deux indicateurs de polarité introduits.

$$\Delta(I_1/I_3) \text{ du polyPMAAC12 (n°1)} < \Delta(I_1/I_3) \text{ du polyPAAC12 (n°2)}$$

$$\Delta\lambda \text{ du polyPMAAC12 (n°1)} < \Delta\lambda \text{ du polyPAAC12 (n°2)}$$

La présence d'un groupement méthyle sur l'enchaînement polyvinylique principal influe donc de manière importante sur la polarité des micro-domaines. En effet, ce groupe méthyle en position α de la fonction amide inhibe fortement les mouvements de rotation de la chaîne polymère. On sait très bien par exemple que la température de transition vitreuse des polyméthacrylates est nettement plus élevée que celle des polyacrylates. Cette particularité peut gêner le phénomène de repliement de la macromolécule lors de la formation des micro-domaines facilitant la pénétration de molécules d'eau au niveau des micro-domaines et l'augmentation de la polarité.

III-2.4. Effets de la masse molaire moyenne des polymères amphiphiles cationiques sur la formation et la polarité des micro-domaines hydrophobes

Lors de l'étude viscosimétrique sur les nouveaux polymères amphiphiles cationiques présentée dans la première partie de ce chapitre, deux polymères identiques en structure mais très différents par la valeur de leur masse molaire moyenne avaient été comparés (§ II-4). Les résultats avaient montré une assez grande différence de comportement et avaient jeté un doute sur l'aptitude du polymère de faible masse à engendrer des repliements intramoléculaires par effet hydrophobe. Ces deux polymères ont donc été examinés par fluorescence du pyrène et le résultat est illustré par les Figures III-46a à III-46c.

Tableau III-15. Effet de la masse molaire moyenne sur l'évolution des paramètres de fluorescence du pyrène et du DMAC

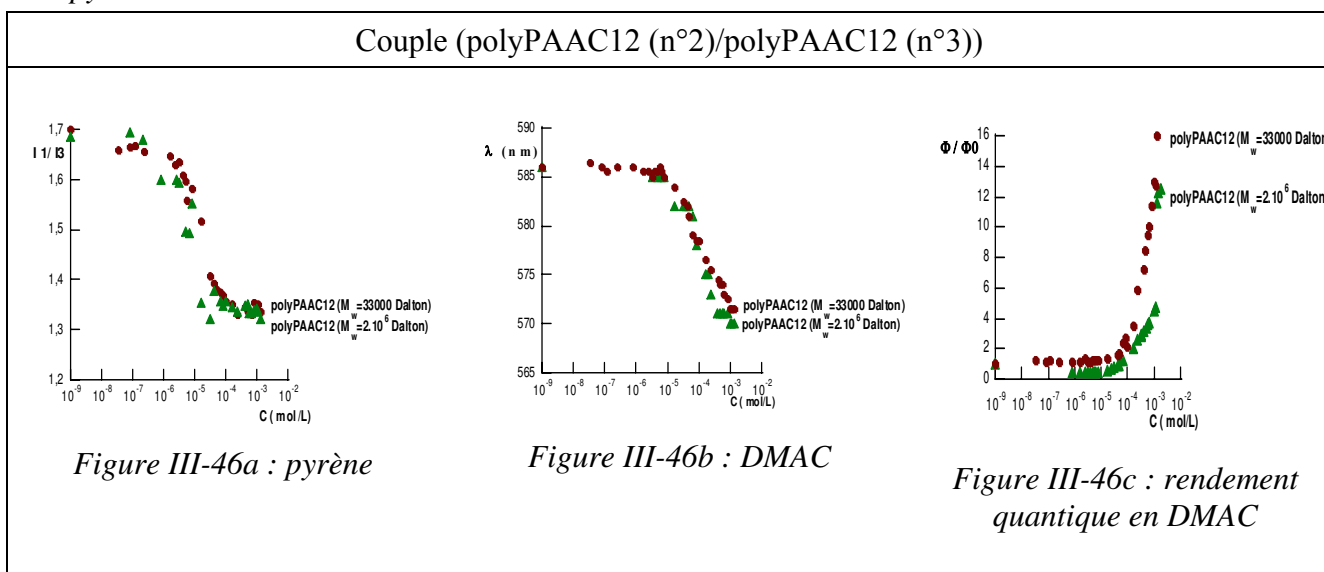


Tableau III-16. Paramètres d'abaissement total de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) des micro-domaines pour 1 couple de polymères amphiphiles différant par leur masse molaire moyenne. Solvant eau/ éthanol 97/3 v/v, Température 30°C.

Polymère amphiphile	Pyrène	DMAC	
	Polarité ($\Delta I_1/I_3$)	Polarité ($\Delta\lambda$)	Cohésion (Φ/Φ_0) pour $C=10^{-3}M$
PolyPAAC12 (n°2) ($M_w=2 \cdot 10^6$ Daltons)	0,365	16	11,6
PolyPAAC12 (n°3) ($M_w=33000$ Daltons)	0,3541	15	16

Si l'on examine l'effet sur la polarité, il est très net qu'il n'y a pas de différence notable entre les deux polymères ; le polyPAAC12 (n°3) de faible masse donne bien des micro-domaines hydrophobes en milieu aqueux et la polarité décelée par les deux sondes est du même ordre de grandeur que celle observée pour l'autre polymère dans les mêmes conditions. Dans le cas des mesures de viscosité, le taux d'alcool dans les solutions (minimum 40%) est très largement supérieur à celui des solutions utilisées en fluorescence (3%) et l'influence de ce solvant sur le polymère et ses possibilités de repliement sont peut-être plus importantes si les masses molaires sont faibles. Un résultat plutôt inattendu, le caractère cohésif ou compact dans les micro-domaines

apparaît bien plus élevé pour les macromolécules de faible masse comme si elles avaient plus de facilité pour adopter de telles conformations.

III-2.5. Comparaison du comportement des nouveaux polymères amphiphiles cationiques à d'autres systèmes amphiphiles cationiques

A- Comparaison avec des systèmes moléculaires parents

Les nouveaux polymères amphiphiles cationiques qui viennent d'être étudiés présentent des propriétés de polysavons. En présence d'eau, les macromolécules en peigne se replient sur elles par agrégation interne des chaînes alkyles latérales. Il se forme ainsi des micro-domaines hydrophobes qui, par analogie de structure avec des systèmes moléculaires, sont parfois appelés « pseudomicelles ». Pour voir jusqu'à quel point une telle analogie pouvait être justifiée, il était intéressant de comparer les propriétés amphiphiles des polymères à celles des systèmes moléculaires constitués des amphiphiles cationiques analogues à leur unité de répétition. La préparation et la caractérisation chimique de ces amphiphiles moléculaires modèles ont été décrites dans le chapitre II.

a) Les nouveaux tensioactifs moléculaires

L'étude par la spectroscopie de fluorescence a donc été étendue à deux composés EPAC10 et EPAC16, modèles des polymères de la famille EAA. Dans un premier temps, ils ont été caractérisés en tant que tensioactifs moléculaires ; dans ce cas, en effet, la spectroscopie de fluorescence est utilisée pour déterminer la concentration micellaire critique (CMC) à partir de laquelle se forment les micelles. En utilisant le DMAC comme sonde de fluorescence, l'allure de la courbe de la Figure III-47a montre un comportement typique des tensioactifs classiques : une brusque diminution de la longueur d'onde d'émission du rotor pour des concentrations croissantes en modèle. A cette transition, on obtient la CMC des deux modèles, qui est égale à environ $1,83 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-4}$ mol/L pour le EPAC10 et le EPAC16 respectivement.

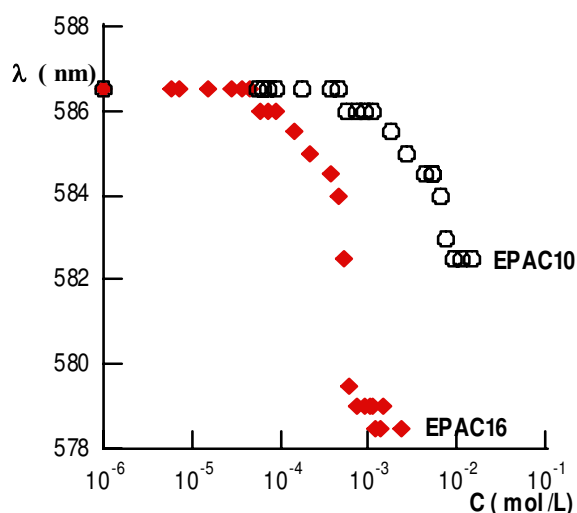


Figure III-47a. Évolution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du rotor DMAC avec la concentration en modèle amphiphile dans un milieu aqueux en présence de 3% d'éthanol à 30°C

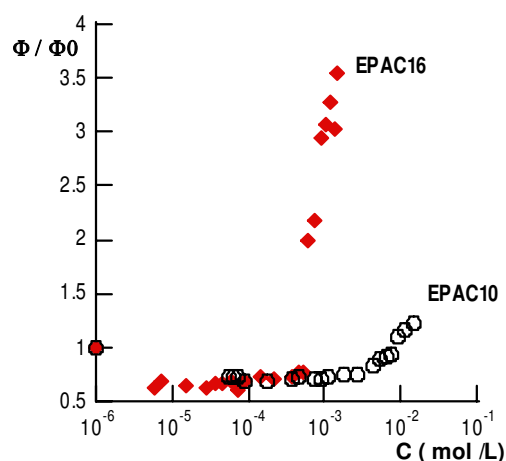


Figure III-47b. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence avec la concentration en modèle amphiphile dans un milieu aqueux en présence de 3% d'éthanol à 30°C

Les Figures III-47a et III-47b, le Tableau III-17 montrent également les propriétés des micro-domaines formés qui sont ici des micelles. Pour situer les propriétés de ces nouveaux composés par rapport à un autre tensioactif qui sert souvent de référence, le tableau contient également les données du CTAB (Bromure d'héxadécyltriméthylammonium) obtenues dans des conditions légèrement différentes [9].

Tableau III-17. Paramètres d'abaissement de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et Δ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) des micelles de deux tensioactifs modèles de l'unité de répétition de polymères amphiphiles cationiques de la série **EAA** en solution eau/éthanol 97/3 v/v, Temp. 30°C. Comparaison avec le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) en solution eau/1-propanol/éthanol 96/3/1 v/v à 30°C. a) conditions opératoires différentes

Tensioactif	Polarité			Cohésion
	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	CMC (mol/L)	Φ/Φ_0 max
EPAC10	582,5	4	$1,8 \cdot 10^{-3}$	1,22
EPAC16	578,5	8	$6 \cdot 10^{-4}$	3,54
CTAB	a)	7	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,9

L'analyse des résultats montre nettement, ici encore, l'influence de la longueur de la chaîne alkyle, les micelles formées par EPAC16 donnent un environnement beaucoup moins polaire que celles formées par EPAC10. Il en est de même du caractère cohésif, l'environnement compact dans les micelles de EPAC16 influe sur le rendement quantique de fluorescence, qui est très nettement supérieur à celui du modèle EPAC10 (un rapport de 3 lorsqu'on passe d'une chaîne de C₁₀ en C₁₆). Du point de la vue polarité, le CTAB qui porte également une chaîne en C₁₆ est très voisin de EPAC16 ; en revanche il conduit à un environnement plus compact, caractéristique qui peut être attribuée au faible volume occupé par sa tête polaire et donc à une organisation plus serrée dans la micelle.

b) Comparaison avec les polymères

La comparaison entre polymère et modèle moléculaire de structure analogue est faite ensuite sur les deux couples polyEAAC10/EPAC10 et polyEAAC16 (n°4)/EPAC16 en utilisant toujours le DMAC comme sonde car elle présente l'avantage de fournir deux types de renseignements, sur la polarité et la compacité des domaines hydrophobes formés. Les Figures III-48 et III-49 donnent l'évolution comparée des paramètres d'émission de fluorescence tandis que le Tableau III-18 rassemble les données caractérisant les polarités et compacités limites observées.

Pour les deux polymères, la partie décroissante des valeurs de λ_{\max} entre les deux plateaux s'étale sur une plage de concentration beaucoup plus large que pour le modèle correspondant. Ainsi pour le polyEAAC16 (n°4), cet intervalle va de $2,34 \cdot 10^{-6}$ à $4,47 \cdot 10^{-4}$ mol/L alors qu'il n'évolue guère que sur une décade (10^{-4} à 10^{-3} mol/L) pour le modèle EPAC16. Pour ce dernier la transition est donc brutale ce qui correspond à la CMC. En fait, c'est la concentration du début de la chute de λ qui est plus élevée pour le modèle car aux concentrations plus faibles, il n'y a pas de micelles dans le milieu alors que les micro-domaines du polymère existent dès les premières macromolécules introduites dans la solution.

L'abaissement total en λ est très nettement plus élevé dans le cas des polymères amphiphiles (2 à 3 fois) que dans le cas des modèles. *L'environnement de la sonde est donc beaucoup moins polaire dans les micro-domaines que dans les micelles. De même la compacité ou viscosité locale perçue par la sonde est incomparablement plus élevée dans les micro-domaines* (Fig. III-48b et III-49b, Tableau III-18).

Les différences entre micro-domaines et micelles sont donc importantes et liées à la structure même de ces organisations. Le repliement de la macromolécule conduit à une conformation compacte, plus stable alors que les formations micellaires ont moins de contraintes et sont le siège d'une grande mobilité moléculaire avec des échanges rapides entre micelles qui peuvent avoir une durée

de vie moyenne courte. La « pénétration » de l'eau dans les micro-domaines est donc défavorisée par rapport aux micelles qui apparaissent donc globalement plus polaires pour la sonde de fluorescence

Couple (polyEAAC10/EPAC10)

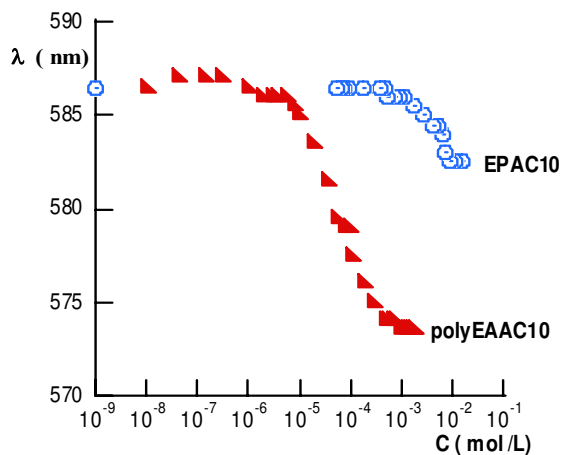


Figure III-48a. Évolution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du DMAC avec la concentration en polyEAAC10 et EPAC10 en solution aqueuse à 3% d'éthanol à 30°C

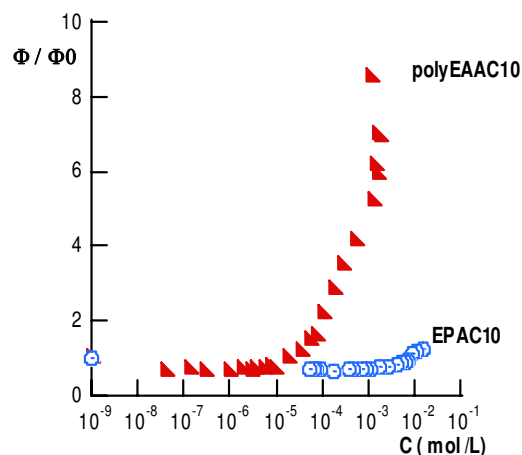


Figure III-48b. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence avec la concentration en polyEAAC10 et EPAC10 en solution aqueuse à 3% d'éthanol à 30°C

Couple (EAAC16 (n°4)/EPAC16)

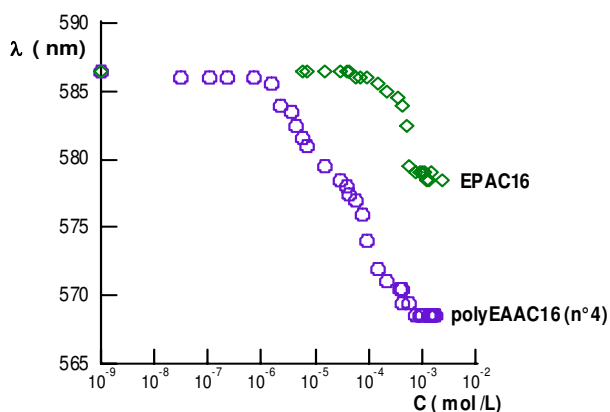


Figure III-49a. Évolution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du DMAC avec la concentration en polyEAAC16 et EPAC16 en solution aqueuse à 3% d'éthanol à 30°C

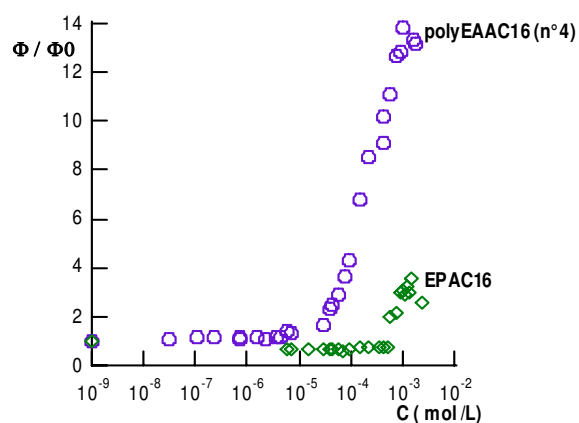


Figure III-49b. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence avec la concentration en polyEAAC16 et EPAC16 en solution aqueuse à 3% d'éthanol à 30°C

Tableau III-18. Comparaison des paramètres d'abaissement de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) pour deux couples polymère / modèle de l'unité de répétition en milieu eau/ éthanol 97/3 v/v, Temp. 30°C.

	Polarité		Cohésion
	λ_{\max} (du rotor au palier final)	$\Delta\lambda$	ϕ/ϕ_0 max
Couple polyEAAC10/EPAC10			
polyEAAC10	573,5	13	6,2
EPAC10	582,5	4	1,2
Couple EAAC16 (n°4)/EPAC16			
polyEAAC16 (n°4)	568,5	18	13,8
EPAC16	578,5	8	3,5

B- Comparaison avec d'autres types de polymères amphiphiles cationiques

Des travaux antérieurs ont été réalisés au LCPM dans la même thématique des polymères amphiphiles cationiques présentant une structure en peigne et des propriétés de polysavons. Ils portaient principalement sur des polymères avec une unité de répétition hétérocyclique, polyvinylimidazole et polyvinylpyridine, quaternisée par une chaîne alkyle de longueur variable [9, 13]. Ce sont également des enchaînements macromoléculaires obtenus par polymérisation d'un monomère amphiphile déjà quaternisé et donc de structure contrôlée. Il était donc naturel de comparer leurs propriétés, en tant que polysavons, à celles des nouvelles structures qui viennent d'être décrites. La comparaison sera effectuée à partir des polymères en C₁₆, Figure III-50, sur lesquels il y a le plus de données et qui représentent les composés les plus hydrophobes.

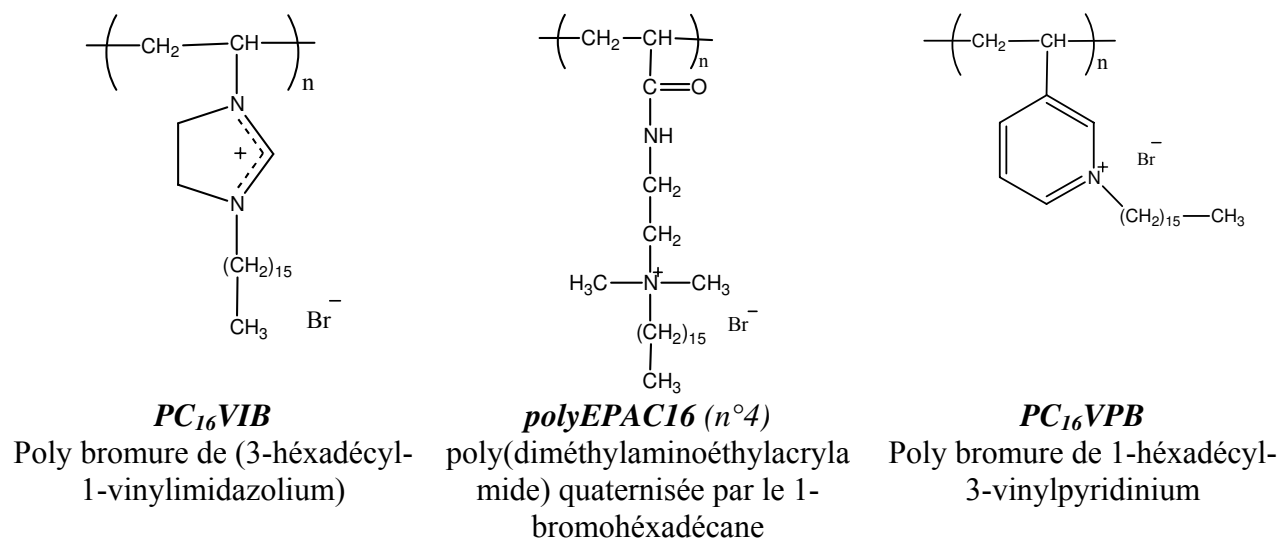


Figure III-50. Les trois polymères amphiphiles cationiques comparés pour leurs propriétés de formation de micro-domaines hydrophobes intramoléculaires.

Leurs propriétés sont comparées dans le Tableau III-19

Tableau III-19. Comparaison entre différents types de polymères amphiphiles cationiques : paramètres d'abaissement total de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique relatif) des micro-domaines. PolyEAAC16 (n°4) en solution eau/éthanol 97/3 v/v, PC₁₆VPB et PC₁₆VIB en solution eau / 1-propanol/éthanol 96/3/1 v/v. Température 30°C

Polymères amphiphiles	Pyrène		DMAC		
	Polarité		Polarité		Cohésion
	I ₁ /I ₃ final	$\Delta(I_1/I_3)$	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Φ/Φ_0 max
polyEAAC16 (n°4)	1,258	0,442	568,5	18	13,8
PC ₁₆ VPB	inhibition de fluorescence		576	14	4,6
PC ₁₆ VIB	1,15	0,66	581	9	3,8

Le pyrène ne permet la comparaison qu'entre le polyEAAC16 (n°4) et le PC₁₆VIB car le PC₁₆VPB qui contient des motifs pyridiniums provoque une inhibition de la fluorescence. Le microenvironnement de cette sonde apparaît alors un peu plus polaire pour le nouveau polymère que dans le cas du polyvinylimidazolium avec la même chaîne alkyle. Le résultat est complètement inversé si l'on utilise le DMAC comme sonde. La polarité perçue est bien plus faible pour le polyEAAC16 (n°4) comparativement au PC₁₆VIB ($\Delta\lambda$ deux fois plus élevé) et reste encore inférieure à celle du polymère dérivé de la 3-vinylpyridine. La compacité dans les micro-domaines va dans le même sens, la restriction des mouvements de la sonde étant au moins trois fois plus élevée dans le cas du nouveau polymère amphiphile. Ce résultat est en accord avec une nette différence de localisation des deux sondes et les conséquences qui en découlent. Ici la forte compacité des micro-domaines générés par le polyEAAC16 (n°4) gêne une pénétration plus profonde du pyrène par rapport aux organisations beaucoup plus lâches des chaînes alkyles des deux autres polymères.

IV- Tensiométrie

La tensiométrie traite de l'étude des phénomènes d'adsorption d'une substance donnée aux interfaces liquide/gaz ou vapeurs, liquide/liquide et liquide/solide, la substance étudiée étant soluble dans l'une des phases. Les mesures de tension superficielle et interfaciale fournissent des données importantes pour expliquer l'organisation des molécules. Ainsi, l'introduction d'un agent tensioactif dans l'eau permet de réduire la tension superficielle γ de l'eau. La tension superficielle diminue régulièrement lorsque la concentration en agent amphiphile augmente, puis se stabilise à partir d'une concentration appelée "concentration micellaire critique" notée "CMC". Dans le domaine de concentrations inférieures à la CMC, les molécules du tensioactif sont dispersées au sein de la solution et migrent en partie vers l'interface pour s'adsorber de plus en plus lorsque la concentration augmente. Au-delà de la CMC, l'interface eau/air est saturée, la tension superficielle se stabilise et l'augmentation de la concentration en agent amphiphile est suivie de l'organisation des molécules en micelles au cœur de la solution.

À l'interface eau/air, la surface occupée par molécule d'agent tensioactif est comprise entre 25 et 75 Å². Cette surface correspond à celle d'une molécule représentée par une extrémité hydrophile dans l'eau et un reste hydrophobe bien étiré dans l'air (assimilée à une molécule bien droite et non penchée).

IV-1. Principes généraux sur les phénomènes d'adsorption des tensioactifs classiques aux interfaces mettant en jeu un liquide.

Les phénomènes d'adsorption aux interfaces liquides sont décrits par l'équation de Gibbs. Cette équation relie la tension de surface γ à la concentration de l'agent tensioactif en solution diluée et en équilibre entre la solution et l'interface.

Pour un agent tensioactif ionique, l'équation de Gibbs s'écrit :

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad \text{Équation III-13}$$

Pour un agent tensioactif non ionique, ou un agent tensioactif ionique en présence d'électrolyte fort :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad \text{Équation III-14}$$

Où :

Γ : Excès de concentration à la surface (mol/m²) : $\Gamma = \frac{n^s}{A_t}$

R : Constante des gaz parfaits (R= 8,314 J/mol/K)

T : Température en Kelvin

A_t : Aire totale occupée par l'ensemble des molécules à l'interface

n^s : Différence entre le nombre de moles de soluté à l'interface et en solution pour des nombres de moles de solvant identiques au voisinage de l'interface et en solution

En notant N_A le nombre d'Avogadro, on peut déduire l'aire minimale A occupée par une molécule à

l'interface $A = \frac{1}{\Gamma N_A}$

De part sa simplicité, l'équation de Gibbs est de loin la plus utilisée. Il y a d'autres relations qui relient la tension de surface à la concentration surfacique en tensioactifs, qui ont été établies à partir d'équations d'état appliquées aux surfaces. Ces équations d'état ont été développées en considérant la surface soit comme un gaz à deux dimensions, soit comme un liquide à deux dimensions.

Selon la nature du soluté, les variations de γ en fonction de C peuvent être de divers types comme le montre la Figure III-51 :

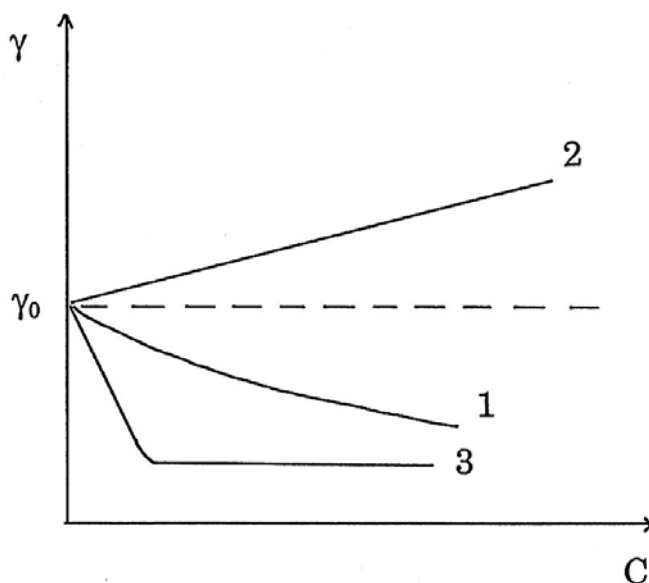


Figure III-51. Évolution de la tension superficielle d'une solution avec la concentration en soluté pour différents types de composés dissous

La courbe 1 est caractéristique de la plupart des composés organiques non ioniques, la courbe 2 est caractéristique des électrolytes inorganiques, tandis que l'allure de la courbe 3 est propre aux molécules de tensioactifs simples où la présence d'une rupture de pente est liée à la formation de micelles. La décroissance de γ ($\frac{\partial \gamma}{\partial C} < 0$) traduit un phénomène d'adsorption des molécules à l'interface ($\Gamma > 0$).

L'activité à la surface des polymères amphiphiles diffère de celle des molécules tensioactives classiques à cause de leur faible coefficient de diffusion, et leur conformation complexe à l'interface air/eau. Les polymères associatifs intramoléculaires ne manifestent pas toujours un caractère tensioactif marqué. En effet, la quasi-inexistence du caractère tensioactif [17] s'explique par des phénomènes d'associations intramoléculaires forts lorsque la teneur en chaînes latérales est importante, ou par l'adoption d'une conformation telle que la partie hydrophobe soit protégée par la partie hydrophile. Il existe cependant des cas particuliers où le polysavon manifeste un caractère tensioactif marqué comme le poly bromure de (3-pentadécyl-1-vinylimidazolium) ($\Delta\gamma=6$ mN/m) [18]. Il faut noter cependant que ce polymère est obtenu dans des conditions de polymérisation ne permettant d'obtenir que des masses molaires faibles ou moyennes (ici M viscosimétrique calculée ≈ 57000 Daltons) alors que le polymère homologue avec une chaîne alkyle en C_{16} donc très voisin mais de masse molaire très élevée ($> 10^6$ Daltons) ne présente qu'une faible activité tensioactive.

En revanche, la catégorie des macrosurfactants a un caractère tensioactif mais différent de celui des molécules amphiphiles classiques, et présente donc aux interfaces un profil d'absorption qui leur est particulier. Ce comportement particulier des macrosurfactants est relié à leur structure chimique, leur géométrie et à leur polymolécularité. La littérature mentionne que l'activité aux interfaces des copolymères amphiphiles à blocs est contrôlée par la nature et la longueur du bloc hydrophile [19]. On citera encore, à titre d'exemple, le cas d'un copolymère amphiphile tribloc de type ABA, où le bloc A est représenté par le poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) et le bloc B est le poly(acétate de vinyle). Les mesures de tension superficielle de solutions aqueuses de polymères, montrent que la tension de surface de polymères quaternisés est supérieure à celle des non-quaternisés [20].

Dans cette partie du chapitre III consacrée à l'étude tensiométrique, on présentera dans un premier temps les résultats relatifs aux séries de poly(méth)acrylamide quaternaires, puis ceux relatifs aux différents modèles amphiphiles synthétisés. Cette partie sera clôturée par une étude comparative.

IV-2. Propriétés tensioactives des nouveaux polymères amphiphiles cationiques

Elles ont été étudiées en suivant l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en, polymère dans un système eau/éthanol (97/3 :v/v) à 30°C. La mise en solution des polymères a été réalisée de la même manière que pour les mesures en spectroscopie de fluorescence. Les mesures, au premier abord non reproductibles, ont mis en évidence un problème de variation de la tension superficielle γ au cours du temps. En effet avant toute mesure, les solutions nécessitent un temps de repos préalable qui a été déterminé par une série d'essais (cf. Chapitre V). La notion d'un temps d'équilibre nécessaire pour les solutions de polymères amphiphiles a été évoquée dans la littérature [19]. Les auteurs mentionnent que ce temps d'équilibre augmente avec la masse molaire des polymères, et avec une diminution de la concentration, ou avec une augmentation de la taille du segment hydrophobe. Le phénomène est attribué à des transitions conformationnelles des segments des macromolécules à l'interface.

Les courbes $\gamma = f(C)$, concernant au moins un exemple par famille des nouveaux polymères, sont rassemblées sur la figure III-52. On observe une variation de la tension de surface mais très légère, indiquant ainsi que *ces polymères amphiphiles ne sont que faiblement tensioactifs*. Ce comportement reflète l'existence d'interactions suffisamment intenses au sein du polymère en solution pour empêcher la migration des chaînes alkyles hydrophobes à l'interface. En effet, il est habituellement admis que ce type de macromolécules est soumis à deux influences opposées :

- l'effet hydrophobe avec comme résultat la formation de micro-domaines
- la tendance des parties hydrophobes à s'absorber à l'interface pour minimiser leur contact avec l'eau.

C'est donc la première influence qui domine ici en accord avec le caractère compact des micro-domaines démontré par la spectroscopie de fluorescence et qui limite l'adsorption des chaînes alkyles à l'interface.

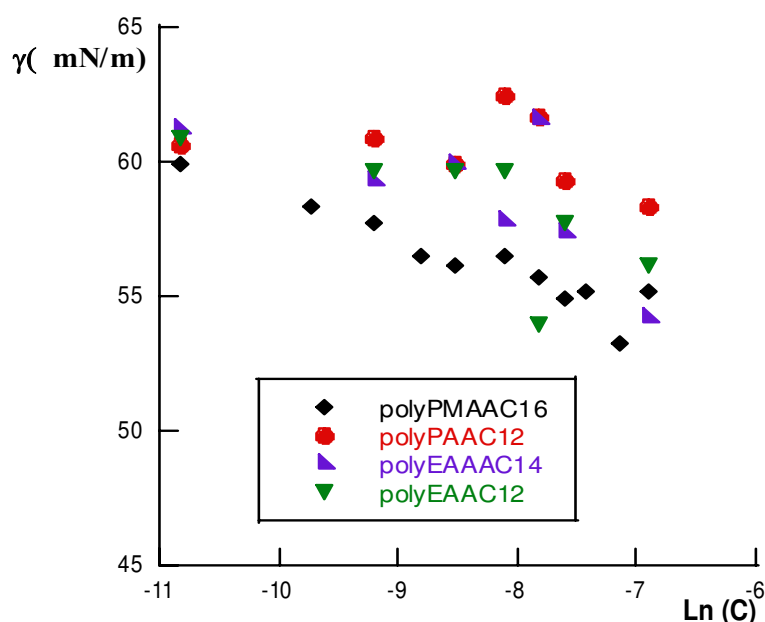


Figure III-52. Évolution de la tension superficielle des solutions de plusieurs polymères amphiphiles cationiques avec la concentration en motifs amphiphiles, solvant : eau/alcool (97/3 : v/v), température : 30°C

IV-3. Comparaison avec les amphiphiles moléculaires modèles

Comme précédemment, avant toute confrontation entre les deux types de systèmes, il faut analyser le comportement tensiométrique des amphiphiles moléculaires modèles correspondants. Bien que ces composés modèles soient directement solubles dans l'eau, leur étude a été réalisée sur le même type de solution, eau + 3% d'alcool, que dans le cas des polymères pour que la comparaison soit la plus réaliste possible.

L'évolution de la tension superficielle de la solution en fonction de la concentration de l'amphiphile moléculaire, évoquent un comportement tensioactif classique : diminution de γ par augmentation de la concentration jusqu'à atteindre un palier indiquant la formation des micelles. Le tableau III-20 et les figures III-53 et III-54 illustrent ces variations pour la famille du EPACn et PPACn.

Tableau III-20. Abaissement de la tension superficielle et valeur de la concentration micellaire critiques relatives aux modèles amphiphiles moléculaires EPACn et PPACn

Modèle amphiphile	$\Delta\gamma$ (mN/m)	CMC (mol/L)
	EPACn	
EPAC10	34,9	$4,5 \cdot 10^{-3}$
EPAC12	26,6	$1,57 \cdot 10^{-3}$
EPAC14	25,0	$4,71 \cdot 10^{-4}$
EPAC16	22,8	$3,4 \cdot 10^{-4}$
PPACn		
PPAC12	27,6	$1,22 \cdot 10^{-3}$
PPAC14	27,9	10^{-3}

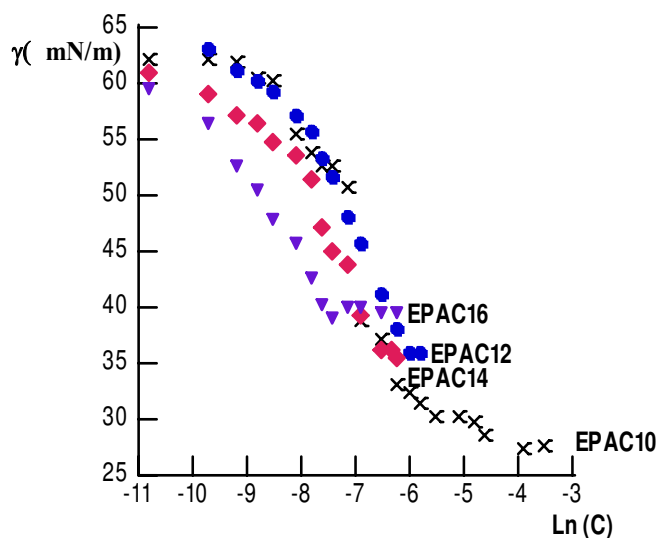


Figure III-53. Évolution de la tension superficielle de la solution avec la concentration en amphiphile moléculaire **EPACn**, solvant : eau/alcool (97/3 : v/v), température : 30°C

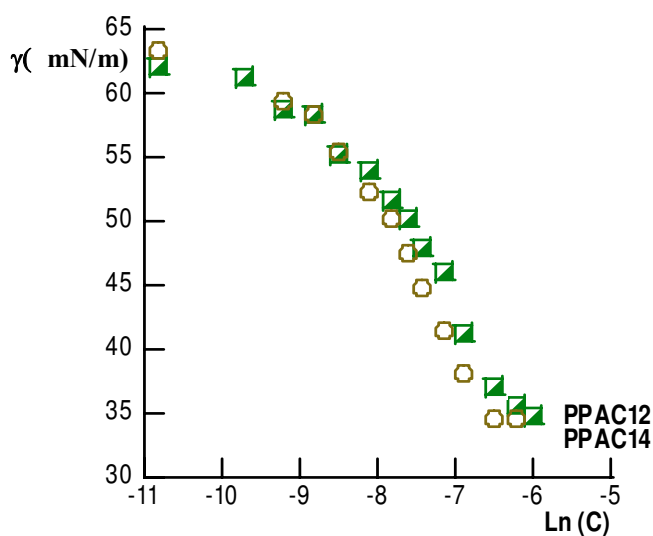
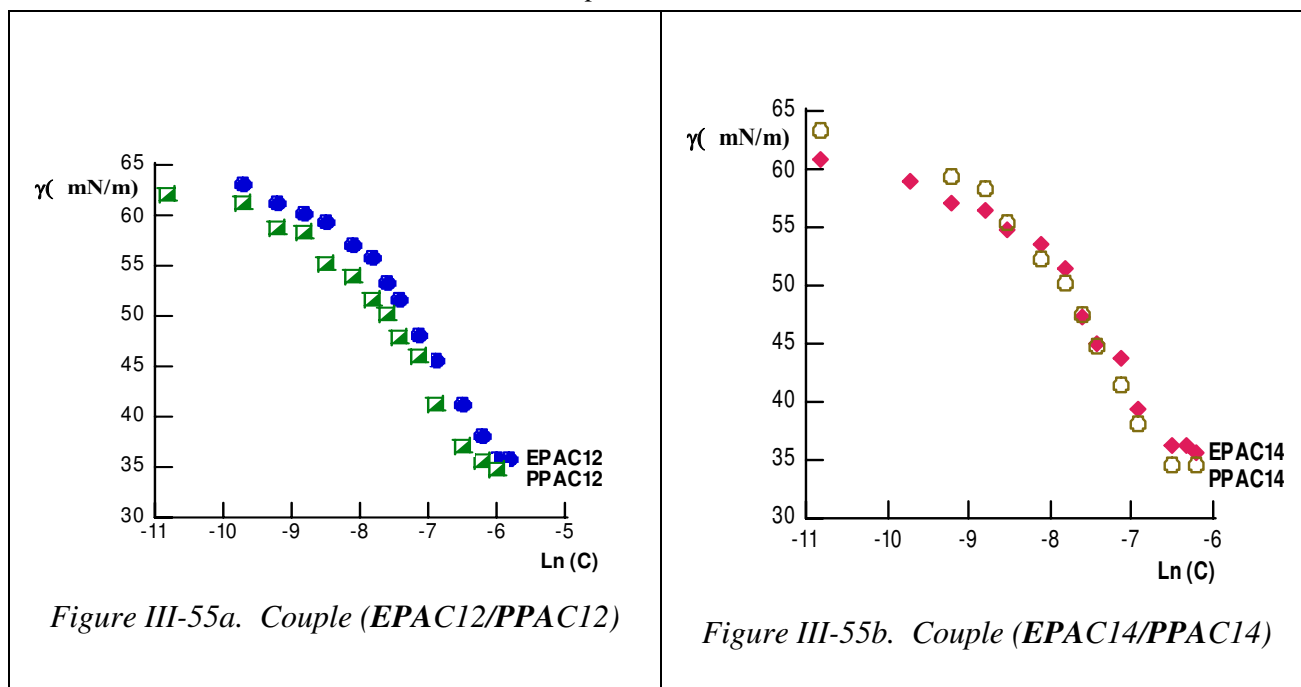


Figure III-54. Évolution de la tension superficielle de la solution avec la concentration en amphiphile moléculaire **PPACn**, solvant : eau/alcool (97/3 : v/v), température : 30°C

Les valeurs critiques correspondant à ces évolutions, ne montrent pas d'effet notable de la longueur de la chaîne alkyle sur l'abaissement de la tension superficielle mis à part pour la chaîne en C₁₀ la plus courte. Il n'y a pas non plus d'effet notable de la taille du bras espaceur E ou P comme le montre encore mieux les figures superposées III-55a et III-55b.

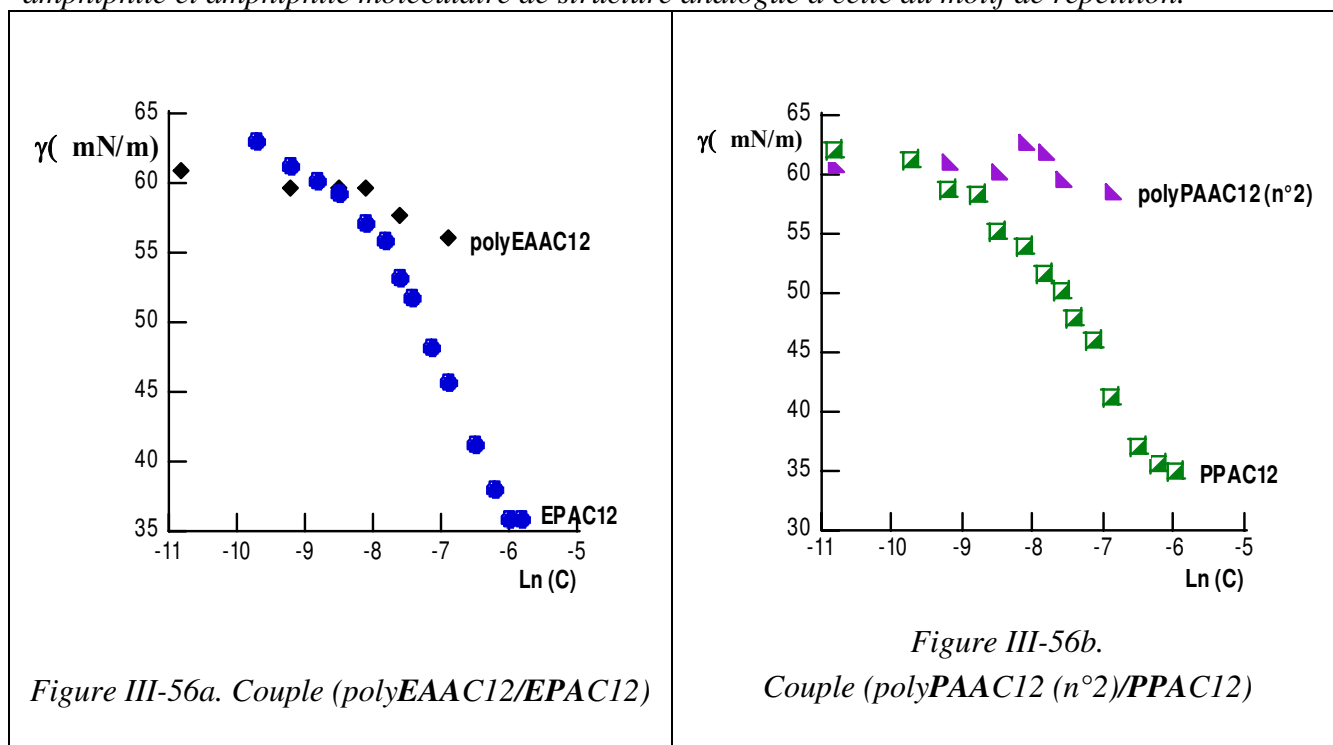
Les valeurs de la CMC s'étagent de manière classique et sont en accord avec celles déterminées par spectroscopie de fluorescence pour les deux modèles EPAC10 et EPAC16. A longueur de chaîne alkyle à peu près égale, elles sont voisines également de celle du CTAB (CMC=6,3. 10⁻⁴ mol/L), tensioactif cationique classique compte tenu de conditions de mesure différentes. Les nouveaux tensioactifs décrits ici, possèdent donc des applications potentielles.

Tableau III-21. Évolution de la tension superficielle de la solution avec la concentration en amphiphile moléculaire modèle, Influence du bras espaceur, solvant : eau/alcool (97/3 : v/v), température : 30°C



D'après les résultats précédents de l'étude de la tensioactivité des nouveaux polymères amphiphiles, il apparaît évident qu'ils ont un comportement très différent de celui de leurs modèles amphiphiles moléculaires. Les figures III-56a et III-56b du Tableau III-22 illustrent encore mieux cette différence et ce phénomène caractéristique des polysavons est dû à la stabilité des micro-domaines par rapport à celle des micelles.

Tableau III-22. Évolution comparée de la tension superficielle avec la concentration en polymère amphiphile et amphiphile moléculaire de structure analogue à celle du motif de répétition.



Conclusion

Ce chapitre, très important à plusieurs titres, décrit l'étude des propriétés physicochimiques en milieu aqueux des nouveaux poly(méth)acrylamides quaternaires décrits dans le chapitre II. Il a permis :

- de valider les hypothèses de comportement amphiphile de ces macromolécules, ils font partie de la catégorie des polysavons.
- de montrer l'évolution de leurs propriétés avec plusieurs éléments variables de leur structure.
- de les comparer avec des amphiphiles moléculaires analogues structuraux de leur unité de répétition.

La viscosimétrie a d'abord montré le type de conformation finale adoptée par les macromolécules en milieu majoritairement aqueux, par action de l'effet hydrophobe sur les chaînes alkyles latérales. L'étude porte sur un ensemble de solutions de polymères variant par la concentration en polymère, la teneur en eau et par la nature de l'alcool. Elle a permis de mettre en évidence les influences diverses et concurrentes s'exerçant sur ce type de macromolécules en milieu très polaire :

- pour des teneurs limitées en eau, elles présentent un comportement quasi idéal de polyélectrolyte avec des viscosités très élevées mais qui varient selon le pouvoir solvatant de l'alcool (méthanol, éthanol ou 1-propanol) vis-à-vis des chaînes alkyles latérales.

- apparition d'une chute brutale de viscosité à partir d'une certaine teneur en eau qui dépend de la nature de l'alcool. Elle est retardée par l'abaissement de polarité de l'alcool dont l'aptitude à solvater les chaînes alkyles pendantes concurrence alors l'effet hydrophobe. Le volume hydrodynamique final extrêmement réduit correspond à une conformation ultime d'une macromolécule fortement repliée par agrégation interne de ses éléments hydrophobes répartis dans des micro-domaines peu polaires.

- étude du rôle de la longueur des chaînes alkyles, de celle du segment espaceur et de celui d'autres éléments structuraux avec une question en suspens pour les polymères de faibles masses molaires

Dans un deuxième temps, la spectroscopie de fluorescence a apporté des arguments supplémentaires aux conclusions dégagées par la viscosimétrie mais elle a surtout permis d'étudier les propriétés des micro-domaines hydrophobes ainsi formés. L'étude, dans ce cas en milieu à 97% d'eau, utilise le pyrène et le rotor moléculaire DMAC dont les caractéristiques d'émission de fluorescence sont bien étalonnées en termes de polarité locale. L'avantage est d'avoir deux indicateurs de polarité complémentaires adoptant des localisations différentes dans les micro-domaines, le DMAC donnant en plus des renseignements sur la contrainte exercée par l'environnement local. La forte variabilité structurale des nouveaux polymères rend alors possible le développement d'une étude systématique qui conduit à un certain nombre d'observations généralisables:

- pour tous les polymères examinés, il y a formation de micro-domaines hydrophobes dont la polarité locale est fortement abaissée par rapport à celle de la solution environnante. Cette diminution est moins élevée pour le DMAC, sonde plus polaire et donc localisée différemment, indiquant notamment l'insertion de molécules d'eau. L'abaissement de polarité des micro-domaines et leur compacité sont nettement plus élevés que dans les micelles formées par l'amphiphile moléculaire analogue du motif de répétition.

- ces caractéristiques sont accentuées par l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle latérale mais au contraire diminuent en allongeant le segment espaceur de **E** à **P**.

- dans le cas de polyméthacrylamide quaternaire, le groupe méthyle latéral à la chaîne restreint fortement la mobilité segmentaire et provoque une élévation de polarité des micro-domaines tout en les rendant plus compacts.

- Les micro-domaines des nouveaux polymères apparaissent moins polaires et plus compacts que ceux générés par d'autres types de polymères amphiphiles cationiques précédemment étudiés au Laboratoire

Une brève étude en tensiométrie a confirmé certaines conclusions apportées par les autres techniques ou étayé certaines observations précédemment faites dans d'autres travaux de la littérature. Les amphiphiles moléculaires modèles des unités de répétition des nouveaux polymères présentent une tensio-activité classique comparable à celle du CTAB, peu sensible aux différences structurales et qui est caractérisée par une CMC. Ces nouveaux tensioactifs modèles possèdent donc des applications potentielles. En revanche les polymères correspondants ne sont que très faiblement actifs à l'interface eau/air, ce qui corrobore les observations faites par les autres méthodes d'étude. Pour ces nouveaux polymères amphiphiles, l'effet hydrophobe prédomine largement et conduit à la formation de micro-domaines compacts dans un repliement macromoléculaire très stabilisé et peu enclin à se déployer à l'interface.

V- Références bibliographiques

- [1] Fuoss, R. M.; Strauss, U. P. Polyelectrolytes. II. Poly-4-vinylpyridonium chloride and poly-4-vinyl-N-butylpyridonium bromide. *Journal of Polymer Science* **1948**, 3, 246-63.
- [2] Strauss, U. P.; Jackson, E. G. Polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. *Journal of Polymer Science* **1951**, 6, 649-59.
- [3] Strauss, U. P.; Gershfeld, N. L.; Crook, E. H. The transition from typical polyelectrolyte to polysoap. II. Viscosity studies of poly-4-vinylpyridine derivatives in aqueous potassium bromide solutions. *Journal of Physical Chemistry* **1956**, 60, 577-84.
- [4] Benjelloun, A.; Adibnejad, M.; Brembilla, A.; Carre, M. C.; Viriot, M. L.; Lochon, P.; Sousa, T. R. E. Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors. *Journal of Fluorescence* **1997**, 7, (1, Suppl.), 187S-190S.
- [5] Deboudt, K.; Delporte, M.; Loucheux, C. Copolymers of N-vinyl-2-pyrrolidone and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate. 3. Viscosity of quaternized copolymers in aqueous solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, 196, (1), 303-14.
- [6] Morishima, Y. Photophysics in amphiphilic polyelectrolyte systems. *Progress in Polymer Science* **1990**, 15, (6), 949-97.
- [7] Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2nd Ed. VCH: Germany, 1988; p 534 pp.
- [8] Beghein, N.; Rouxhet, L.; Dinguizli, M.; Brewster, M. E.; Arien, A.; Preat, V.; Habib, J. L.; Gallez, B. Characterization of self-assembling copolymers in aqueous solutions using electron paramagnetic resonance and fluorescence spectroscopy. *Journal of Controlled Release* **2007**, 117, (2), 196-203.
- [9] Damas, C.; Adibnejad, M.; Benjelloun, A.; Brembilla, A.; Carre, M. C.; Viriot, M. L.; Lochon, P. Fluorescent probes for detection of amphiphilic polymer hydrophobic microdomains. A comparative study between pyrene and molecular rotors. *Colloid and Polymer Science* **1997**, 275, (4), 364-371.
- [10] Chang, Y.; McCormick, C. L. Water-soluble copolymers. 49. Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 6121-6126.
- [11] Wang, G.-J.; Engberts, J. B. F. N. Induction of aggregate formation of cationic polysoaps and surfactants by low concentrations of additives in aqueous solution. *Langmuir* **1994**, 10, (8), 2583-7.
- [12] Dong, D. C.; Winnik, M. A. The Py scale of solvent polarities. *Canadian Journal of Chemistry* **1984**, 62, (11), 2560-5.
- [13] Benjelloun, A.; Brembilla, A.; Lochon, P.; Adibnejad, M.; Viriot, M.-L.; Carre, M.-C. Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors. *Polymer* **1996**, 37, (5), 879-83.
- [14] Binana-Limbelé, W.; Zana, R. Fluorescence probing of microdomains in aqueous solutions of polysoaps. 1. Use of pyrene to study the conformational state of polysoaps and their comicellization with cationic surfactants. *Macromolecules* **1987**, 20, 1331-1335
- [15] Szczubialka, K.; Moczek, L.; Goliszek, A.; Nowakowska, M.; Kotzev, A.; Laschewsky, A. Characterization of hydrocarbon and fluorocarbon microdomains formed in aqueous solution of associative polymers: A molecular probe technique. *Journal of Fluorine Chemistry* **2005**, 126, (9-10), 1409-1418.

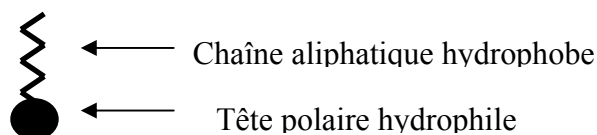
- [16] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Synthesis of new amphiphilic cationic block copolymers and study of their behavior in aqueous medium as regards hydrophobic microdomain formation. *Polymer* **2000**, 42, (4), 1441-1448.
- [17] Jorgensen, H. E.; Strauss, U. P. The surface activity of polysoaps. *Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65, 1873-7.
- [18] Leddet, C.; Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Influence of the alkyl-chain size on the amphiphilic behaviour of poly(3-alkyl-1-vinylimidazolium) bromide in aqueous medium. *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)* **2001**, 46, (1), 75-82.
- [19] Garnier, S.; Laschewsky, A. New Amphiphilic Diblock Copolymers: Surfactant Properties and Solubilization in Their Micelles. *Langmuir* **2006**, 22, (9), 4044-4053.
- [20] Batt-Coutrot, D.; Haddleton, D. M.; Jarvis, A. P.; Kelly, R. L. Synthesis and properties of amphiphilic vinyl acetate triblock copolymers prepared by copper mediated living radical polymerisation. *European Polymer Journal* **2003**, 39, (12), 2243-2252.

**CHAPITRE IV - ETUDE DES FILMS DE LANGMUIR
OBTENUS À PARTIR DE POLYMÈRES AMPHIPHILES
CATIONIQUES**

I- Étude bibliographique

I-1. Introduction

Les molécules amphiphiles sont composées de deux parties: l'une hydrophobe, l'autre hydrophile. La partie hydrophobe appelée la "queue" est formée de chaînes hydrocarbonées ou fluorées (chaînes aliphatiques). La partie hydrophile, la "tête", est un groupement polaire neutre ou ionique, plus ou moins complexe (amine, acide carboxylique, acide aminé, groupes phosphorés).



Le terme de tensioactif traduit les effets qu'ont ces molécules sur la tension de surface d'un liquide. Par ailleurs la limite de solubilité d'une molécule amphiphile est liée d'une part à l'hydrophilie de la tête polaire, et d'autre part à l'hydrophobie de la queue (plus la longueur de la chaîne carbonée est longue plus la solubilité diminue), d'où la notion de balance hydrophile/hydrophobe) ou HLB (*hydrophilic/lipophilic balance*).

Les molécules amphiphiles en solution présentent une affinité particulière pour la surface et forment au cours du temps un film appelé *film de Gibbs*. Dans le cas des molécules très peu solubles, un *dépôt* de celles-ci à la surface permet la formation d'un *film de Langmuir*. Les molécules s'accommodent alors en formant des films monomoléculaires bidimensionnels compressibles à la surface de l'eau, de manière à placer chaque partie (hydrophobe/ hydrophile) dans le milieu avec lequel elles ont plus d'affinité.

Pour les molécules amphiphiles avec un caractère hydrophile marqué, au dessus d'une concentration dite micellaire critique, les molécules ajoutées forment des micelles. Lorsque leur caractère est hydrophobe, elles peuvent former en volume des structures plus complexes comme les bicouches. Dans tous les cas, les molécules s'arrangent afin de minimiser les contacts des groupes hydrophobes avec l'eau : elles présentent leurs têtes hydrophiles à l'eau et associent entre elles les queues hydrophobes.

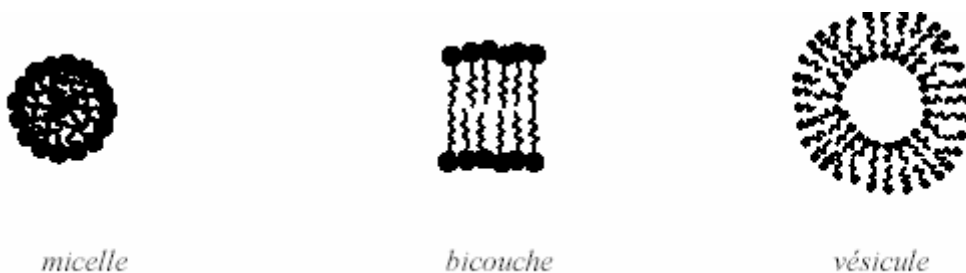


Figure IV-1. Organisations adoptées par les molécules amphiphiles dans l'eau

Les molécules absorbées à l'interface air-eau sont ancrées au substrat aqueux par leurs têtes polaires. Lorsque les têtes polaires sont ionisables, le film formé à l'interface peut être assimilé à un plan chargé, dont la densité surfacique de charge peut être facilement variée par une compression de film.



Figure IV-2. Représentation schématique d'un film monomoléculaire à l'interface air-eau

Les films monomoléculaires ont fait l'objet de nombreuses études depuis leur découverte au début du XIXème siècle par le chimiste et physicien Langmuir. C'est un système modèle pour l'étude des transitions de phase en deux dimensions.

I-2. Energie de surface

Une molécule en surface ne subit que la moitié des interactions qu'elle aurait en volume, il est donc énergétiquement moins favorable pour une molécule d'être située en surface qu'en volume. Créer une surface entre deux milieux non miscibles coûte de l'énergie.

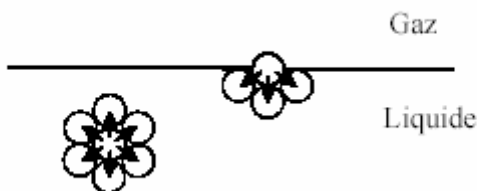


Figure IV-3. Schématisation d'une molécule en surface

Ainsi, pour accroître l'aire de l'interface d'une quantité $d\Sigma$ à pression et à température fixée, il faut fournir un travail : $\delta W = \gamma d\Sigma$ ou γ est appelée tension superficielle. Cette grandeur est liée à l'énergie U de cohésion du liquide par unité de surface : $U = 2\gamma$.

De manière générale, l'eau a une tension superficielle particulièrement élevée comparée aux autres liquides ($\gamma_0 = 72,75 \text{ mN/m}$ à 20°C). Sa forte cohésion est due à la présence des liaisons hydrogènes.

La présence d'un film monomoléculaire à l'interface entre deux milieux change les paramètres physiques de cette interface. Les molécules amphiphiles rendent plus compatibles les deux milieux, et l'énergie à fournir est moins importante (γ diminue). Pour une monocouche de tensioactif déposée sur un liquide, la différentielle de l'énergie libre de surface est :

$$dF_s = -S_s dT + \gamma d\Sigma + \sum_i \mu^i dn_s^i \quad \text{Équation IV-1}$$

L'indice s se rapporte aux grandeurs purement bidimensionnelles, pour lesquelles il existe un homologue tridimensionnel.

Σ est l'aire de la surface, μ et n sont respectivement le potentiel chimique et le nombre de moles des différentes espèces i présentes à la surface. Pour écrire l'énergie du film seul, il faut soustraire l'énergie libre de l'eau pure à celle de surface :

$$dF_s^{film} = dF_s - dF_s^{eau} \quad \text{avec} \quad dF_s^{eau} = -S_s^{eau} dT + \gamma_0 d\Sigma \quad \text{Équation IV-2}$$

$$dF_s^{film} = -(S_s - S_s^{eau}) dT + (\gamma - \gamma_0) d\Sigma + \sum_i \mu^i dn_s^i \quad \text{Équation IV-3}$$

La différence entre la tension de surface du substrat liquide pur γ_0 et du film γ est ainsi l'analogue bidimensionnel de la pression :

$$\pi = - \left(\frac{\partial F_s^{film}}{\partial \Sigma} \right)_{T, n_i} = \gamma_0 - \gamma \quad \text{Équation IV-4}$$

Cette quantité, appelée pression de surface, est mesurable avec une balance de Langmuir. Ce dispositif permet d'obtenir des isothermes (π , Σ) considérée comme une analogie bidimensionnelles de l'isotherme (P, V) des systèmes tridimensionnels.

I-3. Adsorption des polymères amphiphiles

L'adsorption des polymères amphiphiles aux interfaces est différente de celle des molécules simples de tensioactif car la molécule de polymère peut adopter un grand nombre de conformations à l'interface et en solution. A l'interface, les possibilités de réarrangement pour un polymère donné sont moindres qu'au sein de la solution et cela a pour conséquence une diminution de l'entropie du système.

De fait, l'énergie d'interaction du polymère avec l'interface doit compenser cette perte d'entropie pour permettre l'adsorption. Dans le cas des polymères, cela est permis grâce au grand nombre de contacts entre la macromolécule et l'interface.

La chaîne d'un polymère lorsqu'il est adsorbé sur une surface se détaille en trois parties :

- Les trains dont les segments sont en contact avec la surface
- Les boucles qui ne possèdent aucun contact avec la surface et qui connectent deux trains
- Les queues, qui sont des bouts de chaînes non adsorbés et qui plongent dans la solution.

De nombreux contacts (trains) garantissent une forte adsorption des polymères à l'interface.

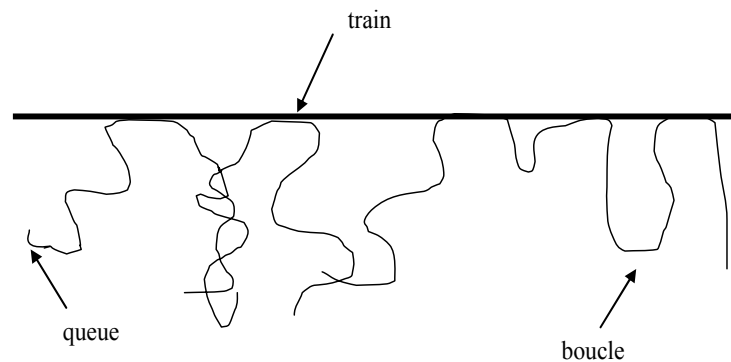


Figure IV-4. Adsorption d'un polymère neutre sur une surface

I-3.1. Loi d'échelle

Les théories d'Alexander [1] et De Gennes [2] permettent de décrire les transitions de phase des polymères dans les films de Langmuir. Un film lors d'une compression peut adopter différentes conformations qui sont, par ordre d'aires moléculaires (dans le cas des polymères, toujours définies par rapport à l'unité monomère) décroissantes:

Crêpe → champignon → brosse → cigare → collapse

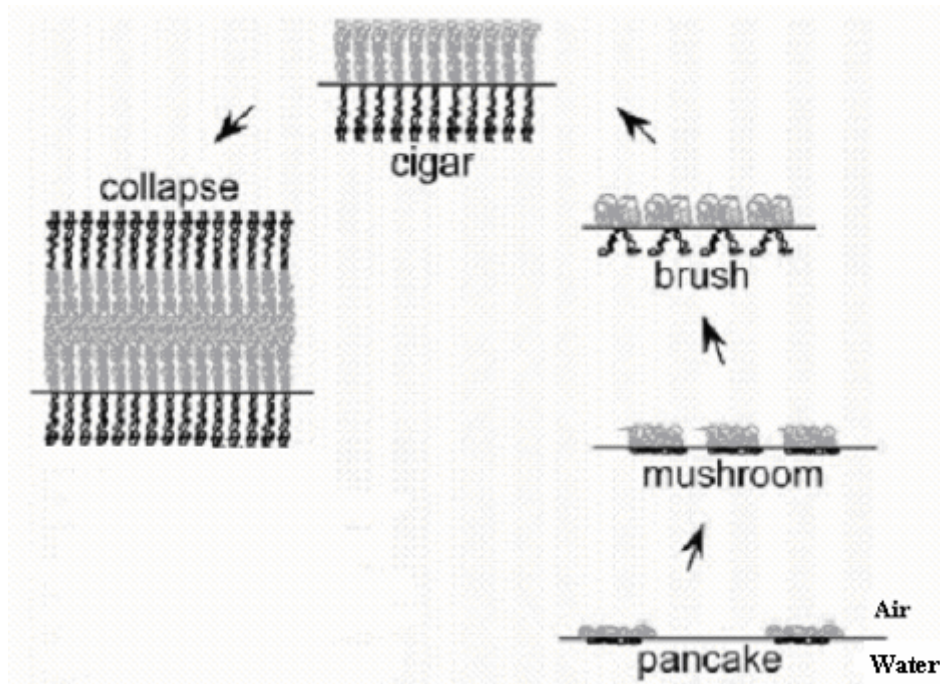


Figure IV-5. Représentation schématique des différentes organisations d'un film durant une compression d'une monocouche pour le cas de copolymères à blocs à une interface air-eau [3]

On commence par observer pour les valeurs les plus élevées de l'aire moléculaire une conformation expansée (crêpe : pancake) où le bloc hydrophobe forme des enroulements et le bloc hydrophile reste étalée.

En comprimant d'avantage, le polymère s'organise dans une conformation de champignons (mushroom). Pour cette conformation, la partie hydrophile est solubilisée mais pas chevauchée avec d'autres. Dans ce cas la distance moyenne ente les chaînes voisines est supérieure au rayon de Flory.

$$R_F = a N^{3/5} \text{ dans les conditions de bon solvant}$$

Équation IV-5

a : La longueur du monomère

N : Degré de polymérisation

R_F : Rayon de Flory

Pour des aires moléculaires encore plus faibles, la conformation brosse (brush) apparaît, caractérisée par l'étirement des chaînes hydrophobes dû à la limitation de l'espace disponible et à l'augmentation des interactions latérales. Dans ce régime, les chaînes peuvent être décrites comme une séquence linéaire de sous-unités de taille D (où $D < R_F$) avec un nombre de monomères g_D :

$$g_D = \phi^{-5/4} = \left(\frac{D}{a}\right)^{5/3}$$

Équation IV-6

Avec ϕ fraction volumique du monomère

On obtient l'épaisseur totale de la brosse notée L :

$$L = \frac{ND}{g_D} \approx N_a \left(\frac{a}{D} \right)^{2/3} \quad \text{Équation IV-7}$$

$$\text{et } L = Na^{5/3} A_c^{-1/3} \quad \text{Équation IV-8}$$

D : Distance moyenne entre des chaînes voisines ($D = A_c^{1/2}$)

Pour une aire moléculaire encore diminuée la conformation brosse est transformée en un arrangement ordonné de type cigare qui correspond à l'étirement des deux parties hydrophobe et hydrophile.

Une transition du premier ordre doit théoriquement correspondre à la transition crêpe → brosse quand les parties hydrophobes commencent à s'étirer et atteignent une aire moléculaire avoisinant R_g^2 [1].

I-4. Isotherme de compression

Déterminer une isotherme de compression consiste à mesurer à une température fixée, la pression de surface en fonction de Σ l'aire occupée par le film de polymère. En comprimant le film, la tension de surface γ diminue et donc la pression $\pi = \gamma_0 - \gamma$ augmente. Ce système permet d'obtenir des diagrammes de phases bidimensionnels. Chaque plateau marque la coexistence de deux phases, c'est la signature d'une transition du premier ordre.

D'un point de vue thermodynamique, ce système est défini par trois variables : la température, la pression et la densité du film. D'après la règle des phases de Gibbs, la variance du système $v = c + 2 - \phi$, pour un corps pur ($c=1$) et avec la coexistence de deux phases ($\phi=2$), vaut $v=1$.

Dans le cas d'un film comprimé à température fixée, la pression restera constante lors d'une transition. Idéalement, les plateaux correspondant à des transitions sont rigoureusement horizontaux. Expérimentalement, on trouve que la pente n'est pas parfaitement nulle. Les interactions répulsives dans le film, ainsi que le contrôle difficile du taux d'humidité de l'air, explique la légère pente [4].

Une isotherme schématique, est représentée pour décrire les changements de phases caractéristiques d'un film bidimensionnel. La pression de surface est tracée en fonction de l'aire occupée par molécule du film ou par unité monomère dans le cas d'un polymère; ($A = \Sigma / \text{molécule ou unité monomère}$, avec Σ l'aire de surface)

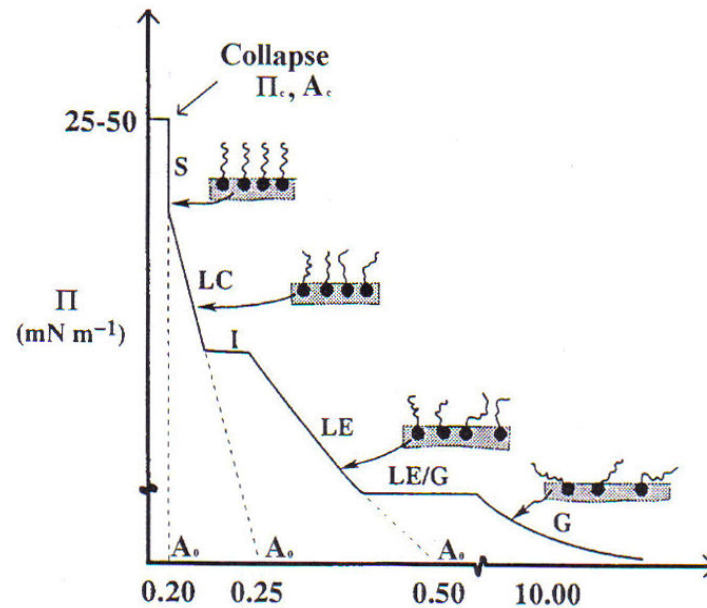


Figure IV.6. Isotherme de compression idéalisée pour des amphiphiles moléculaires [5].

G : phase gazeuse. *LE/G* et *I* : transition de phase. *LE* : phase liquide expansé. *LC* : phase liquide condensé. *S* : phase solide. A_c : aire moléculaire au point de collapse. A_0 : aire moléculaire de la phase considérée, extrapolée à $\Pi = 0$ mN/m. Différentiation des phases basées sur le module de compressibilité (voir tableau IV-1)

Aux grandes aires par molécule, le film est l'état gazeux : les molécules sont séparées par de grandes distances, les forces d'interactions intermoléculaires sont alors négligeables.

Par compression latérale du film, un plateau de coexistence de phases apparaît. Le film présente alors des zones de liquide expansé (*LE*) en présence de gaz : il s'agit d'un régime de mousse.

Aux densités plus élevées du film, ce dernier sort de la coexistence de phase, il ne se présente que sous la phase *LE*. Rapidement une nouvelle transition apparaît : coexistence de phase de liquides de densités différentes : liquide expansé (*LE*) – liquide condensé (*LC*). La largeur et la hauteur du plateau dépendent de la température [6].

La zone de transition est délimitée, tout comme les diagrammes (*P,V*) classiques, par la courbe binodale en forme de cloche. Au dessus d'une température supérieure à une température critique ce plateau disparaît.

Pour les plus petites aires par molécule, la phase liquide condensé puis la phase solide apparaissent. Lorsque l'entassement des molécules est maximal, une faible variation de l'aire moléculaire conduit à la destruction du film et à la formation d'agrégats tridimensionnels. Ce point est appelé le point de collapse du film, il est considéré comme une chute rapide de la pression à la surface ou bien comme une cassure horizontale de l'isotherme si la monocouche est dans un état liquide. L'aire moléculaire du collapse représente l'aire moléculaire minimale occupée par chaque molécule à l'interface air-eau.

Il est connu que la nature de la monocouche dépend partiellement de la force des interactions interfaciales avec les molécules et les interactions entre les segments du polymère [7,8].

Par la suite les propriétés viscoélastiques de la monocouche du polymère dépendront de ces interactions. A partir des courbes expérimentales de $\pi=f(A)$ ou $\pi=f(\Gamma)$, on peut calculer le module d'élasticité statique classique ε_0 dans le cas des compressions hydrostatiques.

$$\varepsilon_0 = -A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right)_T = \Gamma \left(\frac{\partial \pi}{\partial \Gamma} \right)_T = - \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln A} \right)_T \quad \text{Équation IV-9}$$

ε_0 : Module d'élasticité, Γ : Concentration de la surface

On peut aussi définir la compressibilité du film comme étant l'inverse du module d'élasticité et qui peut être calculée à partir de la tangente à l'isotherme de compression :

$$C_s = -\frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T \quad \text{Équation IV-10}$$

La compressibilité statique est plus élevée dans les états les moins condensés du film. Les correspondances des valeurs du module d'élasticité pour les différentes phases sont données dans le tableau IV.1 :

Tableau IV-1. Correspondance des phases en fonction du module d'élasticité [9]

Phase	ϵ_0 (mN/m)
LE	12,5 → 50
LC	100 → 250
S	1000 → 2000

Comparée aux autres techniques de dépôt, l'interface air-eau offre une opportunité unique pour l'étude des processus d'auto-assemblage, pour les raisons suivantes [10] :

- i) Le substrat (eau) est extrêmement bien défini car il est homogène.
- ii) L'effectif des dimensions du processus d'assemblage est réduit de 3 à 2 dimensions, car les molécules sont limitées à la surface de l'eau sur laquelle elles sont libres dans leurs mouvements dans le plan.
- iii) Les récents développements des sources synchrotroniques fournissant les rayons X intenses, permettent de réaliser des expériences de diffraction pour des films monomoléculaires sur une interface air-eau.

Les films de Langmuir formés par les amphiphiles de faible masse molaire sur une interface air-eau représentent l'un des types les plus simples de systèmes moléculaires organisés. Ces films sont fragiles et tendent à se réorganiser de nouveau de façon dynamique [11]. Au contraire, des films de Langmuir formés par des polymères amphiphiles ont l'avantage d'avoir une meilleure stabilité mécanique et thermique [11,12]. La formation de la monocouche des polymères amphiphiles est un processus organisé qui implique des changements de conformations des parties hydrophiles et l'arrangement des chaînes alkyles et par la suite le couplage des deux processus. La proportion entre parties hydrophiles et hydrophobes joue un rôle important dans la formation d'une monocouche stable à l'interface air-eau [13-16].

Les monocouches de polymères amphiphiles à l'interface air-eau ont suscité l'intérêt de nombreux scientifiques ces dernières années en raison de leurs applications dans différents domaines comme la stabilisation des émulsions et la modélisation des membranes biologiques [17-19], l'adhésion, la lubrification et la stabilisation des colloïdes dispersés [20] dans le domaine industriel.

Arnt et al. [21] ont par exemple testé les films monocouches dérivant du poly(méthaphénylène éthylène) dans le domaine de l'activité membranaire. Ce système permet de générer une grande variété de matériaux ayant une activité de surface avec des fonctions chimiques multiples.

Ogi et al. [12] ont démontré que l'introduction par voie chimique de chromophores dans des monocouches de polymères diminue l'agrégation des chromophores et permet d'homogénéiser leur distribution au niveau des monocouches de film.

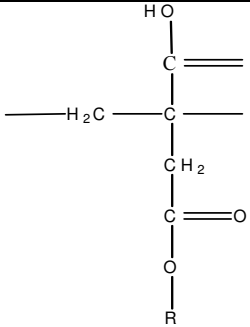
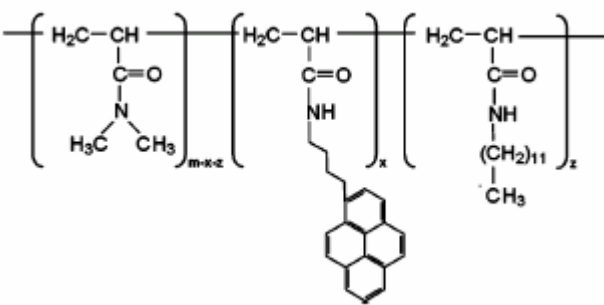
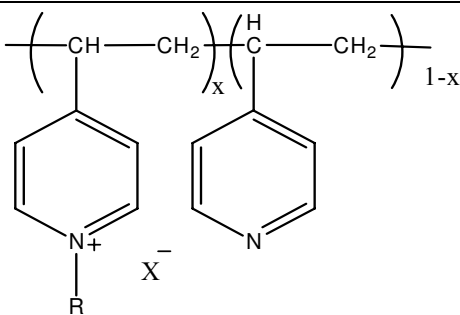
L'adsorption de polymères aux interfaces joue un rôle important dans de nombreux processus biologiques et technologiques. Shen et al. [13] ont incorporé des groupements azoïques dans des films de polymères amphiphiles (composés de microgels comme partie hydrophile et de longues chaînes alkyles comme partie hydrophobe) afin de prouver la performance de la birefringence optique induite.

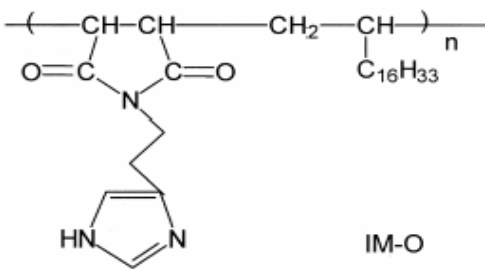
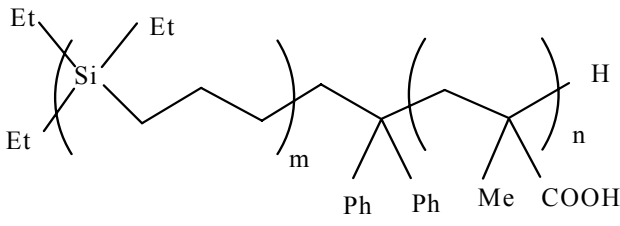
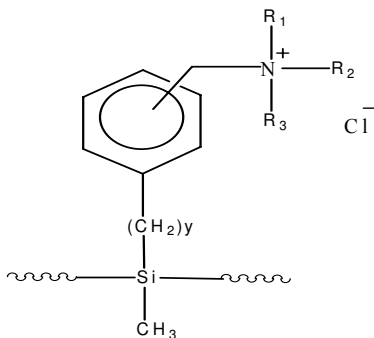
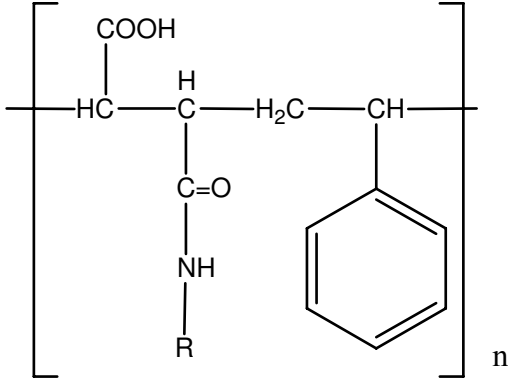
Nishikawa et al. [22] ont étudié les films monocouches en nids d'abeille et les ont utilisés comme matrices pour l'immobilisation de molécules bifonctionnelles, une application visée étant la conception de membranes artificielles de base pour les vaisseaux sanguins.

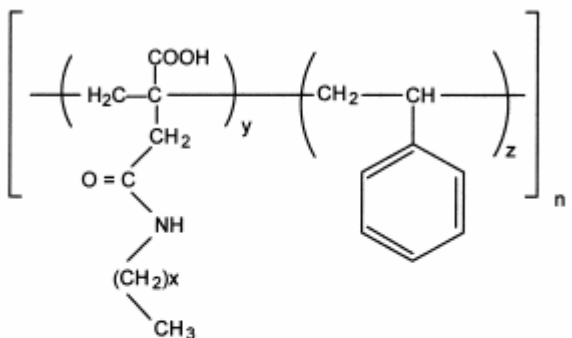
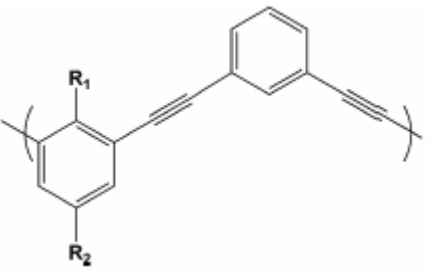
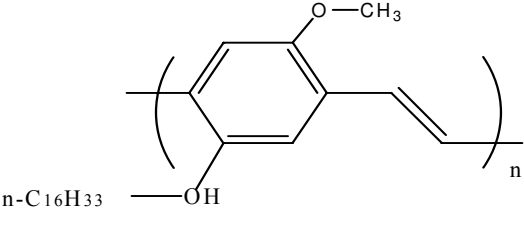
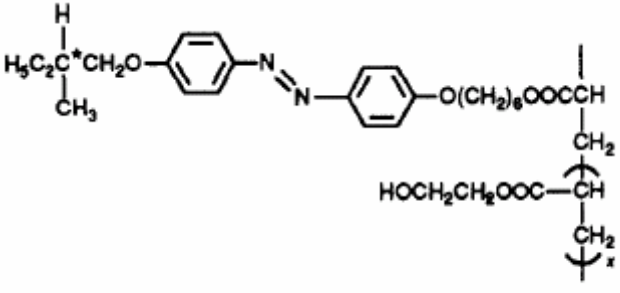
En parallèle, les films monocouches formés par des copolymères amphiphiles triblocs ont été étudiés [3,23]. Les copolymères triblocs forment des monocouches stables et pourraient être utilisés pour la conception de nouveaux matériaux biocomposites nanostructurés ou de membranes à perméabilité contrôlée d'oxygène et d'azote [24] .

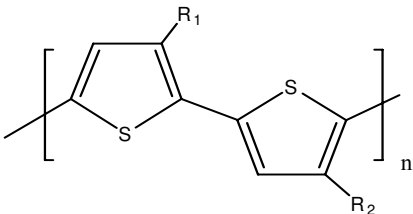
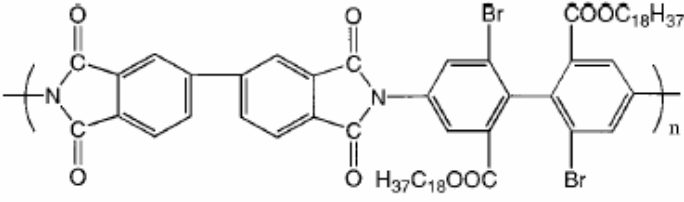
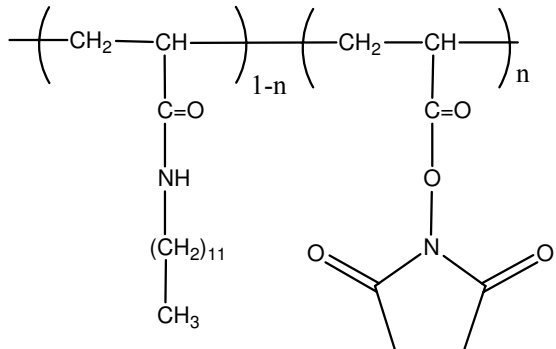
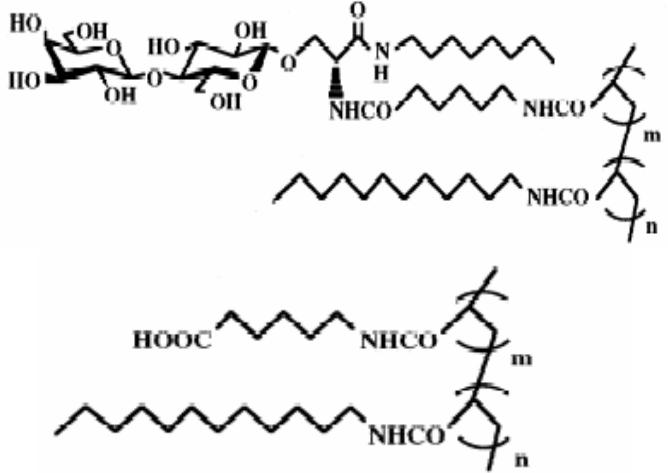
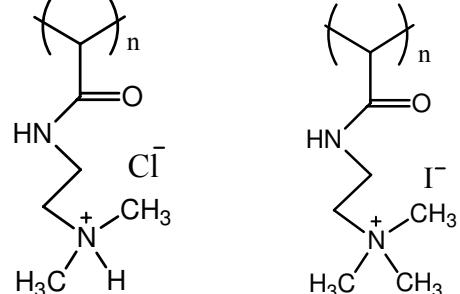
Le tableau IV-2 résume les travaux sur les films de Langmuir de polymères amphiphiles publiés ces quinze dernières années (de 1991 à 2006). On peut dire que, dans la plupart des cas, le transfert de ces films sur des supports solides a été étudié (réalisation de films de Langmuir-Blodgett).

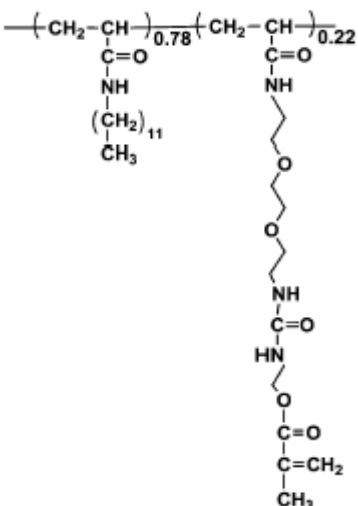
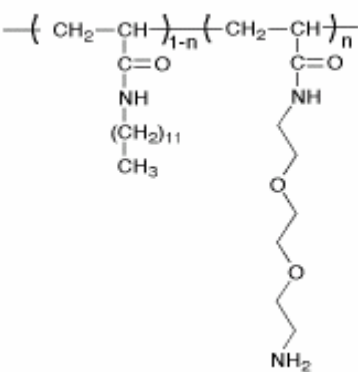
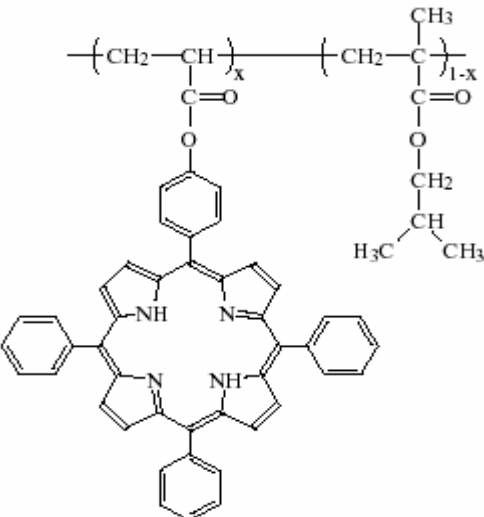
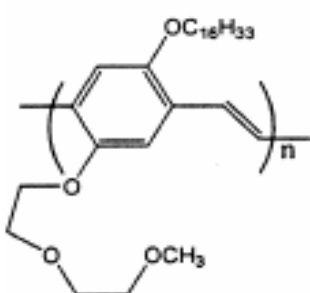
Tableau IV-2. Films de Langmuir réalisés à partir de polymères amphiphiles

Polymères	Architecture	Référence
Polyitaconates	 <p> $R = -(CH_2)_7-CH_3$ $R = -(CH_2)_9-CH_3$ $R = -(CH_2)_{11}-CH_3$ $R = -C_6H_5$ </p>	[25]
Polystyrène- poly oxyde d'éthylène: copolymères à bloc variant par la longueur du PEO	Poly(styrène-bloc-oxyde d'éthylène)	[26-28]
Poly(N,Ndiméthyl acrylamide) modifié par l'incorporation de 0,33% de dérivés pyrényle		[20]
Poly(N-alkyl-4 vinylpyridine)s quaternisés par une famille de bromures d'alkyle	 <p> $R = nC_8H_{17}$ $X^- = Br^-$ $R = nC_{10}H_{22}$ $X^- = I^-$ $R = CH_2=CH(CH_2)_9$ $X^- = Br^-$ $R = nC_{12}H_{25}$ $X^- = Br^-$ $R = nC_{14}H_{29}$ $X^- = Br^-$ $R = nC_{16}H_{33}$ $X^- = Br^-$ $R = nC_{18}H_{37}$ $X^- = Br^-$ $R = nC_{20}H_{41}$ $X^- = Br^-$ $R = nC_{22}H_{45}$ $X^- = Br^-$ $R = CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2$ $X^- = I^-$ $R = CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2$ $X^- = I^-$ </p>	[29]

<p>Poly(N-(2-(4imidazolyl)éthyl)maleimide-alt-1-octadécène (IM-O)</p>	 <p style="text-align: center;">IM-O</p>	<p>[30]</p>
<p>Copolymère amphiphile ionique dibloc (diéthylsilacyclobutane)_n-b-(acide méthacrylique)_n</p>		<p>[31,32]</p>
<p>Polysilane amphiphile portant un site ammonium</p>		<p>[33]</p>
<p>Copolymères alternés : poly[acide N-monopropyl maléamique-alt-styrène] (NPMA-alt-S) poly[acide N-monodécyl maléamique-alt-styrène] poly(NDMA-alt-S)</p>	 <p style="text-align: center;">R = -(CH₂)_x-CH₃ (x=2 NPMA-alt-S) (x=9 NDMA-alt-S)</p>	<p>[7]</p>

<p>Copolymères amphiphiles : N- acide alkylitaconamique-co- styrène</p>	 <p> $x = 2$: NPIA-co-S $x = 3$: NBIA-co-S $x = 5$: NHIA-co-S $x = 7$: NOIA-co-S $x = 9$: NDIA-co-S $x = 11$: ND₀IA-co-S </p>	<p>[34]</p>
<p>Poly(phénylène éthynylène) contenant des amines primaires et différentes chaînes alkyles variables par leurs longueurs</p>		<p>[21]</p>
<p>Poly(2-méthoxy-5-(n- hexadécyloxy-p- phénylènevinylène) (MH-PPV)</p>		<p>[14]</p>
<p>Copolymères amphiphiles</p>	 <p>I, $x = 0, 1, 5, 10$</p>	<p>[35]</p>

<p>Poly(3'-alkyl-3-(2,5,8-trioxanonyl)-2',5-bithiophène)</p>		<p>[10]</p>
<p>Octadécyl polyimide substitué</p>		<p>[6]</p>
<p>Copolymère de dodécylacrylamide avec 6-acryloxysuccinimide (SuOA)</p>		<p>[36]</p>
<p>Films en nids d'abeille</p>		<p>[22]</p>
<p>Poly(chlorure de N, N diméthylaminoéthylacrylamide), Poly(Iodure de N, N, N triméthylaminoéthylacrylamide)</p>		<p>[37]</p>

<p>Poly(N-dodécylacrylamide)-co-(2,2'-(éthylène dioxy)bis(éthylamine)) PDPA-DADOO Poly(N-dodécylacrylamide)-co-méthacryloyle) PDPA-M</p>		<p>[38]</p>
<p>Copolymère de dodécylacrylamide avec 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine) (DADOO)</p>		<p>[36]</p>
<p>Poly(isobutylméthacrylate -co-5-(4-acryloyloxyphényl)-10,15,20-triphénylporphyrine)</p>		<p>[39]</p>
<p>Poly(2-méthoxy,5-(8-méthoxy-3,6-dioxa-1-undécoxy)-p-phénylène vinylène)</p>		<p>[14]</p>

II- Films de Langmuir préparés à partir des nouveaux polymères amphiphiles cationiques

II-1. Description générale des isothermes obtenues

Une première isotherme de compression a été obtenue avec le polyPAAC12 (n°2) pour un dépôt de 40 μL d'une solution préparée dans le chloroforme à 0,5 mg/mL à 25°C. Cette isotherme révèle des transitions qui seront caractéristiques des monocouches obtenues pour des quantités déposées de cet ordre de grandeur.

La courbe de l'isotherme (π -A) dans l'eau pure se compose de trois parties traduisant diverses transitions conformationnelles du polymère (Figure IV-7) :

↳ Dès le début de l'expérience, et donc pour des aires moléculaires élevées, on observe une pression de surface déjà élevée de l'ordre de 10 mN/m qui correspond à un plateau de transition liquide expansé \rightarrow liquide condensé. Ceci montre qu'à ce stade, les unités monomères interagissent déjà entre elles et que le film est déjà organisé.

↳ A une pression de surface avoisinant 12 mN/m, la phase liquide condensé (LC) apparaît, l'isotherme augmente avec une pente constante jusqu'à 29 mN/m. Cela correspond à une compaction du film partiellement dissous dans la sous-phase. Quelques auteurs appellent cette phase "mushroom" mais en raison de l'enchevêtrement considérable des chaînes, le terme "quasi-brush" apparaît plus réaliste.

↳ A une pression de surface supérieure à 29 mN/m, le film se casse et on a des agrégats tridimensionnels.

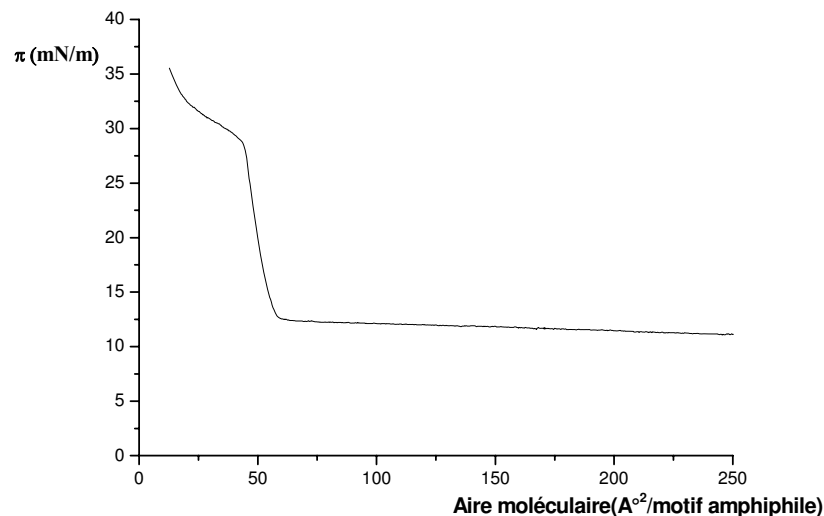


Figure IV-7. Isotherme de compression du polyPAAC12 (n°2) dans l'eau pure
 $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 40 \mu\text{L}$, $V_t= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température= 25°C

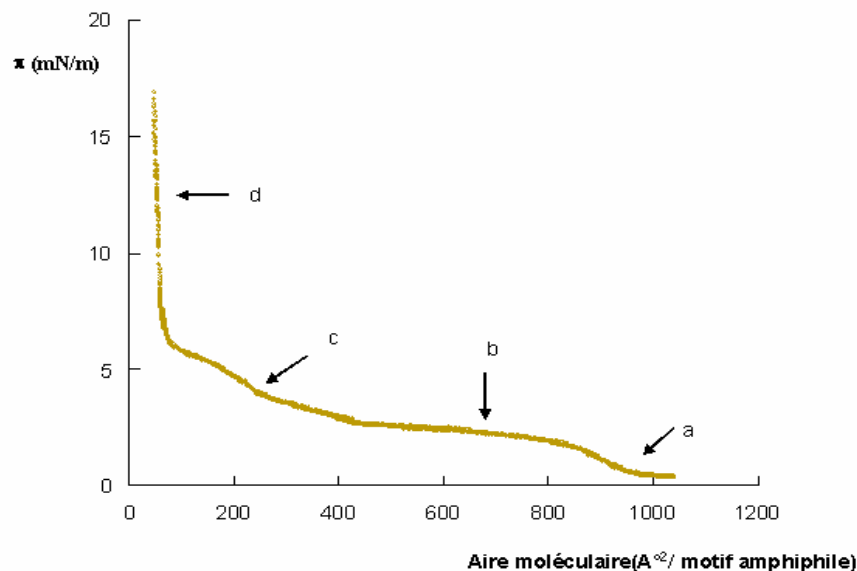
Un résultat marquant par rapport à l'état de l'art est l'absence de la phase gazeuse sur l'isotherme de compression qui montre que le film est déjà organisé.

Dans le but d'essayer de mettre en évidence la phase gazeuse dans les isothermes de compression, on a ensuite réalisé une expérience avec une quantité déposée quatre fois moindre de ce même polymère (polyPAAC12 (n°2)) dans les mêmes conditions.

Sur la courbe $\pi = f(A)$ correspondante (Figure IV-8), on distingue différentes régions associées aux diverses conformations du polymère ainsi que les transitions correspondantes :

- A des pressions de surface faibles, l'état gazeux est observé caractérisé par un déploiement de la macromolécule à l'interface. En raison de la faible quantité déposée à l'interface, les unités monomères s'étalent sur le plan, tout en minimisant les interactions entre elles.
- A des pressions de surface avoisinant 2mN/m, un plateau est observé dans l'isotherme, ce plateau signale la présence d'une transition gaz/liquide expansé, et il est associé à la pénétration des segments hydrophiles dans la sous-phase. Cette transition peut être interprétée comme un changement conformationnel au cours duquel les segments du polyPAAC12 ($n^{\circ}2$) sont ancrés à la surface par les chaînes du dodécyle. Ces derniers quittent l'interface pour aller dans la sous-phase.
- Au dessus du plateau, le comportement du polymère est différent. La pression de surface augmente lors de la compression. On est dans la phase liquide expansé.
- A une pression de surface supérieure à 6mN/m, l'isotherme commence à montrer une résistance à la compression, due à la résistance du film condensé qui est dans un régime "brosse". Mais on n'atteint pas le point de collapsé dans ces conditions.

En conclusion, ces premiers résultats montrent que, pour des conditions de dépôt standard utilisées dans la littérature (cf. Figure IV-7), les films obtenus avec ces nouveaux polymères sont déjà organisés et conduisent à des pressions de surface initiales élevées. Cette organisation initiale apparaît cependant peu maîtrisable, avec des valeurs de π_i pouvant varier d'une expérience à l'autre. Ceci pourrait correspondre à une organisation partielle par ilots à la surface du film formé, difficilement reproductible à l'instant initial.



*Figure IV-8. Isotherme de compression du polyPAAC12($n^{\circ}2$) dans l'eau pure
 $C=0,25$ mg/mL, $V= 20$ μ L, $V_t= 1$ mm/min/barre, Température= 25°C*

II-2. Effet de la quantité de polymère déposée à la surface

La quantité de polymère déposée à la surface peut être modifiée en jouant sur le volume déposé ou sur la concentration de la solution de polymère que nous avons fait varier de 1 à 0,25 mg/mL (Figure IV-9).

Le Tableau IV.3 rassemble les caractéristiques de chacune des courbes isothermes de compression. Ces caractéristiques (A_{col} , A à $\pi=0$, π_{col} , ϵ_{max}) sont obtenues selon un traitement classique des données expérimentales qui est détaillé dans la partie expérimentale (*cf* Chapitre V).

On observe peu de variations de la pression au collapse déterminée par intersections des deux tangentes correspondantes (Tableau IV-3). Les valeurs données dans le tableau montrent cependant une influence logique sur le module d'élasticité du film (ϵ_{max}) dans la phase condensée. En effet, quand le nombre de macromolécules déposées à la surface augmente, on a la formation d'une phase plus condensée caractérisée par un module d'élasticité plus élevé, et le film formé est alors plus rigide. Les autres paramètres caractéristiques du film de Langmuir ne sont pas affectés.

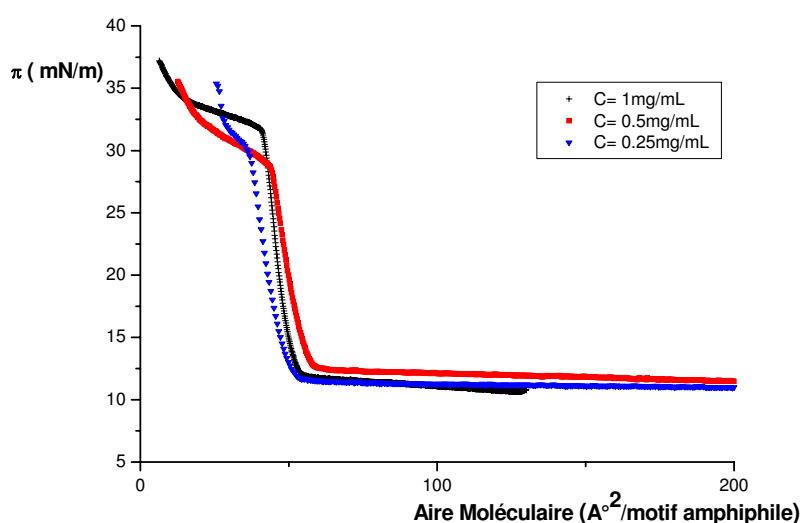


Figure IV-9. Effet de la concentration en polymère dans la monocouche sur les isothermes de compression du polyPAAC12 ($n^{\circ}2$) dans l'eau pure, $V = 40 \mu\text{L}$, $V_t = 8 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

Tableau IV-3. Influence de la concentration de surface initiale sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC12($n^{\circ}2$), Température = 25°C , sous-phase : eau pure

C (mg/mL)	V (μL)	V_t (mm/min/barre)	A_{col} à $\pi=0$ ($\text{A}^{\circ 2}$ /motif amphiphile)	A_{col} ($\text{A}^{\circ 2}$ /motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
1	40	8	56	41	32	110
0,5	40	8	63	44	29	76
0,25	40	8	55	37	30	74
0,5	40	1,5	59	42	32	86
0,5	20	1,5	66	44	31	67
0,5	40	8	63	44	29	76
0,5	30	8	61	41	30	71

II-3. Effet de la vitesse de compression

Nous avons fait varier la vitesse de compression afin de voir son influence sur la structuration des films de Langmuir. En effet, il apparaît que lorsqu'on abaisse la vitesse de compression, les macromolécules ont le temps de s'organiser, et par la suite, on forme des films plus structurés caractérisés par un module d'élasticité plus élevé. Les autres paramètres caractéristiques des films de Langmuir ne semblent pas affectés.

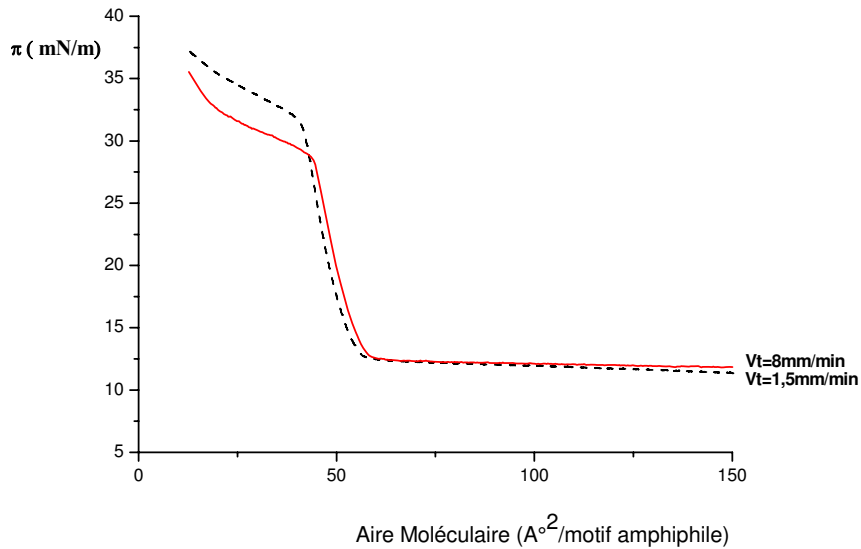


Figure IV-10. Effet de la vitesse de compression sur l'isotherme de compression du polyPAAC12($n^{\circ}2$) dans l'eau pure, $C=0,5$ mg/mL, $V= 40$ μ L, Température= 25° C

Tableau IV-4. Influence de la vitesse de compression sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC12 ($n^{\circ}2$), Température = 25° C, sous-phase : eau pure

C (mg/mL)	V (μ L)	Vt (mm/min/barre)	A_{col} à $\pi=0$ (\AA^2 /motif amphiphile)	A_{col} (\AA^2 /motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
0,5	40	1,5	59	42	32	86
0,5	40	8	63	44	29	76
0,5	30	8	61	41	30	71
0,5	30	5	61	44	31	86

II-4. Effet de la nature de la sous-phase : effet de sel

Pour connaître l'effet de la nature de la sous-phase sur les différentes transitions conformationnelles du film de Langmuir, des isothermes sont réalisées à température ambiante dans l'eau pure et dans une solution saline de NaBr. Le sel NaBr a été choisi car il correspond aux contre-ions Br^- des polymères étudiés. Nous avons travaillé sur trois polymères polyEAAC16 (n°4), polyPAAC16(n°1) et polyEAAC12, pour dégager l'influence du bras espaceur et celle de la longueur de la chaîne alkyle.

En utilisant l'eau pure comme sous-phase, dans le cas du polyEAAC16 (n°4), les transitions du premier ordre n'apparaissent pas sur l'isotherme (*cf* isotherme idéale de la Figure IV-6) car il n'y a pas de plateau qui caractérise la coexistence de deux phases de natures différentes (Figure IV-11). C'est donc la croissance de la pression de surface au cours de la compression jusqu'au point de collapse qui témoigne des changements de conformations subis par la monocouche à l'interface.

Dans un premier temps, la pression de surface augmente progressivement de 6 à 9 mN/m caractérisant le passage du liquide expansé au liquide condensé. Après, une augmentation brutale de la pente caractérise l'apparition de la phase liquide-condensé lorsque la pression de surface atteint 9 mN/m.

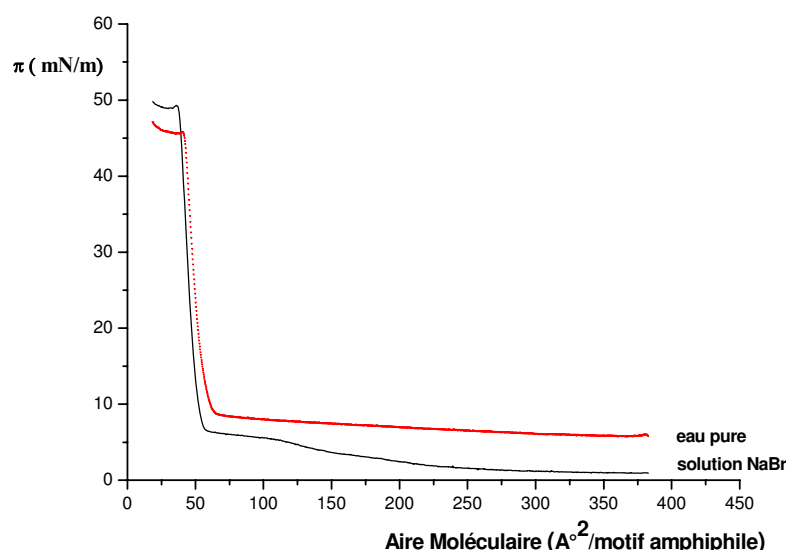


Figure IV-11. Isotherme de compression du polyEAAC16(n°4) dans :
 (a) eau pure, (b) $[\text{NaBr}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}$, $C = 0,5 \text{ mg/mL}$,
 $V = 30 \mu\text{L}$, $V_t = 5 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

Tableau IV-5. Influence de la nature de la sous-phase sur les paramètres de compression des isothermes du polyEAAC16 (n°4), C=0,5 mg/mL, V=30 µL, Vt= 5mm/min/barre, Température= 25°C

Nature de la sous phase	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ (Å ² /motif amphiphile)	A_{col} (Å ² /motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
Eau déionisée	6	60	42	46	133
Solution saline de NaBr à 2,5.10 ⁻⁴ M	1	57	38	49	151

En utilisant la solution saline (Figure IV-11), la pression de surface augmente progressivement de 1 à 6 mN/m caractérisant l'état gazeux, puis on observe le plateau de transition gaz-liquide expansé. L'état de la monocouche change une nouvelle fois lorsque la pression de surface atteint 6mN/m du fait du changement de la pente de la courbe. Dans l'intervalle allant de 6 à 49 mN/m, on a le passage d'un état expansé vers un état liquide condensé.

La valeur de la pression à l'état initial est fortement abaissée ($\pi_i=1$ mN/m), on peut considérer cette fois que la phase gazeuse est présente. Cela nous ramène à dire qu'il y a un effet de relargage des macromolécules à l'interface air-eau et par la suite le déploiement de ces dernières par diminution des interactions électrostatiques (le sel accentue l'effet hydrophobe). Ceci est en accord avec les résultats de Mouri et al. [32], Xiong et al. [40] qui ont démontré que les forces répulsives entre les chaînes du poly(acide méthacrylique) augmentent en présence de sel et que ces forces répulsives expansent la monocouche. Cependant, dans d'autres cas [25,29,30,41], on observe qu'il n'y a pas de différence notable par changement de la nature de la sous-phase.

Dans le cas présent du polyEAAC16 (n°4), on observe également une légère augmentation (+10%) de la rigidité du film au collapse. Mais cette augmentation peut être beaucoup plus importante. En effet, pour le polymère polyPAAC16 (n°2) (Figure IV-12, Tableau IV-6), la valeur de ϵ_{max} est quasiment doublée en présence de sel. En revanche, dans d'autres cas, cette variation de ϵ_{max} apparaît négligeable comme le montre l'effet de la concentration du sel pour le polyEAAC12 (Figure IV-13, Tableau IV-7). Pour ce dernier polymère, la valeur de π_i tend progressivement vers zéro avec l'augmentation de la concentration de sel tandis que les autres paramètres caractéristiques de l'isotherme présentent une variation négligeable.

De manière générale, on observe donc que la variation de la rigidité du film en présence de sel augmente avec le caractère hydrophobe du polymère selon la séquence:

$$polyEAAC12 < polyEAAC16 (n^{\circ}4) < polyPAAC16 (n^{\circ}2).$$

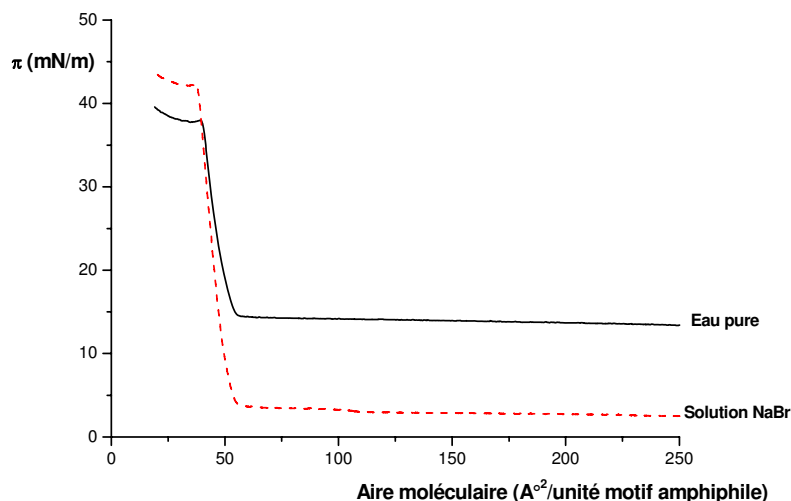


Figure IV-12. Isotherme de compression du polyPAAC16 ($n^{\circ}1$) dans :
 (a) eau pure, (b) $[NaBr] = 2,5 \cdot 10^{-4} M/L$, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \mu L$, $Vt= 4 \text{ mm/min/barre}$,
 Température= $25^{\circ}C$

Tableau IV-6. Influence de la nature de la sous-phase sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC16 ($n^{\circ}2$), $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V=30 \mu L$, $Vt= 4 \text{ mm/min/barre}$,
 Température= $25^{\circ}C$

Nature de la sous phase	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ ($A^{\circ 2}/\text{motif amphiphile}$)	A_{col} ($A^{\circ 2}/\text{motif amphiphile}$)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
Eau déionisée	12	52	41	37	79
Solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} M$	2	56	38	42	134

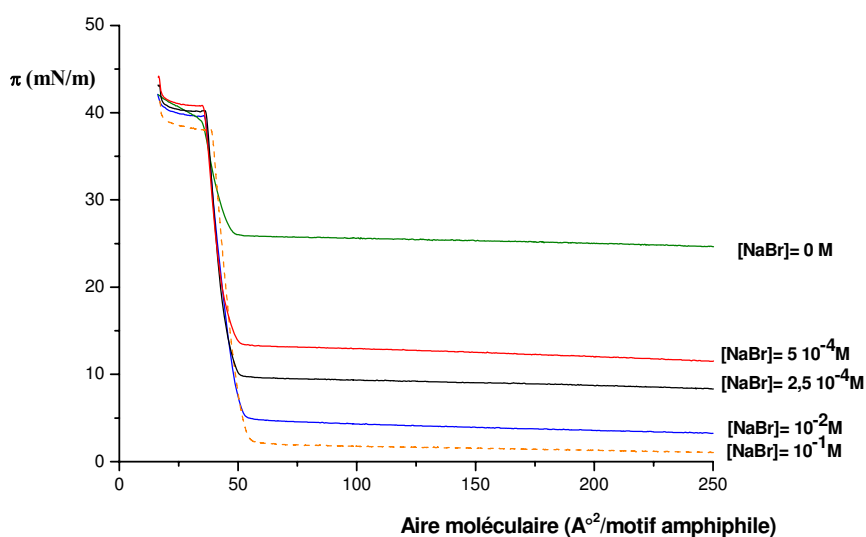


Figure IV-13. Effet de la concentration de la solution saline de NaBr sur l'isotherme de compression du polyEAAC12, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \mu L$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$,
 Température= $25^{\circ}C$

Tableau IV-7. Influence de la concentration de la solution saline de NaBr sur les paramètres de compression des isothermes du polyEAAC12, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V=30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt=5 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

Concentration de la solution saline de NaBr	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ ($\text{Å}^2/\text{motif amphiphile}$)	A_{col} ($\text{Å}^2/\text{motif amphiphile}$)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	5	46	32	40	122
$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	10,6	48	36	40	120
10^{-3} M	2,55	50	36	40	124
10^{-2} M	2,84	51	37	39	116
10^{-1} M	0,8	51	40	37	129

II-5. Stabilité des films

II-5.1. Hystérèse

Pour étudier la stabilité des films de Langmuir, il est nécessaire d'effectuer des expériences d'hystérèse en réalisant des cycles de compression-expansion [28,42-46]. Nous avons travaillé avec les polymères polyPAAC16, polyEAAC16 et polyEAAC12.

Dans tous les cas (Figures IV-14 à IV-18), on observe sur les isothermes obtenues après plusieurs cycles de compression et d'expansion que les paramètres de la phase liquide condensé sont pratiquement constants. En revanche, le niveau du plateau est modifié à chaque compression-expansion. Cela indique que le polymère ne retrouve pas son organisation expansée initiale, le processus n'est pas réversible. En revanche, l'état le plus condensé est tout à fait reproductible après plusieurs cycles de compression/expansion.

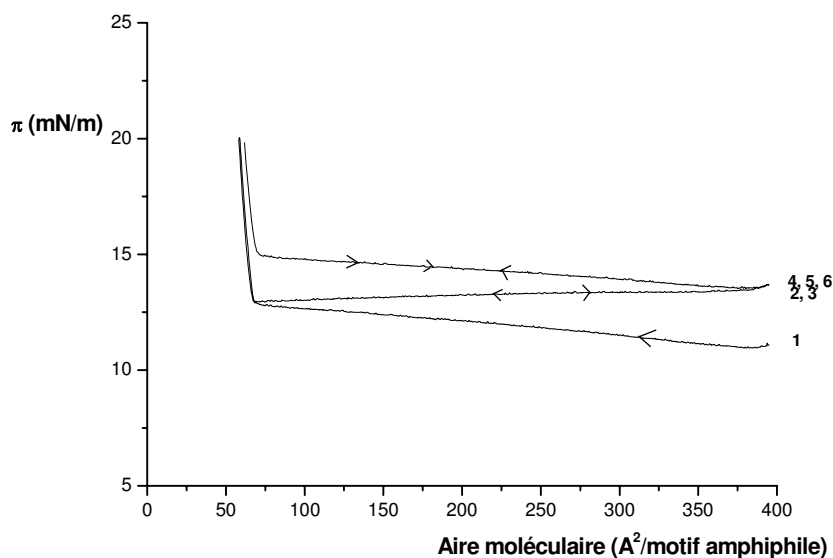


Figure IV-14. Etude de l'hystérèse du polyPAAC16 ($n^\circ 2$) dans l'eau pure, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V=30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt=5 \text{ mm/min/barre}$, nombre de cycles=3, Température= 25°

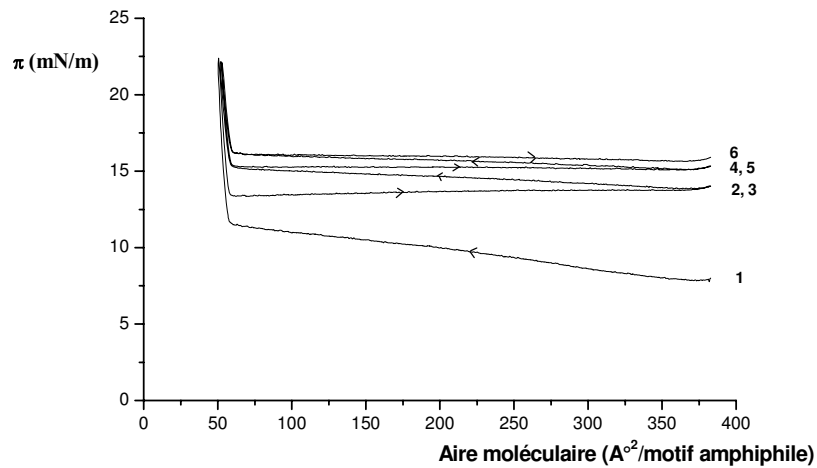


Figure IV-15. Etude de l'hystérèse du polyEAAC16 (n°4) dans une solution saline de NaBr à basses pressions, $C=0,5$ mg/mL, $V= 30$ μ L, $Vt= 5$ mm/min/barre, nombre de cycles=3, Température= 25°C

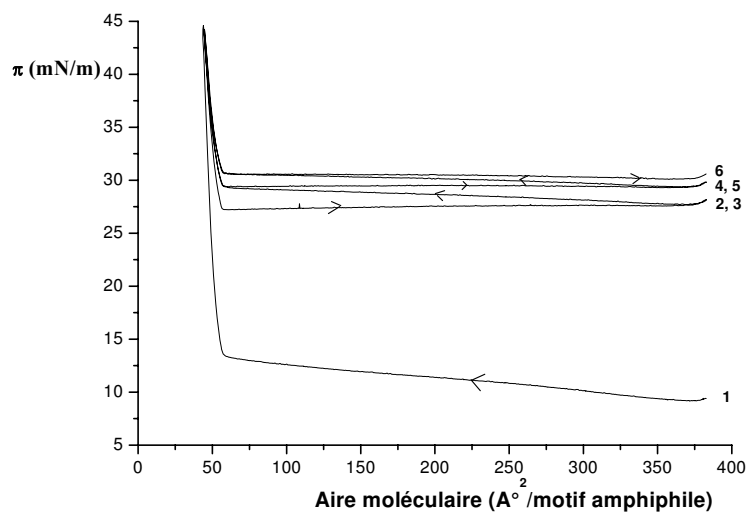


Figure IV-16. Etude de l'hystérèse du polyEAAC16(n°4) dans une solution saline de NaBr à hautes pressions, $C=0,5$ mg/mL, $V= 30$ μ L, $Vt= 5$ mm/min/barre, nombre de cycles=3, Température= 25°C

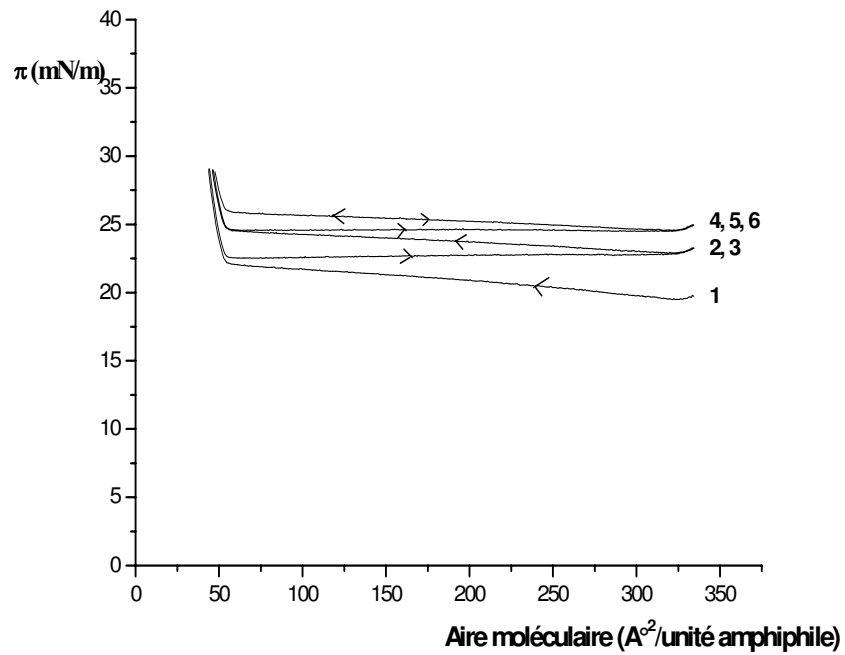


Figure IV-17. Etude de l'hystérèse du polyEAAC12 dans l'eau pure
 $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ } \mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, nombre de cycles=3, Température= 25°C

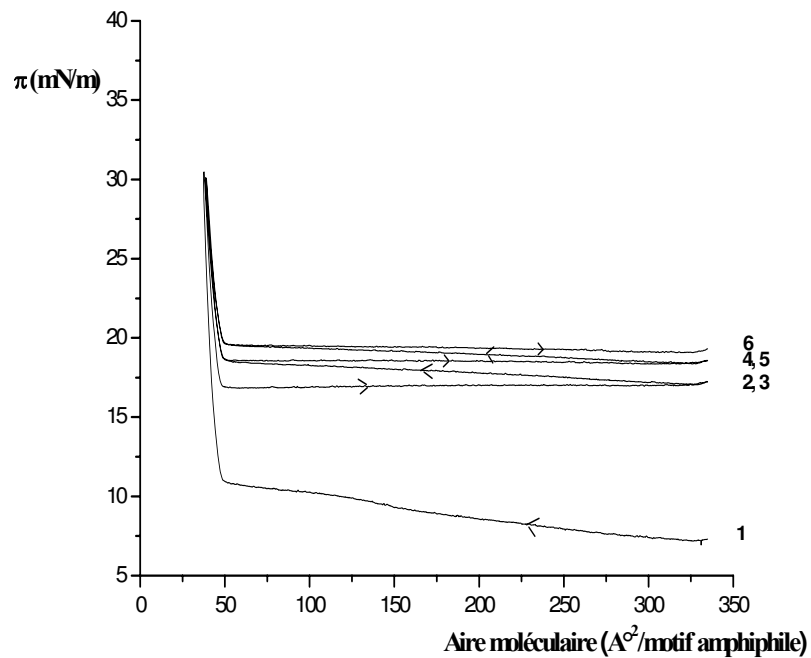


Figure IV-18. Etude de l'hystérèse du polyEAAC12 dans une solution saline de NaBr
 $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ } \mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, nombre de cycles=3, Température= 25°C

II-5.2. Cinétique de relaxation des films de Langmuir

Une autre façon d'étudier la stabilité du film est d'analyser l'évolution de la pression de surface en fonction du temps. Les figures (IV-19 et IV-20) illustrent les résultats obtenus dans l'eau pure d'une part et dans une solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M/L d'autre part. La durée de chaque palier pour une pression donnée a été de 60 minutes.

Dans le cas où la sous-phase est l'eau pure, on observe qu'après un court régime transitoire qui se traduit par une diminution de pression de 0,5 mN/m, la pression de surface se stabilise.

Lorsque la sous-phase est une solution de NaBr, nous avons examiné la transition liquide expansé-liquide condensé (LE-LC) et la phase liquide condensé (LC). On peut noter qu'aux faibles pressions (<35 mN/m), la pression a tout d'abord tendance à augmenter légèrement puis à se stabiliser. Tandis qu'aux plus fortes pressions, on retrouve le phénomène inverse qui a été observé dans l'eau pure.

Dans tous les cas, ces courbes traduisent une bonne stabilité temporelle des films.

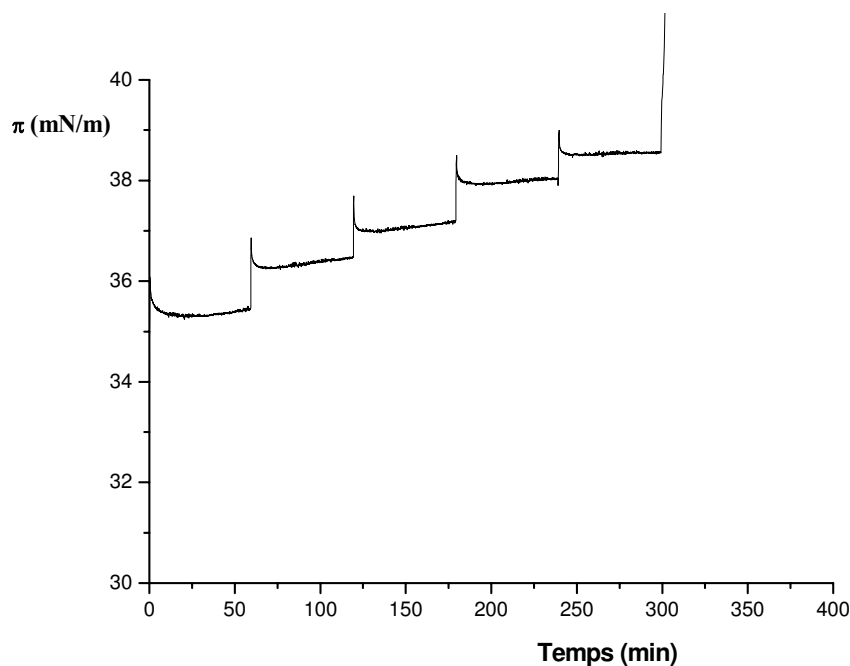


Figure IV-19. Cinétique de relaxation du polyEAAC12 dans l'eau pure
 $C=0,5$ mg/mL, $V= 30$ μ L, $V_t= 5$ mm/min/barre, Température= 25°C

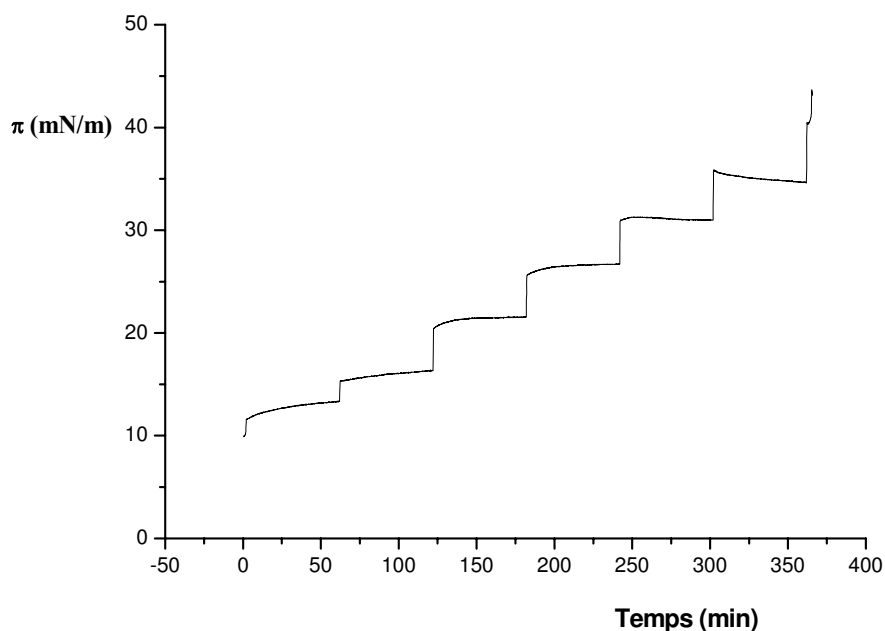


Figure IV-20. Cinétique de relaxation du polyEAAC12 dans une solution saline de NaBr
 $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température= 25°C

II-6. Effet de la longueur de la chaîne alkyle latérale

Nous avons réalisé des isothermes avec des polymères ayant des chaînes latérales qui varient entre C_{12} et C_{16} .

En utilisant l'eau pure comme sous-phase (Figure IV-21, Tableau IV-8), on constate que les valeurs de π au collapse augmentent avec la longueur de la chaîne alkyle. On note une forte augmentation de π_{col} lorsqu'on passe du polymère ayant des chaînes alkyle en C_{14} à celui ayant des chaînes en C_{16} . Les modules ε_{max} correspondants évoluent dans le même sens. Le tableau IV.8 montre aussi que l'aire moléculaire au collapse est la plus élevée pour la chaîne alkyle en C_{16} . Dans le cas des chaînes alkyle en C_{12} - C_{14} , les aires moléculaires sont très voisines.

De manière générale, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle permet une meilleure structuration du film de Langmuir par la migration rapide de la partie hydrophobe à l'interface.

En utilisant une solution saline de NaBr comme sous-phase, (Figure IV-22, Tableau IV-8), l'effet hydrophobe est accentué ce qui favorise la structuration du film de Langmuir pour des chaînes alkyle plus courtes.

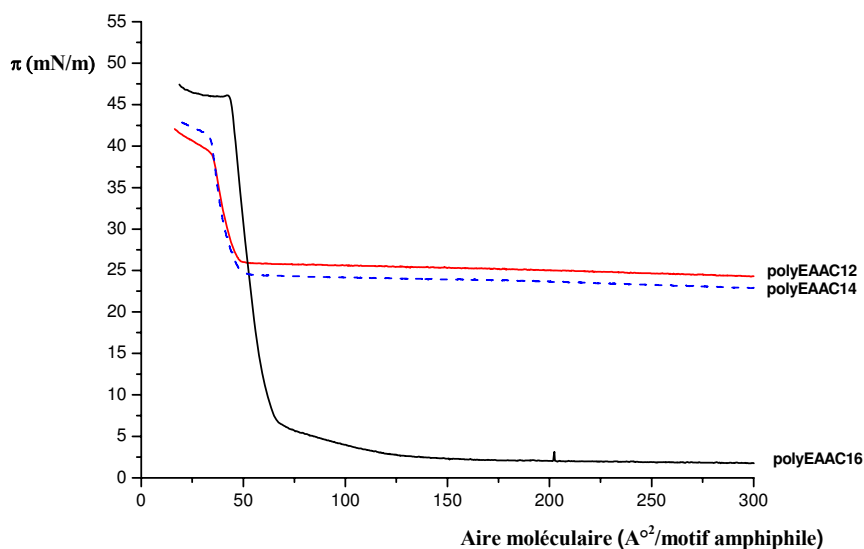


Figure IV-21. Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur l'isotherme de compression dans l'eau pure, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ }\mu\text{L}$, $V_t= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température= 25°C

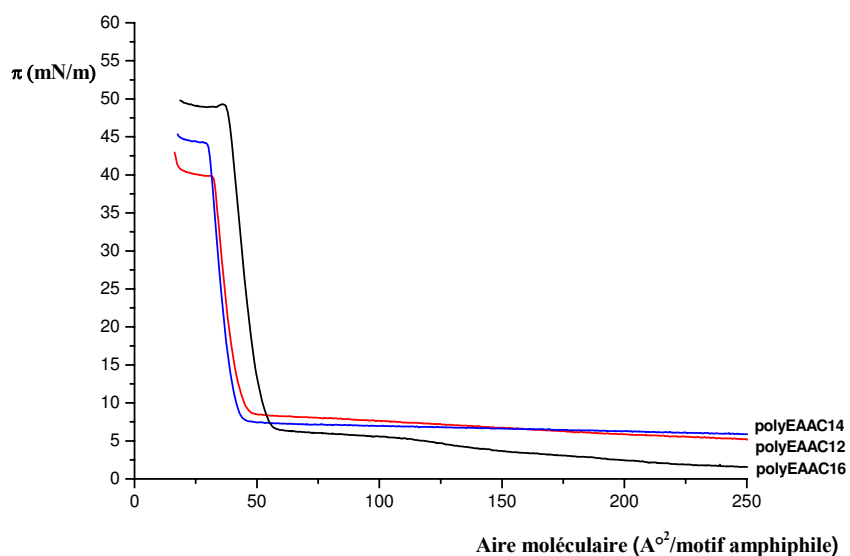


Figure IV-22. Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur l'isotherme de compression dans une solution saline de NaBr, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ }\mu\text{L}$, $V_t= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température= 25°C

Tableau IV-8. Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les paramètres de compression des films de Langmuir, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V=30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

Sous-phase : eau pure					
Polymère	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ ($\text{A}^{\circ 2}/\text{motif}$ amphiphile)	A_{col} ($\text{A}^{\circ 2}/\text{motif}$ amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
polyEAAC12	25	66	35	39	54
polyEAAC14	23	57	34	41	72
polyEAAC16 ($n^{\circ 4}$)	2	69	44	46	128
Sous-phase : solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$					
Polymère	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ ($\text{A}^{\circ 2}/\text{motif}$ amphiphile)	A_{col} ($\text{A}^{\circ 2}/\text{motif}$ amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
polyEAAC12	5	46	32	40	122
polyEAAC14	5	44	30	44	136
polyEAAC16 ($n^{\circ 4}$)	1	57	38	49	151

La figure IV-23 montre la variation de ϵ_{max} en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle latérale. On observe une variation moins marquée dans le cas de la solution saline que dans le cas de la sous-phase aqueuse pure.

Nos résultats sont en accord avec ceux cités dans la littérature montrant la dépendance de la pression au collapse ainsi que de l'aire moléculaire de l'unité répétitive avec la longueur du bloc hydrophobe [3,20,21,25,29,31,34].

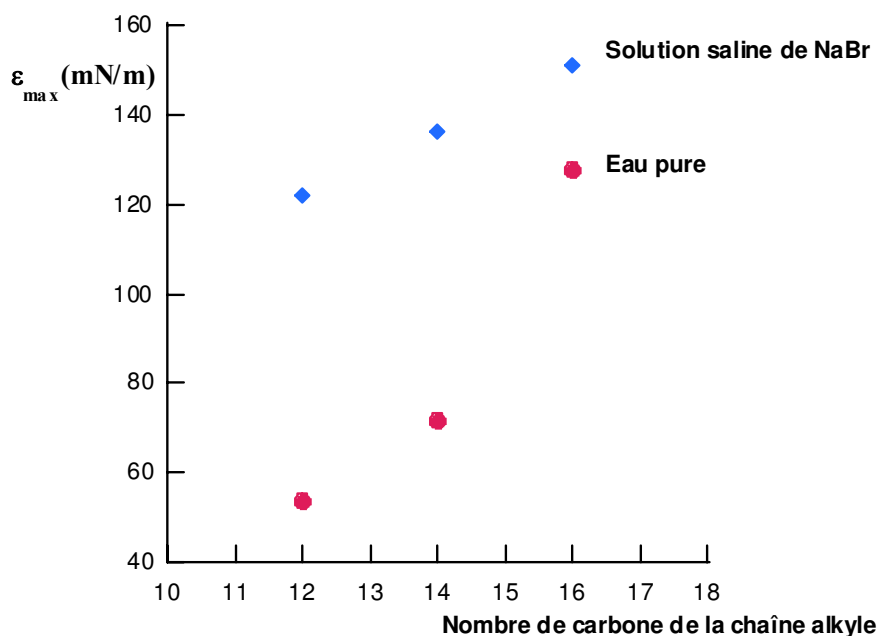


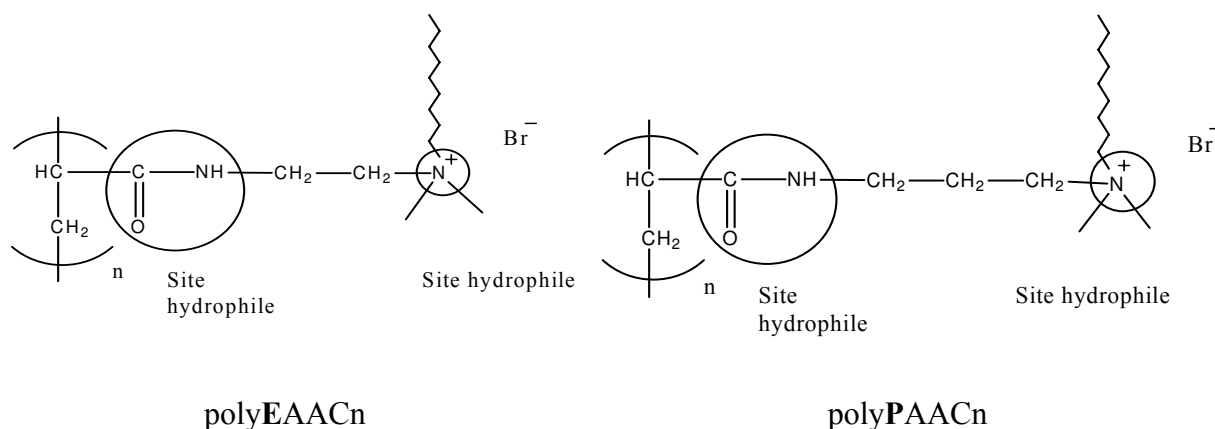
Figure IV-23. Influence du nombre d'atomes de la chaîne alkyle sur le module d'élasticité ϵ_{max} pour les polymères polyEAACn

(a) eau pure (b) $[\text{NaBr}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

II-7. Effet du bras espaceur

L'étude porte sur deux types de polymères : les polyEAACn et polyPAACn, le premier ayant un bras espaceur comportant deux carbones et le second trois carbones



Ce bras espaceur sépare donc deux sites hydrophiles, qui constituent des points d'ancrage sur la sous-phase aqueuse.

Cas d'une chaîne alkyle latérale en C₁₂ :

Les isothermes obtenues dans l'eau pure pour les deux types de polymères dans les mêmes conditions montrent une allure similaire mais les courbes sont décalées d'environ 16 mN/m (Figure IV-24). On observe qu'en particulier, dans le domaine de la phase liquide condensé, la pression est plus importante dans le cas du bras espaceur le plus court, tout comme la pression au collapse. En revanche, le bras espaceur comportant trois atomes de carbones conduit à un film beaucoup plus rigide comme le montrent les valeurs comparées de ε_{\max} .

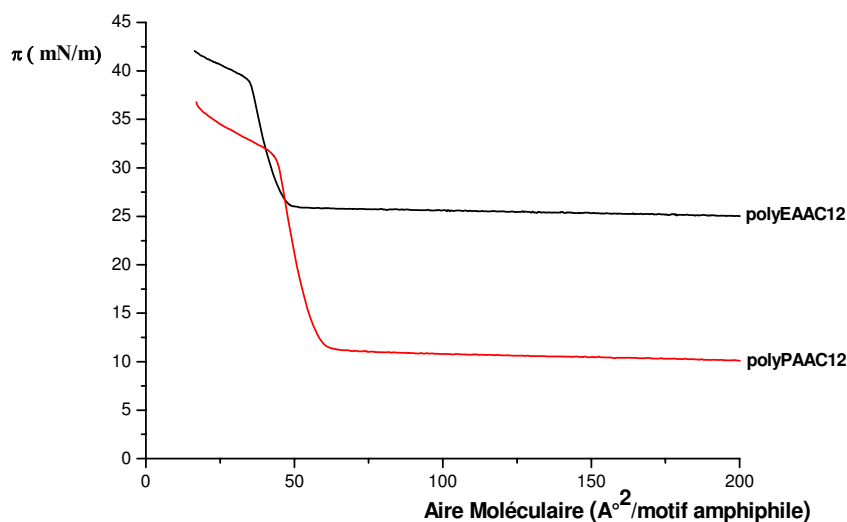


Figure IV-24. Effet du bras espaceur sur l'isotherme de compression dans l'eau pure
 $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température= 25°C
 Cas des polymères polyEAAC12 et polyPAAC12($n=2$)

Tableau IV-9. Influence de la taille du bras espaceur sur les paramètres de compression des films de Langmuir, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V=30 \text{ }\mu\text{L}$, $V_t= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

Sous-phase : eau pure					
Polymère	π_i (mN/m)	$A_{\text{col}} \text{ à } \pi=0$ ($\text{Å}^2/\text{motif}$ amphiphile)	A_{col} ($\text{Å}^2/\text{motif}$ amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
polyEAAC12	25	66	35	39	54
polyPAAC12 ($n^\circ 2$)	9	62	44	31	86
Sous-phase : solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$					
Polymère	π_i (mN/m)	$A_{\text{col}} \text{ à } \pi=0$ ($\text{Å}^2/\text{motif}$ amphiphile)	A_{col} ($\text{Å}^2/\text{motif}$ amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
polyEAAC12	5	46	32	40	122
polyPAAC12 ($n^\circ 2$)	8	57	44	35	125

En utilisant une solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ comme sous-phase (Figure IV-25, Tableau IV-9), on observe tout d'abord une diminution de la pression initiale qui est très marquée pour le polymère ayant un bras espaceur à deux carbones. On note comme précédemment que la pression au collapse est supérieure dans le cas du bras espaceur le plus court, tandis que les rigidités des deux films s'avèrent dans ces conditions tout à fait comparables mais nettement plus élevées que dans le cas de la phase aqueuse sans sel ($\epsilon_{\text{max}} > 120 \text{ mN/m}$). Par ailleurs, l'aire moléculaire (A_{col} à $\pi=0$ ou A_{col}) est nettement plus faible dans le cas du bras espaceur le plus court.

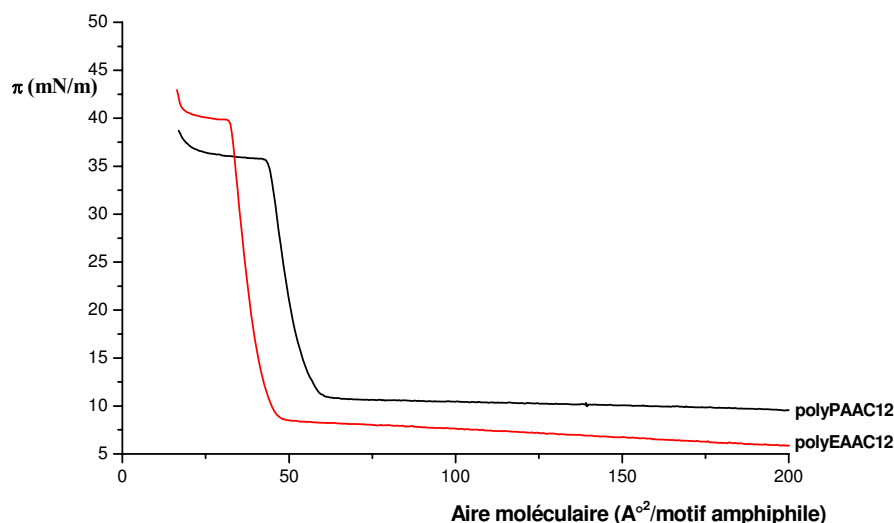


Figure IV-25. Effet du bras espaceur sur l'isotherme de compression dans une solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ }\mu\text{L}$, $V_t= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C . Cas des polymères polyEAAC12 et polyPAAC12($n^\circ 2$)

Cas d'une chaîne alkyle latérale en C₁₆

Les résultats obtenus avec ce polymère, en utilisant l'eau pure, sont donnés sur la figure IV-26 et le tableau IV-10. Ces derniers sont cohérents lorsqu'on compare les deux polymères entre eux et lorsque l'on analyse les différences entre les comportements obtenus pour les deux types de sous-phase, par rapport à ce que nous avons discuté pour la chaîne alkyle latérale en C₁₂. Ainsi, on observe une augmentation conjointe de la pression au collapse et du module d'élasticité pour le bras espaceur le plus court. Dans ce cas, on remarque cependant qu'il n'y a pas de variation de A_{col} très probablement en raison d'un étirement maximal des chaînes alkyle latérale en C₁₆.

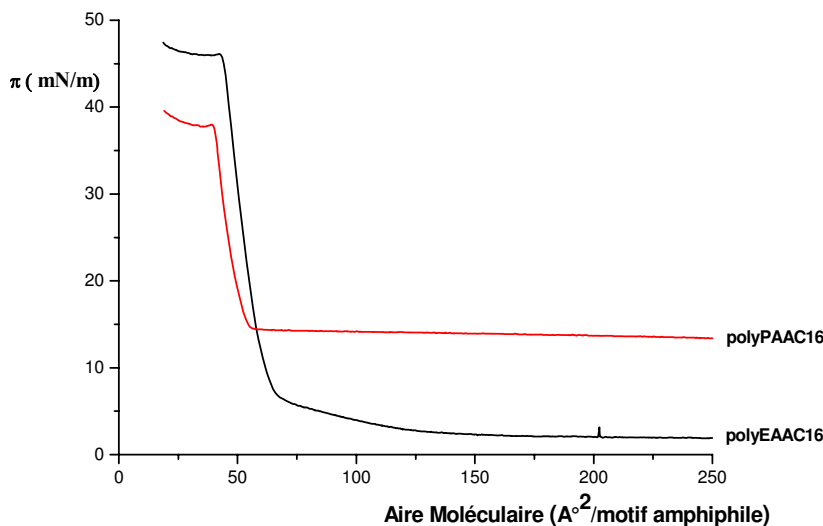


Figure IV-26. Effet du bras espaceur sur l'isotherme de compression dans l'eau pure
 C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C
 Cas des polymères polyEAAC16 (n°4) et polyPAAC16(n°2)

Tableau IV-10. Influence de la taille du bras espaceur sur les paramètres de compression des films de Langmuir, C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température = 25°C

<i>Sous-phase : eau pure</i>					
Polymère	π_i (mN/m)	A _{col} à $\pi=0$ (A ² /motif amphiphile)	A _{col} (A ² /motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
polyEAAC16 (n°4)	2	69	44	46	133
polyPAAC16 (n°2)	12	52	41	37	?
<i>Sous-phase : solution saline de NaBr à 2,5.10⁻⁴ M</i>					
Polymère	π_i (mN/m)	A _{col} à $\pi=0$ (A ² /motif amphiphile)	A _{col} (A ² /motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
polyEAAC16 (n°4)	1	57	38	49	151
polyPAAC16 (n°2)	2	56	38	42	134

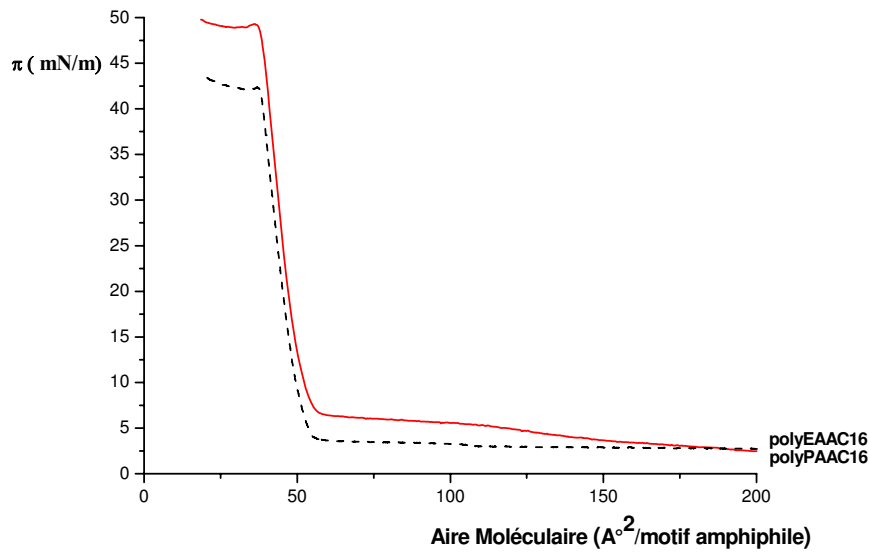


Figure IV-27. Effet du bras espaceur sur l'isotherme de compression dans une solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, $C=0,5$ mg/mL, $V= 30 \mu\text{L}$, $V_t= 5$ mm/min/barre, Température= 25°C . Cas des polymères polyEAAC16 (n°4) et polyPAAC16 (n°2)

II-8. Effet de la masse molaire moyenne du polymère

Afin d'examiner l'influence de la masse molaire moyenne du polymère déposée à l'interface air-eau, nous avons réalisé des isothermes avec deux polymères polyPAAC12 dont les masses molaires M_w sont respectivement $3,3 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^6$ g/mol.

Dans le cas d'une sous-phase aqueuse pure, on observe qu'avec le polymère ayant la masse molaire la plus importante, la pression initiale est la plus faible (9 mN/m). Au point de collapse, les valeurs d'aires par motif amphiphile sont très proches.

En revanche, la rigidité du film est environ deux fois plus importante et la monocouche est détruite à une pression plus faible (31 mN/m) pour le polymère de masse molaire la plus élevée.

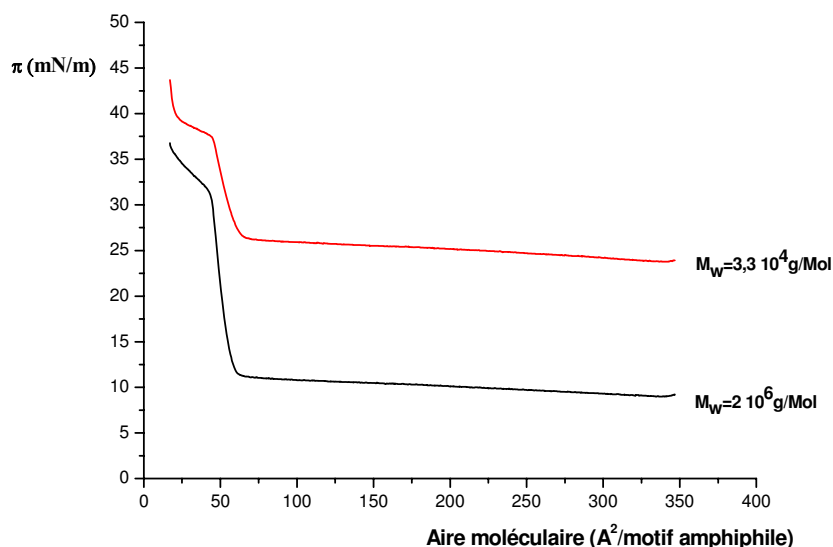


Figure IV-28. Effet de la masse molaire moyenne M_w du polyPAAC12 dans l'eau pure $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

Tableau IV-11. Influence de la masse molaire moyenne M_w sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC12, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V=30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

<i>Sous-phase : eau pure</i>					
Polymère	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ (A^2/motif amphiphile)	A_{col} (A^2/motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
$3,3 \cdot 10^4$	24	65	45	37	40
$2 \cdot 10^6$	9	62	44	31	86
<i>Sous-phase : solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$</i>					
Polymère	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ (A^2/motif amphiphile)	A_{col} (A^2/motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
$3,3 \cdot 10^4$	9	60	42	30	70
$2 \cdot 10^6$	8	57	44	35	125

Dans le cas de la sous-phase saline, on note une variation du coefficient d'élasticité qui augmente pour les deux polymères par rapport à ce qui a été observé pour l'eau pure, ce qui témoigne d'une rigidité plus importante des films obtenus en présence de sel. On constate néanmoins que, malgré une rigidité environ deux fois plus importante, le film obtenu pour le polymère de masse molaire plus élevée peut être comprimé jusqu'à 35 mN/m contre 30 mN/m pour le polymère de masse molaire plus faible. La présence de sel dans la sous-phase conduit donc à une solidité renforcée pour le film formé.

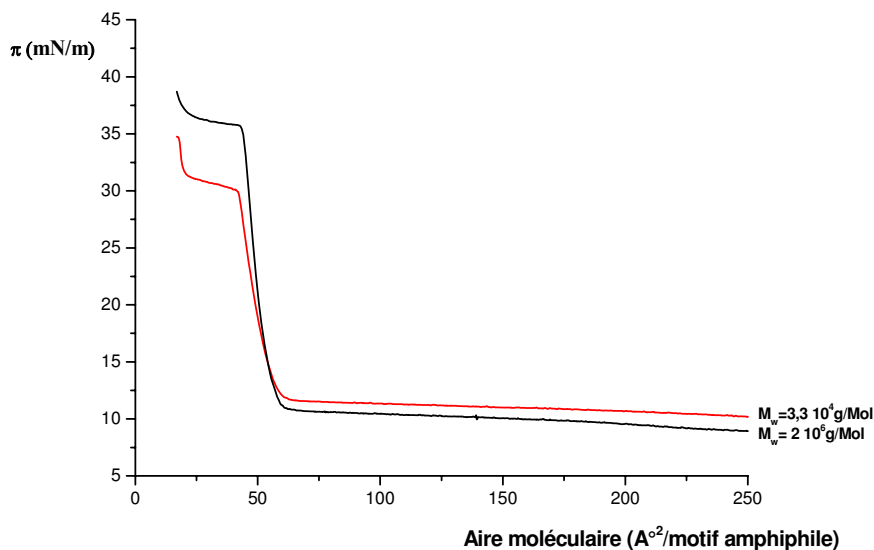


Figure IV-29. Effet de la masse molaire moyenne M_w du polyPAAC12 dans une solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} M$, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \mu\text{L}$, $Vt= 5 \text{ mm/min/barre}$, Température= 25°C

Une seconde étude a été réalisée sur le polyPAAC16 (Figure IV-30, Tableau IV-11) qui est un polymère avec une chaîne alkyle beaucoup plus longue que dans le cas précédent. Globalement, l'effet de la masse molaire est nettement moins prononcé, probablement en raison du caractère hydrophobe renforcé de ce polymère qui est encore exacerbé lorsque la sous-couche est une solution saline de NaBr (Figure IV-31, Tableau IV-11).

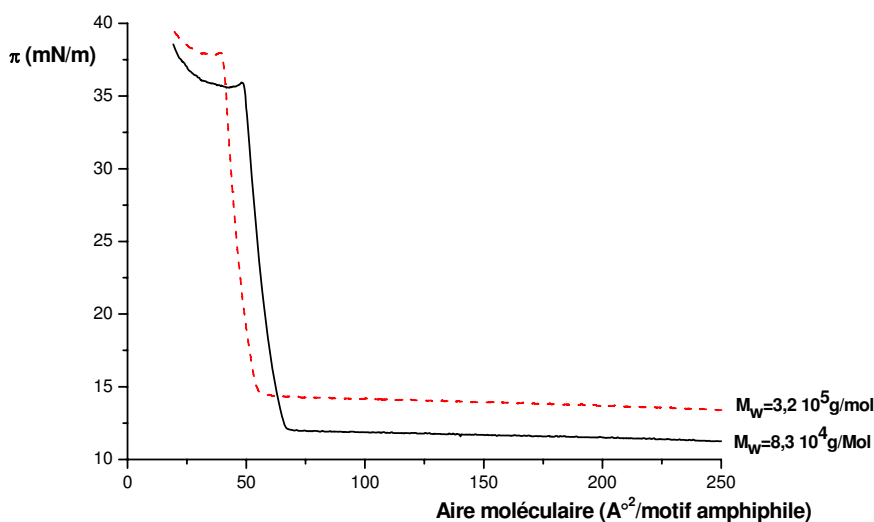


Figure IV-30. Effet de la masse molaire moyenne M_w du polyPAAC16 dans l'eau pure $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \mu\text{L}$, $Vt= 4 \text{ mm/min/barre}$, Température= 25°C

Tableau IV-12. Influence de la masse molaire moyenne M_w sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC16, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V=30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt= 4 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

<i>Sous-phase : eau pure</i>					
Polymère	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ (A^2/motif amphiphile)	A_{col} (A^2/motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
$8,3 \cdot 10^4$	11	67	49	36	108
$3,3 \cdot 10^5$	12	52	41	38	79
<i>Sous-phase : solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$</i>					
Polymère	π_i (mN/m)	A_{col} à $\pi=0$ (A^2/motif amphiphile)	A_{col} (A^2/motif amphiphile)	π_{col} (mN/m)	ϵ_{max} (mN/m)
$8,3 \cdot 10^4$	2	60	45	37	141
$3,3 \cdot 10^5$	2	56	38	42	134

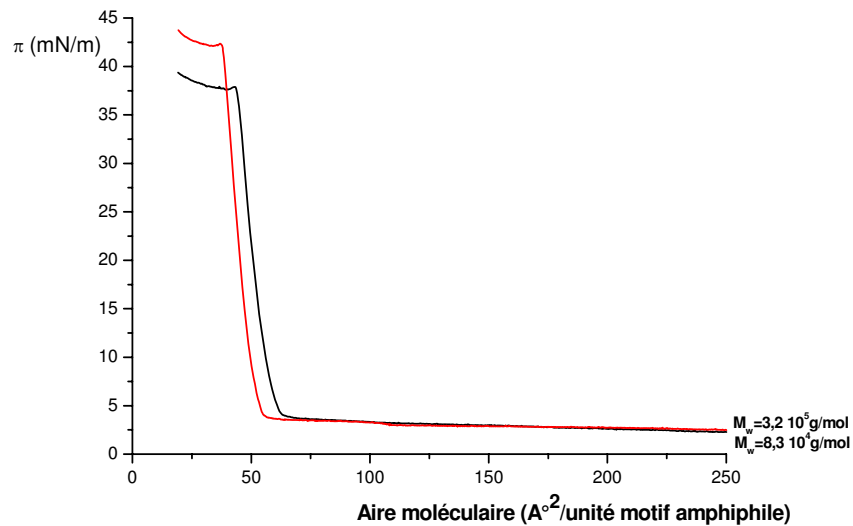


Figure IV-31. Effet de la masse molaire moyenne M_w du polyPAAC16 dans une solution saline de NaBr à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C=0,5 \text{ mg/mL}$, $V= 30 \text{ }\mu\text{L}$, $Vt= 4 \text{ mm/min/barre}$, Température = 25°C

III- Conclusion

Dans ce chapitre, une étude systématique des caractéristiques des isothermes de compression des films de Langmuir obtenus à partir des nouveaux polymères amphiphiles synthétisés au LCPM a permis de montrer l'influence d'un certain nombre des paramètres expérimentaux (concentration initiale du polymère en surface, vitesse de compression, nature de la sous-phase, hystérèse, etc.) et structuraux (longueur de la chaîne alkyle latérale, longueur du bras espaceur, masse molaire moyenne en masse du polymère).

Un point particulièrement original est l'absence de phase gazeuse pour des conditions standards de dépôt de la solution de polymère sur l'eau pure. On obtient donc un état conformationnel déjà organisé au départ, mais non reproductible dans le sens où la répétition de la mesure ne permet pas de maîtriser la pression initiale correspondante. A chaque dépôt de la solution d'un polymère donné, la conformation du film est ainsi différente de la précédente. On peut à ce stade imaginer une organisation partielle en îlots structurés. Pour obtenir une phase gazeuse et les transitions qui suivent par compression, il est nécessaire de déposer une solution très diluée, ce qui ne permet ensuite plus l'observation complète des états les plus condensés.

Lorsque la sous-phase n'est plus de l'eau pure mais une solution saline (NaBr par exemple), ce phénomène s'atténue cependant fortement et la pression devient maîtrisable en tendant vers zéro lorsque la concentration en sel augmente. Pour une concentration en sel élevée (0,1 M/L), il devient même possible d'observer l'état gazeux.

Des expériences complémentaires d'hystérèse ont par ailleurs montré que les états les plus condensés des films obtenus présentaient des caractéristiques parfaitement reproductibles et des courbes cinétiques de relaxation ont confirmé la stabilité des films obtenus dans ces conditions. Nous avons alors focalisé nos études sur ces états les plus condensés pour mettre en évidence un certain nombre de relations entre la structure du polymère et les caractéristiques des isothermes obtenues, en tirant partie de la grande variabilité de structures offerte par les familles de polymères synthétisés dans le cadre de cette thèse.

Ainsi, la rigidité des films augmente lorsque la longueur de la chaîne alkyle latérale augmente et lorsque celle du bras espaceur diminue. En revanche, les films de polymères avec le bras espaceur le plus court ne sont détruits que pour une pression de surface élevée. Ils associent donc rigidité et solidité. Cela pose la question de la conformation de la partie bipolaire des motifs de répétition des polymères au voisinage de la surface de la sous-phase du film monomoléculaire. La réponse à cette question pourrait être apportée par des techniques d'observation plus importantes qui permettraient de suivre les évolutions de conformation en cours de compression : par exemple, la microscopie à angle de Brewster ou la réflexion des rayons X.

La masse molaire moyenne du polymère est également un facteur qui s'est révélé important. En effet, quelle que soit la composition de la sous-phase, le module d'élasticité du film augmente avec la masse molaire moyenne du polymère. En revanche, l'influence de la masse molaire moyenne s'atténue si le caractère hydrophobe des polymères augmente comme dans le cas des chaînes alkyle latérales en C₁₆.

Ce chapitre présente donc des résultats inédits et obtenus sur la base d'une expérimentation importante. Il représente un nouvel apport au domaine d'autant plus que l'analyse bibliographique réalisée en début de ce chapitre montre que les travaux dans ce domaine, et en particulier sur les polymères amphiphiles cationiques, ne sont pas nombreux dans la littérature.

Cette première étude pourrait être prolongée par des investigations plus approfondies sur la base de techniques complémentaires déjà citées, qui apporteraient des informations sur les évolutions de conformation en cours de compression. Une autre perspective serait la réalisation de films de Langmuir-Blodgett qui connaissent à l'heure actuelle un large champ d'applications.

IV- Références bibliographiques

- [1] Alexander, S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description. *Journal de Physique (Paris)* **1977**, *38*, 983-987.
- [2] De Gennes, P. G. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069-1075.
- [3] Haefele, T.; Kita-Tokarczyk, K.; Meier, W. Phase Behavior of Mixed Langmuir Monolayers from Amphiphilic Block Copolymers and an Antimicrobial Peptide. *Langmuir* **2006**, *22*, 1164-1172.
- [4] Vagharchakian, L.; Desbat, B.; Henon, S. Adsorption of Weak Polyelectrolytes to an Oppositely Charged Langmuir Film: Change in the Conformation of the Adsorbed Molecules and Saturation of the Ionization Degree. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8715-8720.
- [5] Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R.; Editors. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded*, Third Rev Exp (18 mars 1997) ed.; Marcel Dekker: New York, **1997**.
- [6] Yim, H.; Foster, M. D.; Engelking, J.; Menzel, H.; Ritcey, A. M. Temperature-dependent behavior of Langmuir monolayers of octadecyl-substituted preformed polyimides. *Langmuir* **2000**, *16*, 9792-9796.
- [7] Gargallo, L.; Miranda, B.; Leiva, A.; Radic, D.; Urzua, M.; Rios, H. Surface activity of hydrophobically modified alternating copolymers. *Polymer* **2004**, *45*, 5145-5150.
- [8] Gargallo, L.; Leiva, A.; Alegria, L.; Miranda, B.; Gonzalez, A.; Radic, D. Interfacial Properties of Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone) at the Air/Water Interface. *Journal of Macromolecular Science, Physics* **2004**, *B43*, 913-924.
- [9] Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena, 2nd ed*, Second Rev Ed (décembre 1963) ed.; Academic Press: New York, USA, **1963**.
- [10] Reitzel, N.; Greve, D. R.; Kjaer, K.; Howes, P. B.; Jayaraman, M.; Savoy, S.; McCullough, R. D.; McDevitt, J. T.; Bjornholm, T. Self-Assembly of Conjugated Polymers at the Air/Water Interface. Structure and Properties of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Regioregular Polythiophenes. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 5788-5800.
- [11] Hodge, P.; Davis, F.; Tredgold, R. H. Preformed polymers for Langmuir-Blodgett films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1990**, *330*, 153-166.
- [12] Ogi, T.; Ito, S. Migration and transfer of excitation energy in homogeneously dispersed porphyrin monolayers prepared from amphiphilic copolymers. *Thin Solid Films* **2006**, *500*, 289-295.
- [13] Shen, J.; Wang, L.; Zhang, X. Some amphiphilic polymers at interface and functional films. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *175*, 235-242.
- [14] Wu, Z.; Wu, S.; Liang, Y. Monolayer Behavior and LB Film Structure of Poly(2-methoxy-5-(n-hexadecyloxy)-p-phenylene vinylene). *Langmuir* **2001**, *17*, 7267-7273.
- [15] Gaines, G. L., Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, **1966**.
- [16] Ali-Adib, Z.; Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Thanappapasr, K. Ordered Langmuir-Blodgett films derived from a mesogenic polymer amphiphile. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 2270-2273.
- [17] Napper, D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic Press: London, UK, **1983**.
- [18] Sadrzadeh, N.; Yu, H.; Zograf, G. Surface Phase Behavior of Poly(tert-butyl methacrylate)-Fatty Acid Glyceride Binary Mixtures as Monolayers at the Air-Water Interface. *Langmuir* **1998**, *14*, 151-156.
- [19] Richards, R. W.; Peace, S. K. *Polymer Surfaces and Interfaces III.*; Wiley, Chichester: UK, **1999**.

- [20] Beija, M.; Religio, P.; Charreyre, M.-T.; Goncalves da Silva, A. M.; Brogueira, P.; Farinha, J. P. S.; Martinho, J. M. G. Thin Films of Hydrophobically Modified Poly(N,N-dimethylacrylamide). *Langmuir* **2005**, *21*, 3940-3949.
- [21] Arnt, L.; Tew, G. N. Cationic Facially Amphiphilic Poly(phenylene ethynylene)s Studied at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2003**, *19*, 2404-2408.
- [22] Nishikawa, T.; Nishida, J.; Ookura, R.; Nishimura, S.-I.; Wada, S.; Karino, T.; Shimomura, M. Honeycomb-patterned thin films of amphiphilic polymers as cell culture substrates. *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems* **1999**, *C8-C9*, 495-500.
- [23] Chiranjeevi, P.; Busse, K.; Kressler, J. Nanostructures in Langmuir monolayer and Langmuir-Blodgett films of amphiphilic tri block copolymers with water soluble middle block. *PMSE Preprints* **2006**, *95*, 678-679.
- [24] Tebbe, H.; van Ackern, F.; Tieke, B. New amphiphilic copolymers of N-phenylmaleimides and vinyl ethers: thermal properties, Langmuir and Langmuir-Blodgett films, gas permeation. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196*, 1475-1486.
- [25] Leiva, A.; Gargallo, L.; Gonzalez, A.; Radic, D. Poly(itaconate) monolayers behavior at the air/water interface. Study at different surface concentration. *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 2349-2355.
- [26] Faure, M. C.; Bassereau, P.; Lee, L. T.; Menelle, A.; Lheveder, C. Phase Transitions in Monolayers of PS-PEO Copolymer at the Air-Water Interface. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8538-8550.
- [27] Faure, M. C.; Bassereau, P.; Desbat, B. Orientation of grafted polymer chains at the air-water interface studied by PM-IRRAS. *European Physical Journal E: Soft Matter* **2000**, *2*, 145-151.
- [28] Goncalves da Silva, A. M.; Filipe, E. J. M.; d'Oliveira, J. M. R.; Martinho, J. M. G. Interfacial Behavior of Poly(styrene)-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymer Monolayers at the Air-Water Interface. Hydrophilic Block Chain Length and Temperature Influence. *Langmuir* **1996**, *12*, 6547-6553.
- [29] Davis, F.; Hodge, P.; Liu, X.-H.; Ali-Adib, Z. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Poly(vinylpyridine)s Quaternized with Long-Chain Alkyl Halides. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1957-1963.
- [30] Jeong, H.; Lee, B. J.; Cho, W. J.; Ha, C. S. Polymeric Langmuir-Blodgett films containing imidazole-coordinated metal complexes. *Polymer* **2000**, *41*, 5525-5529.
- [31] Mouri, E.; Furuya, Y.; Matsumoto, K.; Matsuoka, H. Hydrophilic Chain Length Dependence of the Ionic Amphiphilic Polymer Monolayer Structure at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2004**, *20*, 8062-8067.
- [32] Mouri, E.; Kaewsaiha, P.; Matsumoto, K.; Matsuoka, H.; Torikai, N. Effect of Salt Concentration on the Nanostructure of Weak Polyacid Brush in the Amphiphilic Polymer Monolayer at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2004**, *20*, 10604-10611.
- [33] Seki, T.; Tanigaki, N.; Yase, K.; Kaito, A.; Tamaki, T.; Ueno, K.; Tanaka, Y. Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Polysilanes Bearing a Pendant Ammonium Moiety. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5609-5617.
- [34] Miranda, B.; Gargallo, L.; Urzua, M.; Leiva, A.; Gonzalez-Nilo, F.; Radic, D. N-1-alkylitaconamic acids-co-styrene copolymers. Surface characterization. *Polymer* **2003**, *44*, 3969-3975.
- [35] Penner, T. L.; Schildkraut, J. S.; Ringsdorf, H.; Schuster, A. Oriented films from polymeric amphiphiles with mesogenic groups: Langmuir-Blodgett liquid crystals? *Macromolecules* **1991**, *24*, 1041-1049.
- [36] Kado, Y.; Aoki, A.; Miyashita, T. Surface modification using polymer Langmuir-Blodgett films. *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 4839-4843.

- [37] Morgan, S. E.; Jones, P.; Lamont, A. S.; Heidenreich, A.; McCormick, C. L. Layer-by-Layer Assembly of pH-Responsive, Compositionally Controlled (Co)polyelectrolytes Synthesized via RAFT. *Langmuir* **2007**, *23*, 230-240.
- [38] Endo, H.; Kado, Y.; Mitsuishi, M.; Miyashita, T. Fabrication of free-standing hybrid nanosheets organized with polymer Langmuir-Blodgett films and gold nanoparticles. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5559-5563.
- [39] Ogi, T.; Ohkita, H.; Ito, S.; Yamamoto, M. Preparation of porphyrin mono- and multilayer films based on the polymer Langmuir-Blodgett method. *Thin Solid Films* **2002**, *415*, 228-235.
- [40] Xiong, H.; Li, H.; Wang, Z.; Zhang, X.; Shen, J.; Gleiche, M.; Chi, L.; Fuchs, H. The Monolayer Behavior of Amphiphilic Polymer and Heterostructure of Polymer LB Film/CdS Clusters. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *211*, 238-242.
- [41] Tang, Z.; Hicks, R. K.; Magyar, R. J.; Tretiak, S.; Gao, Y.; Wang, H.-L. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Phenylene Ethynylene Oligomers and Their Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir* **2006**, *22*, 8813-8820.
- [42] Wu, Z.; Wu, S.; Liang, Y. LB film structure of poly(2-methoxy,5-(8-methoxy-3,6-dioxa-1-undecoxy)-p-phenylene vinylene) studied by spectroscopy. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, *59*, 1631-1641.
- [43] Peleshanko, S.; Jeong, J.; Gunawidjaja, R.; Tsukruk, V. V. Amphiphilic Heteroarm PEO-b-PSm Star Polymers at the Air-Water Interface: Aggregation and Surface Morphology. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6511-6522.
- [44] Wang, Y.; Marques, E. F. Thermotropic Phase Behavior of Cationic Gemini Surfactants and Their Equicharge Mixtures with Sodium Dodecyl Sulfate. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 1151-1157.
- [45] Wang, C.; Li, C.; Ji, X.; Orbulescu, J.; Xu, J.; Leblanc, R. M. Peptidolipid as Binding Site of Acetylcholinesterase: Molecular Recognition of Paraoxon in Langmuir Films. *Langmuir* **2006**, *22*, 2200-2204.
- [46] Gao, L.-H.; Wang, K.-Z.; Cai, L.; Zhang, H.-X.; Jin, L.-P.; Huang, C.-H.; Gao, H.-J. Studies of Langmuir-Blodgett Films of an Ion Pair Metal Complex Containing Eu(III)-Ru(II) Dual Chromophores. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 7402-7408.

CHAPITRE V – PARTIE EXPERIMENTALE

I- Protocoles de synthèse et de caractérisation

I-1. Réactifs

- La 3-diméthylamino-1-propylamine (DMAPA, Aldrich 99%, la N,N-diméthyléthylènediamine (DMEDA, Aldrich 95%) sont distillées sous pression atmosphérique avant utilisation. Le chlorure d'acryloyle (Aldrich) est utilisé sans purification préalable.
- La N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide (PMAA, Adrich) est distillée sous pression réduite (80-85°C / 0,2 mm Hg) afin d'éliminer toute trace d'inhibiteur, puis conservée sous atmosphère d'argon à -20°C.
- Le 2,2'-Azobis-isobutyronitrile (AIBN, Acros Organics) est purifié par dissolution dans le méthanol à une température inférieure à 40°C puis cristallisé entre 0 et 5°C. Le produit essoré est ensuite séché sous vide à température ambiante pendant 1 heure puis conservé à -20°C ;
- Le peroxyde de benzoyle (BPO), le 4-tert-butylcatéchol (Aldrich) et les 1-bromoalcanes (Aldrich) sont utilisés sans purification préalable.
- Tous les solvants utilisés sont de qualité puriss. p.a. et ne contiennent pas plus de 0,1 % d'eau, ou sont séchés sur tamis moléculaires (4 Å).

I-2. Synthèse et caractérisation des monomères

I-2.1. Diméthylaminoalkylacrylamides I (Figure II-2, Tableau II-1)

Mode opératoire

Les monomères précurseurs **PAA** et **EAA** sont synthétisés en adaptant une procédure décrite par Mc Cormick et al. [1]. Dans un ballon tricol, on introduit 0,25 mole de DMEDA ou DMPA, 200 mL de chlorure de méthylène et 30 mL d'une solution aqueuse de NaOH (0,275 g, 1,1 équivalent). Le milieu réactionnel est maintenu à une température inférieure à 0°C sous agitation magnétique et atmosphère d'argon. Le chlorure d'acryloyle (21,1 mL, 0,26 mole) dilué dans 40 mL de chlorure de méthylène est ajouté goutte à goutte en maintenant la température en dessous de 0°C. L'addition terminée, l'agitation est maintenue 30 minutes à la même température, puis à 5°C pendant 30 minutes avant de laisser le mélange réactionnel revenir à la température ambiante. La phase organique est séparée, lavée 3 fois avec 15 mL d'une solution de NaCl concentrée puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation sous vide du solvant de réaction à 30°C, le produit brut (80% en rendement) est récupéré sous forme d'une huile jaune. Le produit pur est ensuite obtenu par distillation sous pression réduite à ~80°C et 90°C (0.2 mm Hg) pour le EAA et PAA respectivement en présence d'un inhibiteur (4-tert-butylcatechol) de polymérisation. Ces monomères sont conservés à -20°C sous atmosphère d'argon.

Caractérisation

Les monomères ainsi obtenus sont des huiles incolores

La (diméthylamino)propylméthacrylamide **PMAA** étant commercialisée, seuls les deux autres monomères ont été caractérisés plus précisément.

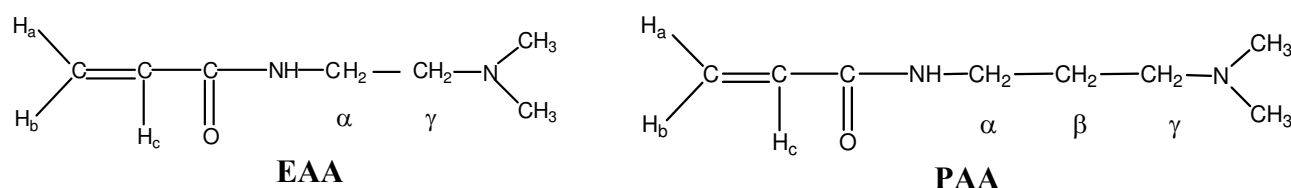


Tableau V-1. Spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C des diméthylaminoalkylacrylamides **I**. Solvant CDCl_3

groupes caractéristiques	EAA ^1H , δ (ppm), J(Hz)	EAA ^{13}C δ (ppm)	PAA ^1H , δ (ppm), J(Hz)	PAA ^{13}C δ (ppm)
-N- CH_3	2,23 (s)		2,13 (s)	45,6
- CH_2 - (γ)	2,45 (t)		2,28 (t)	58,5
- CH_2 - (α)	3,4 (m)		3,29 (m)	39,0
- CH_2 - (β)	/		1,59 (m)	26,8
H-C= (a)	6,3(m), J(trans) = 17		6-6,15 (m)	125,3
H-C= (b)	5,6 (m)		5,48 (m), J(cis)=9,4 - J(gem)=2,3	
=C-H (c)	6,11 (m), J(cis)=7,9, J(gem)<2		6-6,15	131,8
-N-H	6,3 - 6,5 (large)		7,55 (large)	-C=O 166

I-2.2. Monomères amphiphiles **IV** : bromures de N-[2(ou 3)-alkyldiméthylammonio)éthyl (ou propyl)] (méth)acrylamide (Figure II-5, Tableau II-4)

Mode opératoire

15 monomères amphiphiles ont été préparés selon la procédure suivante : dans un ballon monocol à vis, on introduit un mélange de 0,03 mole du monomère **I**, 0,033 mole du 1-bromoalcane sélectionné, une petite quantité d'un inhibiteur (4-tert-butylcatechol), et 10 mL d'acétonitrile. Dans le cas où on obtient une solution trouble (c'est le cas avec les bromures d'alkyles ayant des longues chaînes), on ajoute quelques millilitres de chloroforme, jusqu'à ce que le mélange devienne limpide. Le ballon est fermé sous atmosphère d'argon et chauffé à 50°C sous agitation magnétique durant 72 heures. Après refroidissement, les solvants sont évaporés sous vide à une température inférieure à 40°C. On récupère une huile très épaisse qu'on lavera plusieurs fois (dans certains cas, le nombre de lavage est égal à 10) avec de l'éther diéthylique sec. Ce traitement est nécessaire pour éliminer toutes traces résiduelles de réactifs ou solvants de la réaction de quaternisation. On vérifie l'avancement de la purification en évaporant à sec la dernière fraction d'extraction qui ne doit laisser aucun résidu. Dans beaucoup de cas par trituration à froid et au bout d'un temps plus ou moins long, le sel quaternaire finit par se transformer en un solide cristallin en suspension dans l'éther et il est alors récupéré par essorage. Dans quelques cas, on n'arrive pas à faire cristalliser le monomère obtenu sous forme amorphe. Pour ces cas particuliers ou lorsque le monomère est particulièrement difficile à recristalliser dans un solvant, la purification par lavage à l'éther peut être considérée comme suffisante. Enfin, les monomères quaternaires sont séchés sous vide à 30°C durant 12 heures, puis conservés au froid sous atmosphère d'argon. Le méthylsulfate de **PMAAC1** a été préparé selon [2].

Caractérisation

Dans la plupart des cas, les monomères amphiphiles **IV** absorbent de l'eau ce qui cause la décroissance de leur température de fusion.

La structure et la pureté de ces monomères sont vérifiées par RMN ^1H et ^{13}C ce qui a été déjà amplement commenté dans le Chapitre II. Afin de faciliter l'attribution des pics des spectres RMN, les hydrogènes et les carbones de la chaîne alkyle hydrophobe (10 à 16 atomes de carbones) sont numérotés de **1** à **n**. Dans chaque famille de monomères amphiphiles synthétisés : **EAA**, **PAA** ou **PMAA**, les spectres des monomères **IV** ne diffèrent que par le nombre **n** d'atomes de carbone de la chaîne alkyle et par conséquent donnent des spectres RMN très voisins. Les déplacements

chimiques sont donc donnés par famille. L'attribution des différents pics a été faite avec l'aide de monomères plus simples (en C1, C3 et C6) et d'analyses RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$.

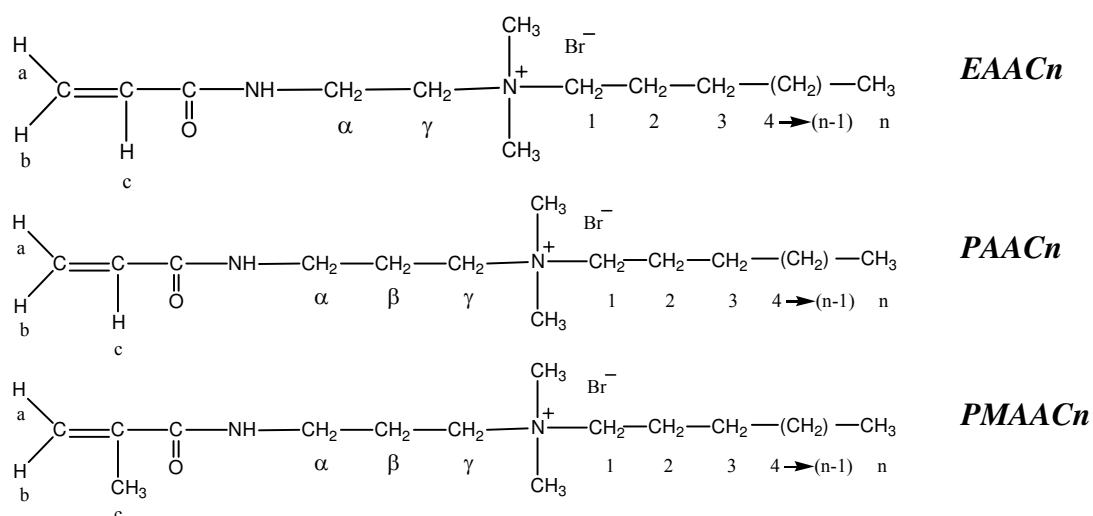


Tableau V-2. Spectroscopie RMN ^1H des monomères amphiphiles IV. Solvant CDCl_3

Protons caractéristiques	δ (ppm) – J(Hz)		
	EAACn	PAACn	PMAACn
H_n (3H)	0,88 (t)	0,89 (t)	0,86 (t)
H₄ à H_(n-1) (2n – 8)H	1,26 (m)	1,26 (m)	1,25 (m)
H₃ (2H)			
H₂ (2H)	1,74 (m)	1,73 (m)	1,70 (m)
N⁺-CH₃ (6H)	3,36 (s)	3,27 (s)	3,27 (s)
H₁ (2H)	3,35 (t)	3,37 (t)	3,39 (t)
NH-CH₂- (α , 2H)	3,84 (m)	3,89 (t)	3,78 (t)
-CH₂- (β , 2H)	/	2,13 (m)	2,17 (m)
-CH₂-N⁺ (γ , 2H)	3,84 (m)	3,45 (m)	3,47 (m)
H_bC= (1H)	5,86 (m) 5,64*(d), J(cis)=11, J(gem) < 0	5,60 (d), J(cis)=9	5,36(s)
=CH_c (1H)	6,36(m) 6,73*(dd)	6,56 (dd)	/
H_aC= (1H)	6,36(m) 6,12*(d), J(trans)=17,4	6,30(d), J(trans)=17	5,98(s), J(gem)=0
-NH (1H)	8,75 (s)	8,31(s)	7,86(s)
=C-CH₃ (3H)	/	/	1,98(s)

s : singulet, d : doublet, dd : doublet de doublets, t : triplet, m : multiplet

* : Résonance des protons vinylique dans le C_6D_6

Tableau V-3. Spectroscopie RMN ^{13}C des monomères amphiphiles IV. Solvant CDCl_3

Carbones caractéristiques	δ (ppm)		
	EAACn	PAACn	PMAACn
Cn	14,6	14,4	14,6
C(n-1)	23,2	23	23,2
C(n-2)	32,4	32	32,3
C4 à C(n-3)	29,8	29,8	29,8
C3	26,7	26,6	26,8
C2	23,2	22,8	23,2
C1	66,1	65,2	65,1
$\text{N}^+\text{-CH}_3$	52,3	51,5	51,6
$\text{CH}_2\text{-N}^+$ (γ)	34,6	36,6	37,0
NH-CH_2 (α)	62,8	63,1	63,05
$\text{-CH}_2\text{-}$ (β)	/	23,1	23,2
C=O	167,2	166,8	169,6
=CH	131,2	131,7	/
$\text{H}_2=\text{C}$	127,5	126,3	121,3
=C- CH_3	/	/	19,5

Tableau V-4. Analyse élémentaire des monomères amphiphiles IV

Monomère Amphiphile IV	C%		H%		N%		Br%	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
EAAC10 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{OBr}$	56,2	55,9	9,64	9,67	7,71	7,0	22,04	21,7
EAAC12 $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{OBr}$	58,3	57,32	9,21	10,0	7,16	6,72	20,46	20,57
EAAC14 $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{OBr}$	60,14	60,16	10,26	10,45	6,68	6,40	19,09	19,49
EAAC16 $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{OBr}$	61,75	61,69	10,51	10,63	6,26	6,15	17,90	17,78
PAAC10 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{OBr}$	57,29	57,13	9,81	9,81	7,43	7,14	21,22	21,08
PAAC12 $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{OBr}$	59,26	59,15	10,12	10,43	6,91	6,60	19,75	19,44
PAAC14 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{OBr}$	60,97	60,84	10,39	10,51	6,47	6,25	18,48	18,29
PAAC16 $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{OBr}$	62,47	62,55	10,63	10,66	6,07	5,87	17,35	17,10
PMAAC12 $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{OBr}$	60,14	59,70	10,26	10,64	6,68	6,37	19,09	19,17
PMAAC14 $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{OBr}$	61,75	61,58	10,51	10,65	6,26	6,06	17,90	17,64
PMAAC16 $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{OBr}$	63,16	62,50	10,74	10,51	5,89	5,71	16,84	16,60

I-3. Synthèse et caractérisation des polymères

I-3.1. Synthèse des prépolymères III

Mode opératoire

Les conditions opératoires relatives à chaque monomère **I** sont indiquées dans le Tableau II-2. Dans un réacteur de type Schlenck, on introduit 0,032 mole du monomère **I** puis le solvant de polymérisation afin d'obtenir une solution de concentration d'environ 10% (m/v). On réalise alors trois cycles de dégazage. Le réacteur est plongé dans l'azote liquide et après solidification complète mis sous pression réduite (<1mm Hg) à l'aide d'une pompe à palette pendant 5-10 mn. Le système est ensuite ramené à température ambiante (température ne dépassant pas 40°C) pour provoquer la désorption des gaz dissous et en particulier l'oxygène. Le réacteur est alors de nouveau mis dans l'air liquide et l'opération est répétée au moins 2 fois. À la fin du dégazage le réacteur est mis sous argon en introduisant l'amorceur. Le réacteur muni d'un barreau aimanté est alors immergé dans un bain thermostaté. La réaction est arrêtée en refroidissant le réacteur puis le solvant est éliminé sous vide. Le polymère est récupéré par dissolution dans le chloroforme et précipitation dans un large excès d'acétate d'éthyle. Le polymère est essoré puis séché sous vide à 60°C pendant une nuit.

Caractérisation

Les polymères précurseurs **III** sont caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Les observations marquantes sont la disparition des pics relatifs à la fonction vinylique et l'apparition des pics correspondant au squelette polymère.

Ainsi pour les polymères avec un segment espaceur **P**, on obtient :

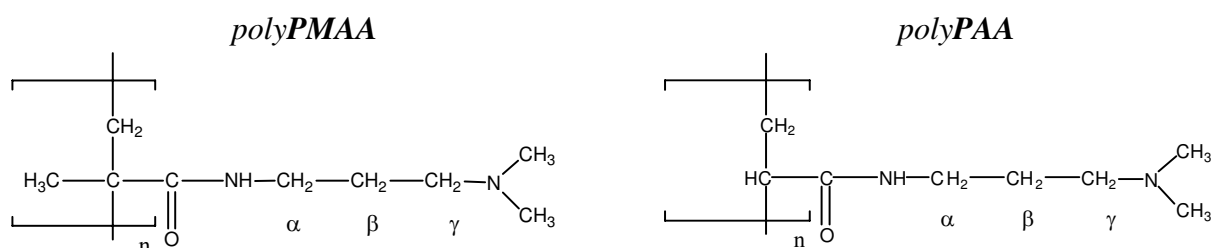


Tableau V-5. Caractéristiques spectroscopiques en RMN ^1H du polyPMAA et du polyPAA

Protons caractéristiques	δ (ppm), CDCl_3	
	polyPMAA	polyPAA
C- CH_3 (3H)	0,95 – 1,1 (bl)	
CH_2 - CH_2 - CH_2 (2H)(β)	1,64 (bl)	1,62 (bl)
- CH_2 -(chaîne principale)	1,64 (bl)	1,3 (bl)
CH_3 -N (6H)	2,25 (s)	2,18 (bl)
N- CH_2 (2H) (γ)	2,38 (bl)	2,28 (bl)
NH- CH_2 (α)	3,20 (bl)	3,19 (bl)
NH	7,45 (bl)	7,3-7,4 (bl)

s: singulet

bl : bande large

Dans le cas du polyEAA le spectre RMN ^1H dans CDCl_3 est inexploitable car les pics sont très élargis et multiples à cause de phénomènes d'agrégation. En utilisant CD_3OD comme solvant,

le spectre se simplifie et on reconnaît la chaîne principale (1,4-1,7ppm bande très large) ainsi que les pics $-N(CH_3)_2$ (2,31ppm) et CH_2-N (2,49 ppm). En revanche la résonance de l'autre groupe méthylène $NH-CH_2$ est caché par le pic du CH_3OD résiduel.

I-3.2. Synthèse de poly(méth)acrylamides II par la voie I (Tableau II-3)

Mode opératoire

Le prépolymère **III** (0,02 mole) est dissous dans la quantité de solvant ou de mélange de solvants approprié (Tableau II-3), puis on ajoute 0,026 mole du 1-bromoalcane. Le milieu réactionnel est chauffé à 75°C sous agitation magnétique durant 72 heures. Les solvants de la réaction sont ensuite évaporés sous vide. Le produit récupéré est dissous dans une petite quantité de chloroforme puis précipité dans un large excès d'acétate d'éthyle. Le polymère quaternaire est filtré sur büchner puis séché sous vide à 60°C durant une nuit. Ces polymères étant sensibles à l'humidité atmosphérique, on les conserve dans des flacons bien fermés.

I-3.3. Synthèse de poly(méth)acrylamides II par la voie II (Figure II-3, Tableau II-5, II-6 et II-7)

Mode opératoire

Les conditions de polymérisation des monomères amphiphiles **IV** sont reportées dans les tableaux II-5 à II-7. Dans un réacteur de type Schlenk, on introduit 0,032 mole du monomère amphiphile **IV** qui est dissous dans le solvant de polymérisation approprié à la concentration indiquée. Cette solution subit au moins trois cycles de dégazage, la suite des opérations étant identique à la préparation des prépolymères **III**. La réaction terminée, le polymère est récupéré par dissolution dans le chloroforme - après avoir éliminé les solvants de polymérisation sous vide - et précipitation dans l'acétate d'éthyle. Après essorage, le polymère amphiphile est séché sous vide à 60°C durant une nuit.

Caractérisation

Comme indiqué précédemment, en RMN le problème est d'obtenir un spectre exploitable ce qui surtout difficile en RMN 1H . On observe alors les résonances du monomère correspondant sauf celles de la double liaison remplacées par celles d'un enchaînement polyacrylique en partie cachées. En RMN ^{13}C le pic du groupe carbonyle peut disparaître dans le bruit de fond.

Le tableau suivant rassemble, à titre d'exemple, les déplacements chimiques du poly **PMAAC**₁₄ en RMN 1H .

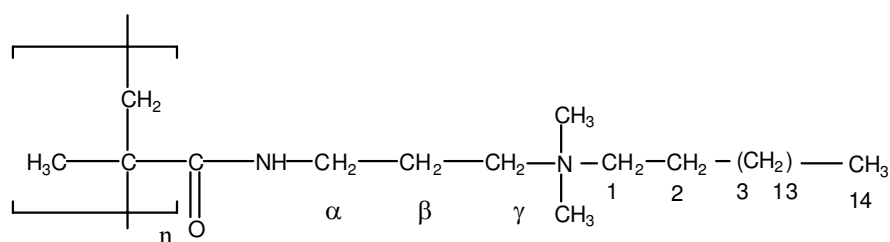


Tableau V-6. Résonances caractéristiques en RMN ^1H du poly **PMAA14** dans CD_3OD

Protons caractéristiques	δ (ppm)
$-\text{CH}_3$ (14)	0,93 (t)
$-\text{CH}_2-$ (3 à 13)	1,34 – 1,47
Chaîne	1,13
$-\text{CH}_2-$ (2 + chaîne)	1,83 (bl)
$-\text{CH}_2-$ (β)	2,11 (bl)
N^+-CH_3	3,24 (s)
$-\text{CH}_2-$ (α)	3,5 (bl)
$-\text{CH}_2-$ (γ)	
$-\text{CH}_2-$ (1)	
$-\text{NH}-$	7,8 dans CD_3OH

s: singulet

bl : bande large

I-4. Synthèse et caractérisation des amphiphiles moléculaires modèles

Mode opératoire

A/ Synthèse des amides **EPA** et **PPA**

Dans un ballon type Claisen équipé d'une petite colonne Vigreux, on introduit $2,27 \times 10^{-2}$ mole de diméthylaminoéthyl(ou propyl)amine avec $2,27 \times 10^{-2}$ mole + 20% en excès de propionate d'éthyle. Le mélange est chauffé à 85°C pendant 7 jours. L'éthanol formé au cours de la réaction est éliminé par distillation de manière discontinue. Ensuite, l'amide obtenue est distillée sous pression réduite, on obtient des rendements > à 80% en produit pur.

B/ Synthèse des modèles sels quaternaires **EPACn** et **PPACn**

Dans un erlenmeyer à fermeture hermétique, on mélange $13,89 \times 10^{-3}$ mole d'amide EPA ou PPA avec $13,89 \times 10^{-3}$ mole +30% en excès du 1-bromoalcane approprié. Le mélange est agité, puis on ajoute 10mL d'éthanol. Le réacteur est purgé à l'argon puis mis dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 72 heures. Après refroidissement, on ajoute une quantité suffisante d'éther diéthylique afin de provoquer la précipitation du sel quaternaire. Le sel quaternaire est récupéré par essorage, lavé à l'éther diéthylique et séché sous vide. Le rendement brut est inférieur à 97 %.

Après une recristallisation dans l'acétate d'éthyle, le rendement de la réaction diminue à 80%. Selon la longueur de la chaîne alkyle, la texture du modèle amphiphile varie entre un liquide sirupeux et un solide cristallin peu coloré.

Caractérisation

Comme pour les monomères quaternaires **IV**, dans chaque série **EPA** ou **PPA**, les caractéristiques RMN varient très peu avec la longueur de la chaîne alkyle en Cn. Le tableau V-7 rassemble les valeurs des pics de résonance RMN ^1H pour chacune des séries synthétisées.

II- Méthodes d'analyse et de caractérisation

II-1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire : RMN

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont enregistrés avec un spectromètre Brüker Avance 300. Les champs utilisés sont 300,15 MHz et 75,5 MHz pour les expériences RMN ^1H et RMN ^{13}C respectivement. Les déplacements chimiques sont mesurés par référence au tétraméthylsilane (TMS). Dans le cas du proton, la solution à analyser contient 15 mg du produit dans 600 μL du solvant. Dans le cas du carbone, la solution est préparée avec 40 mg de produit dans la même quantité de solvant.

Le traitement des spectres obtenus est effectué par le logiciel WIN-NMR 6.1 de Brüker. Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm et les couplages en Hz.

Un type de RMN 2D a été exploité : la ^1H - ^{13}C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence), qui permet de mettre en évidence des corrélations hétéronucléaires entre un carbone et un proton liés par liaison covalente.

II-2. Analyse élémentaire

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination de différents teneurs élémentaires d'un produit, à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme. Elle est réalisée par le Service Central d'Analyses du CNRS (SCA, USR 59, Vernaison, France)

II-3. Test de solubilité

Les tests de solubilité sont effectués avec 0,125 g de monomère ou de polymère dans 2,5 mL de solvant. Ces tests ont lieu à température ambiante et à des températures avoisinant les températures d'ébullition du solvant sélectionné.

II-4. Chromatographie par Exclusion stérique

Les masses molaires moyennes de certains polymères sont déterminées à 75°C par chromatographie par exclusion stérique (SEC). L'appareil utilisé est constitué successivement d'une pompe Merck L6200A, d'un dégazeur (Degazys DG 1310, Uniflow), d'une boucle d'injection de 100 μL , d'une vanne rhéodyne reliée à une boucle d'injection de 1 mL et d'un système "by-pass", d'une colonne PL gel 5 μm Mixed-D 300x7,5 mm. Il est aussi équipé de deux détecteurs placés en série ; le premier est un détecteur par diffusion de la lumière (MALLS : Multi-Angle Laser light Scattering Wyatt Technology mini Dawn, et le deuxième est un réfractomètre différentiel dynamique (DR : Differential Refractometry) Waters 410. Le premier détecteur fournit des résultats proportionnels à la masse molaire des polymères tandis que le second fournit des résultats proportionnels à la concentration du polymère dans la solution. Le débit de la phase mobile est de 0,7 mL/min.

Le polymère à étudier est dissous dans une solution identique à la phase mobile, la DMF contenant 2% m/v de LiCl. La concentration du polymère est de 15 mg/mL et les solutions sont préalablement filtrées (membranes en PTFE, porosité 0,2 μm , Alltech) avant l'analyse.

La longueur d'onde de la lumière Laser dans la diffusion de la lumière étant de 690 nm. L'aire du pic est proportionnelle à la concentration du polymère dans le solvant (dc). L'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) en mL/g du polymère dans le solvant est alors calculé par l'appareillage.

Les résultats sont traités avec le logiciel Astra pour Windows version 4.90.07.

III- Etudes physico-chimiques des propriétés amphiphiles

III-1. Viscosimétrie

Les mesures de temps d'écoulement ont été réalisées à l'aide de viscosimètres de type Ubbelohde placés dans un bain thermostaté à 30°C. L'acquisition est gérée par un système automatisé Schott Geräte AVS 310 qui permet notamment d'imposer le nombre de mesures.

Toutes les solutions introduites dans le viscosimètre sont préalablement filtrées sur des membranes en téflon (Alltech) de diamètre de pores égal à 0,2 μm .

L'étude du comportement viscosimétrique des polymères a été réalisée dans différents milieux, dont on expose le protocole expérimental relatif à chaque cas.

III-1.1. En milieu chloroforme

Les mesures viscosimétriques entreprises en milieu chloroforme ont pour but de déterminer les viscosités intrinsèques des polymères car ils ont un comportement régulier dans ce solvant. Une solution "mère" est préparée par dissolution du polymère dans du chloroforme. Un volume donné de la solution "mère" est introduit dans le viscosimètre et la mesure de temps d'écoulement effectuée. Pour obtenir les valeurs à d'autres concentrations, cette première solution est diluée par additions successives de volumes connus de solvant. Après addition du chloroforme, la solution est agitée et le capillaire du viscosimètre est rincé par la nouvelle solution après plusieurs passages de celle-ci dans le capillaire. Les temps d'écoulement dans le capillaire sont mesurés pour chaque solution. En portant la viscosité réduite (η_{red}) en fonction de la concentration (C) on obtient pour tous les polymères des droites dont l'extrapolation à C=0 fournit la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

III-1.2. En milieu hydro-alcoolique

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les variations du volume hydrodynamique des macroamphiphiles en solution en fonction de leurs concentrations dans des mélanges alcool/eau avec des teneurs croissantes en eau. Pour tous les polymères et pour différentes compositions du mélange alcool/eau une procédure unique est suivie. Pour chaque composition alcool/eau une solution "mère" est préparée par dissolution préalable du polymère dans un volume connu d'alcool suivie de l'addition de la quantité nécessaire d'eau pour obtenir la composition voulue du mélange de solvants. Après repos d'environ une nuit nécessaire à la reproductibilité des mesures, un volume donné de la solution "mère" est introduit dans le viscosimètre, le temps d'écoulement mesuré et les dilutions pour obtenir des concentrations en polymère plus faibles sont réalisées directement dans le réservoir du viscosimètre avec le mélange alcool/eau correspondant cf Tableau V-8.

Tableau V-8. Préparation des différentes concentrations des solutions hydro-alcooliques des polymères amphiphiles II pour les mesures de viscosité réduites

Concentration initiale de la solution (g/mL)	Volume (alcool+%eau) initial (mL)	Volume (alcool+%eau) à ajouter (mL)	Concentration finale de la solution (g/mL)
0,003	15	0	0,003
0,003	15	5	0,0023
0,0023	20	10	0,0015
0,0015	30	15	0,001
0,001	15	15	0,0005
0,0005	15	15	0,00025

III-2. Spectroscopie de fluorescence

L'étude par spectroscopie de fluorescence des polymères et de modèles tensioactifs synthétisés a été réalisée en collaboration avec l'équipe de Chimie Physique Organique et Colloïdale (UMR CNRS-UHP7565) de l'Université Henri Poincaré de Nancy.

III-2.1. Appareillage

Les spectres de fluorescence en excitation continue sont enregistrés sur un spectrofluorimètre SPEX (fluorolog-2) dont la cellule de mesure est maintenue à la température de $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$. L'appareil est schématisé sur la figure V-1 :

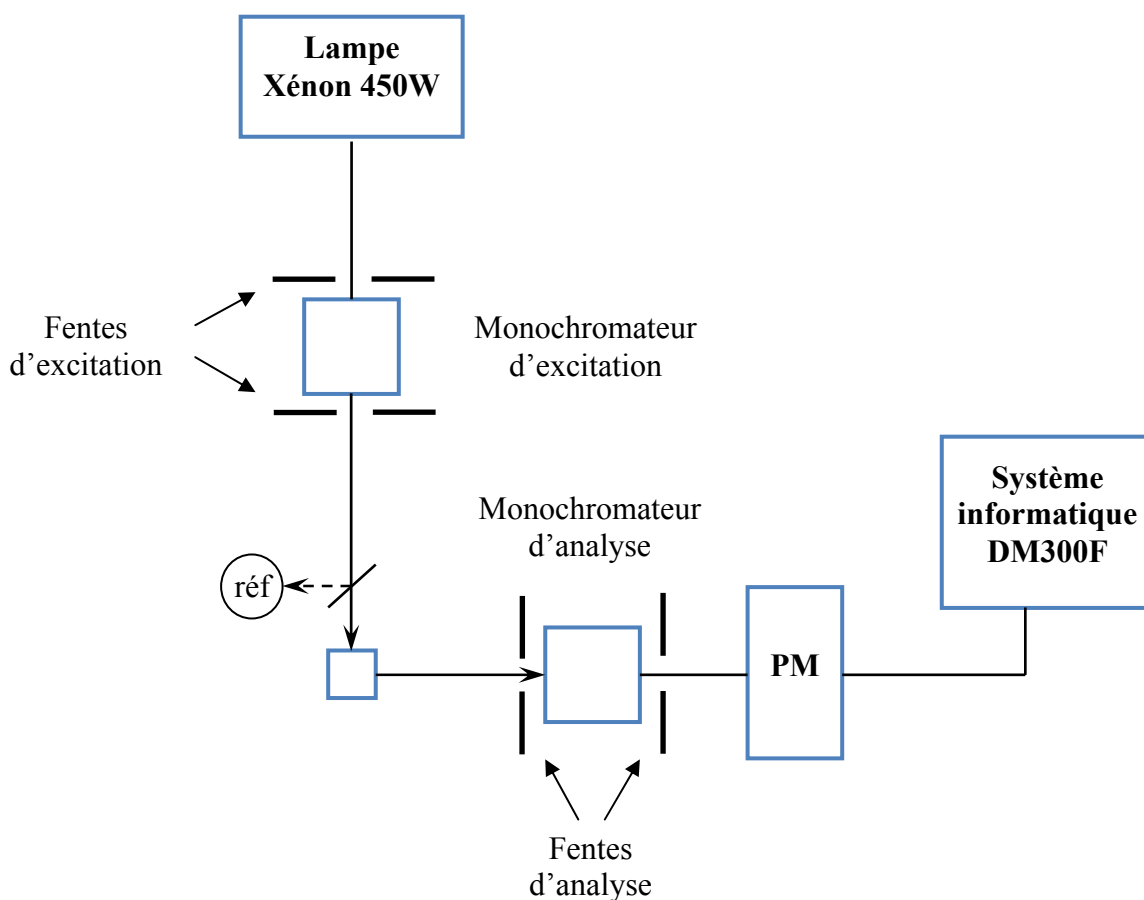


Figure V-1. Schéma simplifié du spectrofluorimètre

On distingue :

- Une source lumineuse constituée d'une lampe Xénon à haute pression, d'une puissance de 450W.
- Un monochromateur d'excitation permettant de sélectionner le domaine d'excitation à une longueur d'onde donnée λ_{ex} , grâce un système de fentes limitant les largeurs de bande de faisceaux (de 0 à 30 nm).
- Un compartiment cellule, avec une cuve de référence (rhodamine B à la concentration 8g/L dans l'éthylène glycol). Cette référence est utilisée pour compenser les variations d'intensités dues au vieillissement de la lampe et à ses fluctuations. Les spectres sont donc enregistrés dans le mode (s/r), le signal d'émission (s) est divisé par le signal de référence (r).

- Un monochromateur d'analyse sélectionnant la lumière qui provient de la cellule à 90° de la lumière excitatrice de longueur d'onde λ , ce monochromateur est de même type que celui d'excitation.
- Un détecteur constitué par un photomultiplicateur (PM) de type Hamamatsu R928 est utilisé comme compteur de photons. Placé à la sortie du monochromateur d'analyse, il détecte la quantité de lumière correspondant à la longueur d'onde d'émission (λ_{em}) et génère un signal qui est stocké puis analysé. L'intensité émise en coups par seconde (cps) peut ainsi être obtenue en fonction de la longueur d'onde d'émission. On obtient alors le spectre d'émission de fluorescence.
- Un système informatique DM3000F commandant l'acquisition et le stockage des spectres dans la mémoire de l'ordinateur (AT386).

III-2.2. Sondes de fluorescence

Pyrène : La sonde (Fluka puriss. pour fluorescence) est utilisée pour une longueur d'onde d'excitation fixée à 332nm. Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés dans un intervalle compris entre 365 et 420 nm, pour une largeur de fente du spectrofluorimètre fixée à 1,5 mm. Les spectres obtenus montrent deux pics caractéristiques à ≈ 371 nm (intensité I_1) et à ≈ 382 nm (intensité I_3).

DMAC : Le rotor moléculaire, (4-diméthylamino)cinnamylidène malononitrile, a été synthétisé au Département de Chimie-Physique des Réactions (DCPR) de l'ENSIC selon la méthode de Knoevenagel [3]. La longueur d'onde d'excitation du rotor moléculaire a été fixée à 493 nm, longueur d'onde proche du maximum d'absorption en spectroscopie UV-visible. Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés entre les longueurs d'onde 550 et 750 nm, pour des largeurs de fentes du spectrofluorimètre fixée à 1,5 mm en excitation et en émission.

Les spectres obtenus se présentent sous la forme d'un pic unique.

III-2.3. Préparation des solutions

En premier, on prépare des solutions "mères" (10 mL) des deux sondes dans l'éthanol absolu à la concentration $0,3 \cdot 10^{-3}$ M pour le pyrène et 10^{-3} M pour le DMAC. Ces solutions sont stockées au réfrigérateur. En second, on prépare des solutions "mères" (5 à 10 mL) de polymères amphiphiles ou de modèles tensioactifs dans l'éthanol et le 1-propanol (selon la solubilité du polymère) à différentes concentrations (20, 10, 1, 0.1, 0.005 g/L). Les solutions finales de polymère ou de modèle tensioactif pour réaliser l'analyse en spectroscopie de fluorescence sont préparées en mélangeant x μ L de solution "mère" en polymère ou modèle tensioactif et (80 - x) μ L d'éthanol ou de 1-propanol. Ce mélange est ensuite complété à 3 mL par de l'eau déionisée pour obtenir une composition finale en eau/alcool de (97/3% v/v) (Tableau V-3).

Tableau V-9. Préparation des solutions à différentes concentrations pour l'analyse par spectroscopie de fluorescence des nouveaux polymères amphiphiles II et des amphiphiles moléculaires modèles

1) cas des polymères amphiphiles II

Concentration de la solution "mère" (g/L)	Volume x de la solution mère (μL)	Volume de l'alcool ajouté (μL)	Concentration de la solution finale (g/L)
20	80	0	0,532
20	70	10	0,465
20	60	20	0,399
20	50	30	0,333
20	40	40	0,267
10	70	10	0,233
10	60	20	0,199
10	50	30	0,167
10	30	50	0,100
10	20	60	0,067
10	12	68	0,040
10	10	70	0,033
1	80	0	0,027
1	60	20	0,020
1	50	30	0,017
1	40	40	0,013
1	20	60	$6,69 \cdot 10^{-3}$
1	10	70	$3,3 \cdot 10^{-3}$
0,1	80	0	$2,67 \cdot 10^{-3}$
0,1	70	10	$2,33 \cdot 10^{-3}$
0,1	60	20	$2 \cdot 10^{-3}$
0,1	50	30	$1,67 \cdot 10^{-3}$
0,1	40	40	$1,33 \cdot 10^{-3}$
0,1	30	50	$1 \cdot 10^{-3}$
0,1	20	60	$6,67 \cdot 10^{-4}$
0,1	10	70	$3,33 \cdot 10^{-4}$
0,005	10	70	$1,42 \cdot 10^{-5}$
0,005	20	60	$3,34 \cdot 10^{-5}$
0,005	30	50	$4,99 \cdot 10^{-5}$
0,005	60	20	10^{-4}

2) cas des molécules amphiphiles modèles

Concentration de la solution "mère" (g/L)	Volume x de la solution mère (µL)	Volume de l'alcool ajouté (µL)	Concentration de la solution finale (g/L)
40	80	0	1,07
40	70	10	0,94
40	60	20	0,80
40	50	30	0,67
30	70	10	0,70
30	60	20	0,60
30	50	30	0,50
20	80	0	0,532
20	70	10	0,465
20	60	20	0,399
20	50	30	0,333
20	40	40	0,267
20	30	50	0,2
10	70	10	0,233
10	60	20	0,199
10	50	30	0,167
10	30	50	0,1
10	20	60	0,067
10	12	68	0,04
10	10	70	0,033
1	80	0	0,027
1	60	20	0,02
1	50	30	0,017
1	40	40	0,013
1	20	60	0,0067

Enfin, juste avant l'analyse un volume donné de solution "mère" des deux sondes (3 µL pour le pyrène ou 10 µL pour le rotor moléculaire) est ajouté à chaque solution de volume 3 mL préparée selon le tableau V-9, ce qui permet d'obtenir une concentration finale en sonde constante et égale à $0,3 \cdot 10^{-6}$ M pour le pyrène et $3,3 \cdot 10^{-6}$ M pour le DMAC.

III-3. Tensiométrie

III-3.1. Appareillage

Les mesures de tensions superficielles ont été réalisées grâce à un tensiomètre KRÜSS K8, en utilisant la méthode de la plaque de Wilhelmy, et en opérant à 30°C.

La technique de la plaque de Wilhelmy est l'une des plus simples et des plus utilisées. Ce système consiste en une plaque en platine rectangulaire mince et verticale, suspendue au bras d'une balance tarée. Il s'agit d'immerger une partie de la plaque dans la solution à étudier, puis de la remonter jusqu'à la position limite où la plaque est uniquement retenue par les molécules présentes à la surface de la solution.

La tension de surface de la solution se manifeste par la formation d'un ménisque de solution suspendu à la plaque. La force de rétention F de ce ménisque est mesurée et est liée à la tension superficielle par la relation donnée dans l'équation V-1 :

$$F = p \cdot \sigma \cdot \cos \theta$$

Équation V-1

Où:

p: le périmètre immergé

 σ : la tension superficielle du liquide θ : l'angle de contact

Entre chaque mesure pour passer d'une concentration en polymère ou en modèle amphiphile à une autre, la plaque est nettoyée avec de l'éthanol absolu, rincée à l'acétone puis passée dans la flamme bleue d'un bec Bunsen et réutilisée après refroidissement. Après calibration, l'appareil permet d'obtenir directement la valeur de la tension superficielle σ d'après la valeur mesurée M par le tensiomètre, selon la relation présentée dans l'équation V-2.

$$\sigma(\text{mN/m}) = 6,5007 \cdot 10^{-3} + 3,1717 \times M$$

Équation V-2

Une étude préalable indispensable pour déterminer le temps nécessaire à la solution pour atteindre l'équilibre thermodynamique après insertion de la plaque a montré qu'une durée de 5 minutes est généralement suffisante (invariance des mesures de σ).

III-3.2. Préparation des solutions

Les solutions sont préparées de la même façon qu'en fluorescence (dissolution préalable du polymère ou du modèle amphiphile dans un alcool puis addition d'eau dé-ionisée). Elles sont préparées 24 heures à l'avance, soumises à une agitation douce afin d'éviter la formation de mousse tout en permettant une homogénéisation complète.

Pour chaque polymère ou modèle amphiphile étudié, une solution "mère" de 10^{-3} M est préparée dans un mélange eau/alcool à 3% en alcool (éthanol absolu ou 1-propanol et on dissout le composé amphiphile d'abord dans l'alcool). Puis les solutions de concentrations plus faibles sont préparées par dilution d'un volume défini de la solution "mère" avec le mélange eau/alcool à 97/3, v/v.

Pour obtenir des interfaces solutions/air stables et ainsi des mesures reproductibles, les solutions à analyser (30 mL) sont placées dans le récipient de mesure (cristalliseur à bords vifs) fermé par une petite plaque de verre et mises à 30°C dans une étuve durant 24 heures sans provoquer de remous dans le liquide en particulier durant le transport au tensiomètre. Une série d'essais a montré qu'un repos de 24 heures était suffisant pour obtenir cette stabilisation et éviter un début de changement de composition du liquide par évaporation.

III-4. Balance de Langmuir

L'élaboration des films monocouches a été réalisée par une balance de Langmuir modèle KSV 5000. Elle est composée d'une cuve en Téflon, d'une contenance de 1L et dont les dimensions exactes sont connues, de deux barrières mobiles en Derlin (matière hydrophile) et d'une électrobalance qui mesure la force F exercée sur une lame en platine plongée dans le liquide. Pour éviter toute contamination du milieu, l'appareillage est placé dans une cage en plexiglas. La manipulation est assistée par un ordinateur. Un boîtier de commande manuelle est mis à disposition pour faciliter le nettoyage et la préparation de la mesure.

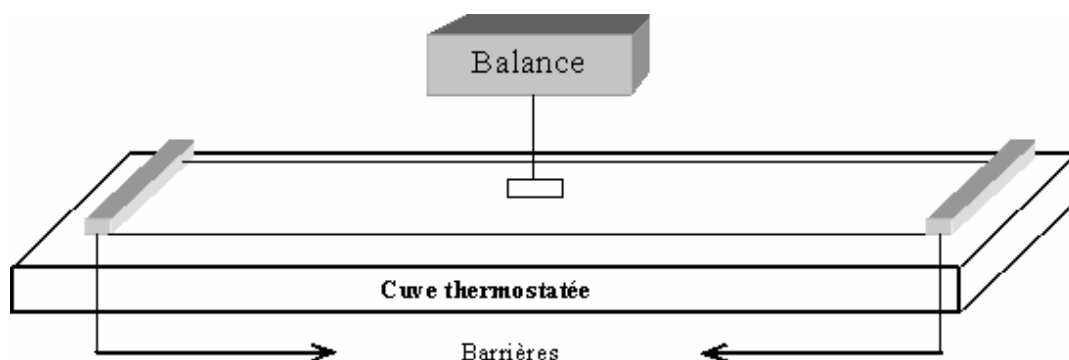


Figure V-2. Schéma de la balance de Langmuir

La monocouche est préparée en déposant à la surface de l'eau (eau de type milli-Q, résistivité $\geq 18 \text{ M}\Omega$) une faible quantité de polymère amphiphile préalablement dissous dans un solvant organique volatil et non miscible à l'eau (ici le chloroforme). Après une totale évaporation du solvant et la stabilisation du film (20 minutes), le film est comprimé avec une vitesse donnée.

III-4.1. Principe de la méthode de la lame mouillable [4]

La tension superficielle est définie comme la force qu'il faut appliquer à l'unité de longueur le long d'une ligne perpendiculaire à la surface d'un liquide en équilibre pour provoquer l'extension de cette surface, ou comme le travail exercé par cette force, par unité de surface.

Le principe de la méthode de la lame mouillable consiste à équilibrer à l'aide d'une balance électromagnétique, les forces de tension superficielle mises en jeu. L'appareil utilisé est muni d'une lame de platine très mince, spécialement dépolie et parfaitement mouillable. La lame affleure l'interface par son bord inférieur. Si elle est mouillable, le liquide mouille spontanément la lame. L'équilibre est rétabli en appliquant une force égale au produit de la tension superficielle par le périmètre de contact. Si F est la force qui attire la lame de longueur L et d'épaisseur négligeable e , la tension superficielle notée γ en mN/m s'écrit :

$$\gamma = \frac{F(L+e)}{2} = \frac{F}{2L} = \frac{mg}{2L} \quad \text{Équation V-3}$$

III-4.2. Préparation des échantillons

Les films de Langmuir sont réalisés en faisant un dépôt d'une solution de polymère sur l'interface air/eau. Ces solutions doivent être préparées avec des solvants non miscibles à l'eau, et qui s'évapore facilement. Dans notre cas, on a choisi le chloroforme.

Des solutions d'une série de polymères choisis de concentration de 1 mg/mL , $0,5 \text{ mg/mL}$ et $0,25 \text{ mg/mL}$ sont ainsi préparées. Le prélèvement d'un échantillon s'effectue à l'aide d'une micro-seringue, puis on dépose délicatement les gouttes de la solution du polymère sur la surface de l'eau en les répartissant sur toute la surface. On attend 20 minutes jusqu'à l'évaporation du chloroforme et la mise en équilibre du système, puis on lance l'acquisition de l'isotherme de compression du film monomoléculaire.

III-4.3. Choix des facteurs expérimentaux

Le choix de la vitesse de balayage des barrières (en mm par barrières) s'effectue en calculant la vitesse de compression de surface par molécule déposée, par Å^2 et par minute. Les valeurs de vitesse de compression doivent être comprises entre 3 et 5 $\text{Å}^2/\text{min}$. Afin de satisfaire cette condition on peut jouer sur la concentration ou le volume de l'échantillon déposé, et pour cela on a fait appel à un programme réalisé sur Excel et mis au point par l'équipe de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'UHP de Nancy. Ce dernier permet de calculer la valeur de la vitesse de compression par rapport aux valeurs du volume et de la concentration de la solution du polymère à déposer.

Voici les étapes du calcul :

1) Calcul du nombre de molécules de monomère amphiphile déposées à la surface avec une concentration C (mg/mL) et un volume V (μL) :

$$\text{Nombre de molécules} = \frac{C.V}{M} \cdot N_A \cdot 10^{-6} \quad \text{Équation V-4}$$

2) Calcul de l'aire de compression de la cuve à partir de la longueur L et de la largeur l de la cuve :

$$A_{\text{cuve}} = l \cdot L \text{ en cm}^2 \quad \text{Équation V-5}$$

3) Surface maximale par molécule :

$$\text{Surface}_{\text{max}} = \frac{A_{\text{cuve}}}{\text{nombre de molécules}} \cdot 10^{16} \text{ en } \text{Å}^2 \quad \text{Équation V-6}$$

4) Vitesse de compression en $\text{Å}^2/\text{molécule}$

$$V_{\text{compression}} = \frac{l \cdot \text{vitesse}}{\text{nombre de molécules}} \cdot 2 \cdot 10^{15} \text{ en } \text{Å}^2 / \text{molécule} / \text{min} \quad \text{Équation V-7}$$

Avec :

C : concentration en mg/mL

V : volume déposé en μL

M : masse molaire du polymère en g/mol

N_A : nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

L : longueur de la cuve en cm

l : largeur de la cuve en cm

vitesse : vitesse de balayage des barrières en mm/min/barrière

Exploitations de résultats :

a/ Détermination des paramètres de compression au collapse

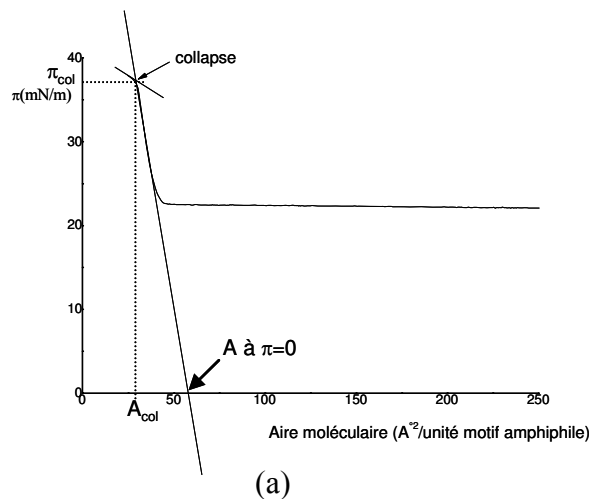
A partir d'une isotherme de compression, on peut déterminer la pression de surface et l'aire minimale au collapse, noté π_{col} , A_{col} ainsi que l'aire extrapolée pour une pression de surface égale à zéro A à $\pi=0$. Le point de collapse est repéré sur le schéma de l'isotherme par un changement brutal de pente. Les paramètres au collapse sont déterminés comme le montre les tracés réalisés sur la Figure V-3a.

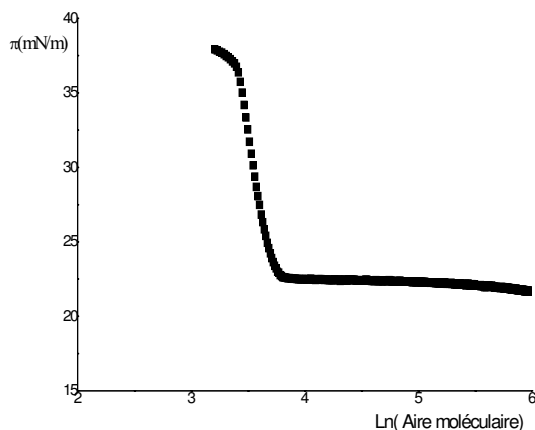
b/ Calcul du facteur d'élasticité du film :

A partir des valeurs expérimentales correspondant à l'isotherme de compression c'est-à-dire des valeurs de π en fonction de l'aire moléculaire de l'unité amphiphile, on procède comme suit pour déterminer la valeur maximale du facteur d'élasticité ε_{max} du film à partir du logiciel Origin. On calcule tout d'abord les valeurs de $\ln(\text{aire moléculaire})$ puis on trace la courbe $\pi=f(\ln(\text{aire moléculaire}))$. On calcule la dérivée de cette courbe à partir de la fonction « differentiate » d'Origin.

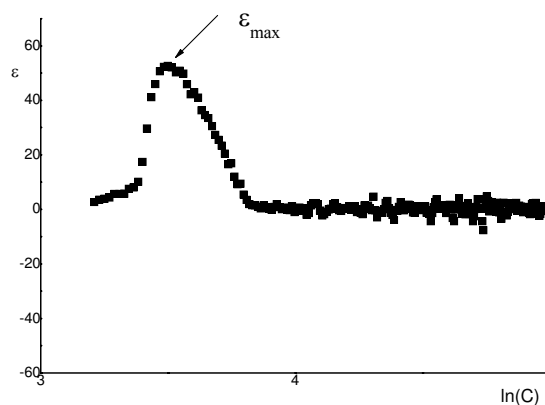
A partir de l'équation donnant la valeur du facteur d'élasticité $\varepsilon = \frac{-\partial\pi}{\partial \ln C}$, on peut ensuite

facilement tracer la courbe de la variation de ε (l'opposée de la dérivée précédemment calculée) en fonction de $\ln C$ comme présenté dans la Figure V-3c. Cette courbe présente une valeur maximale notée ε_{max} .





(b)



(c)

Figure V-3. Exemple de la détermination des paramètres caractéristiques de l'isotherme de compression pour le polyEAAC12

Hystérèse :

L'étude des phénomènes d'hystérèse permet d'apprécier le comportement des macromolécules pendant des cycles de compression/expansion. Elle donne une indication sur la réversibilité des phénomènes observés. Après avoir examiné une isotherme de compression, on relève une pression dans la phase liquide condensé. Cette valeur peut être difficile à distinguer, mais il ne faut surtout pas qu'elle corresponde à une pression dans la phase solide. Puis les barrières de la balance sont déplacées de façon à comprimer les macromolécules jusqu'à atteindre une certaine pression. La première courbe (compression) de l'hystérèse correspond à une isotherme classique. La seconde correspond à la décompression. Nous avons observé que les courbes obtenues lors des différents cycles sont superposables pour les phases condensées.

Cinétique de relaxation des films de Langmuir :

Il s'agit de l'examen du film en fonction du temps à une pression donnée. Pour cela on arrête la compression à une pression donnée et on examine l'évolution de la pression en fonction du temps.

IV- Références bibliographiques

- [1] Chang, Y.; McCormick, C. L. Water-soluble copolymers. 49. Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers. *Macromolecules* **1993**, *26*, (22), 6121-6.
- [2] Touchal, S.; Jonquieres, A.; Clement, R.; Lochon, P. Copolymerization of 1-vinylpyrrolidone with N-substituted methacrylamides: monomer reactivity ratios and copolymer sequence distribution. *Polymer* **2004**, *45*, (25), 8311-8322.
- [3] Benjelloun, A.; Brembilla, A.; Lochon, P.; Adibnejad, M.; Viriot, M.-L.; Carre, M.-C. Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors. *Polymer* **1996**, *37*, (5), 879-83.
- [4] Heitz, MA. Etude d'isotherme d'adsorption de molécules amphiphiles à l'aide de la balance de Langmuir. *Rapport de stage de licence professionnelle*, stage réalisé à l'Université Henri Poincaré Nancy I sous la direction de Marie-José Stébé et Alain Brembilla, **2004**.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif général de ce travail à caractère essentiellement fondamental était d'apporter de nouvelles connaissances sur le comportement associatif intramoléculaire des polymères amphiphiles cationiques (polysavons) et sur les propriétés des micro-domaines ainsi formés, en relation avec la structure de ces polymères dans un large domaine d'évolution structurale.

En tout premier lieu, ce projet nécessitait le choix d'un enchaînement macromoléculaire adapté qui a pu être défini grâce à l'étude de la littérature, l'expérience du LCPM dans ce domaine et des essais préliminaires. Les nouveaux polymères amphiphiles cationiques développés sont des poly(méth)acrylamides porteurs de groupes ammoniums quaternaires pendants avec une chaîne alkyle latérale de longueur variable. Ils forment trois familles de polymères en peigne présentant une structure variant principalement par la taille de la chaîne alkyle latérale, la longueur du bras espaceur entre les deux fonctions polaires et la masse molaire moyenne. Pour réaliser leur synthèse, deux méthodes complémentaires ont été validées.

La première méthode, relativement rapide, passe par la synthèse de prépolymères qui sont ensuite quaternisés pour introduire des chaînes alkyles latérales de différentes tailles. On obtient ainsi des polymères amphiphiles de caractéristiques macromoléculaires identiques mais avec des masses molaires faibles ou moyennes. Hormis la faible stabilité des prépolymères, la mise au point de cette méthode a eu le mérite du point de vue fondamental de montrer que la quaternisation quasi totale de la fonction amine tertiaire de chaque unité de répétition d'un enchaînement macromoléculaire peut être une réaction aisée même avec des chaînes alkyles longues.

Au contraire, les réactifs de base mis au point pour la seconde méthode de synthèse sont des monomères cationiques amphiphiles, variant par leur caractère hydrophobe et la structure de la partie polaire. La plupart de ces monomères sont nouveaux et ils ont été obtenus avec un rendement élevé. Cette seconde méthode a été appliquée à la synthèse d'une grande variété de polymères amphiphiles cationiques à structure variable qui présentent des masses molaires moyennes souvent beaucoup plus élevées qu'avec la première méthode. Ainsi, le caractère hautement polymérisable des nouveaux monomères a permis de préparer trois nouvelles familles de polymères amphiphiles cationiques avec un rendement élevé, une haute pureté, et une grande variabilité de structure. L'ensemble de ce travail de synthèse a fait l'objet d'une publication parue dans *European Polymer Journal*.

Uniquement explorée pour la synthèse d'homopolymères dans le cadre de ce travail de thèse, la seconde méthode ouvre également des perspectives intéressantes pour la préparation de copolymères d'architectures macromoléculaires amphiphiles plus complexes comme des diblocs, triblocs, etc. D'autant plus que des travaux récents de la littérature sur des monomères voisins de type (méth)acrylate laissent espérer utiliser les possibilités supplémentaires des polymerisations radicalaires contrôlées. Cependant dans le cas des homopolymères, cette deuxième voie de synthèse est un peu plus longue que la précédente. Elle nécessite une réaction de polymérisation pour chaque polymère, qui possèdera ainsi des caractéristiques macromoléculaires différentes. Néanmoins, elle a le très grand avantage de garantir la pureté structurale en peigne de l'enchaînement amphiphile et cela quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle latérale pendante.

L'étude physicochimique en solution de ces nouveaux polymères amphiphiles était l'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse. Elle est décrite dans un chapitre de taille importante qui apporte des résultats déterminants sur le comportement des nouveaux polymères amphiphiles cationiques en milieu aqueux. En effet, cette nouvelle catégorie de polyamphiphiles bénéficie à la fois d'un bon contrôle de structure et de plusieurs possibilités de la faire varier. Cet avantage déterminant a permis une des études les plus complètes du rôle de certains éléments de structure sur les conformations particulières adoptées par ce type de polysavons et également de comparer certaines de leurs propriétés à celles d'amphiphiles moléculaires modèles, analogues de l'unité de répétition des polymères. L'utilisation de plusieurs techniques d'analyse différentes a permis d'affiner l'étude sur la base d'observations complémentaires.

La viscosimétrie a montré quel était le type de conformation des macromolécules privilégiée par l'effet hydrophobe s'exerçant principalement sur les chaînes alkyles latérales et à quelles influences était sensible la mise en œuvre progressive de cet effet. L'augmentation progressive de la teneur en eau de solutions hydro-alcooliques de chacun des polymères aboutit à une conformation ultime de repliement intramoléculaire, avec abaissement considérable de la viscosité traduisant l'existence d'un volume hydrodynamique extrêmement réduit. Cela valide l'hypothèse de départ faite sur ces polymères d'un comportement de polysavon. Le phénomène est très sensible à la nature et à la concentration de l'alcool utilisé montrant ainsi la compétition existant entre les effets de solvation, polyélectrolyte et hydrophobes. La facilité et la précocité de mise en place de ces repliements sont influencées par les différents facteurs d'évolution de structure du polymère : longueur de la chaîne alkyle, distance entre les deux groupes polaires, masses molaires moyennes...

La spectroscopie de fluorescence a permis de conforter et de préciser les conclusions dégagées par la viscosimétrie. Son grand avantage est d'apporter des informations complémentaires sur certaines propriétés des micro-domaines hydrophobes générés. Elle a été réalisée sur des solutions presque purement aqueuses (97% en eau) avec le pyrène et le rotor moléculaire DMAC, bien connus comme sondes de polarité locale, le DMAC donnant en plus des renseignements sur la contrainte exercée par l'environnement local. Un certain nombre des observations ainsi réalisées ont un caractère généralisable :

- formation de micro-domaines hydrophobes dont la polarité locale est fortement abaissée par rapport à celle de la solution environnante. L'abaissement de polarité dans les micro-domaines et leur compacité sont nettement plus élevées que dans les micelles formées par l'amphiphile moléculaire analogue du motif de répétition.

- ces caractéristiques sont accentuées par l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle latérale et, de manière plus inattendue, par le rapprochement des deux groupes polaires. De même, la diminution de la masse molaire moyenne du polymère amphiphile augmente la compacité locale dans les micro-domaines.

- un enchaînement méthacrylique, plus contraint stériquement qu'un enchaînement acrylique, augmente la polarité et la compacité dans les micro-domaines.

- les micro-domaines formés par les nouveaux polymères apparaissent un peu moins polaires mais beaucoup plus compacts que ceux générés par d'autres types de polymères amphiphiles cationiques précédemment étudiés au LCPM

La tensiométrie a aussi été utilisée pour des solutions évidemment très riches en eau (97%), et a apporté des observations qui étayaient certaines des conclusions précédentes ou confirment certaines observations précédemment décrites dans la littérature. En effet, les amphiphiles moléculaires modèles des unités de répétition des nouveaux polymères présentent une tensio-

activité comparable à celle du CTAB tensioactif cationique de référence et pourraient avoir des applications en rapport. En revanche, les polymères correspondants ne sont que très faiblement actifs à l'interface eau/air, ce qui confirme que dans leur cas, l'effet hydrophobe prédomine largement et conduit à la formation de micro-domaines compacts issus d'un repliement macromoléculaire très stabilisé et peu enclin à se déployer à l'interface.

Enfin, une nouvelle collaboration avec l'Équipe de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'Université Henri Poincaré-Nancy I a permis de réaliser une ouverture en physico-chimie en explorant la possibilité de réaliser des films de Langmuir à partir des polymères amphiphiles cationiques obtenus. Ces polymères se sont très bien prêtés à ce type d'étude et ont conduit à une série de résultats intéressants et inédits. L'influence d'un certain nombre de facteurs expérimentaux et structuraux sur les paramètres des isothermes de compression de ces films a ainsi pu être mise en évidence. Un point particulièrement original est l'absence de phase gazeuse pour des conditions standards de dépôt sur l'eau pure. Dans ce cas, on observe en effet un état conformationnel initial déjà organisé. Pour obtenir la phase gazeuse, il est nécessaire de déposer une solution très diluée au détriment des phases condensées finales ou de réaliser le dépôt sur une solution saline qui permet d'abaisser la pression initiale de façon importante.

Pour cette raison, les investigations ont donc été focalisées sur les états les plus condensés des films qui présentent des caractéristiques parfaitement reproductibles et une bonne stabilité. La grande variabilité de structure des polymères étudiés a finalement permis de mettre en évidence un certain nombre de relations entre la structure du polymère et les caractéristiques des isothermes obtenues, dans un domaine qui reste très peu exploré dans la littérature.

On observe ainsi que la rigidité des films augmente avec la longueur de la chaîne alkyle latérale et en rapprochant les deux sites polaires (amide et ammonium quaternaire). En fait, les films de polymères avec le bras espaceur le plus court associent à la fois rigidité et solidité. Cette propriété semble liée à la conformation de la partie bipolaire du motif de répétition sur la surface de la sous-phase aqueuse du film monomoléculaire. Une confirmation de cette hypothèse pourrait être apportée par des observations complémentaires par d'autres techniques d'analyse comme la microscopie à angle de Brewster ou la réflexion des rayons X. La masse molaire moyenne du polymère est également un facteur très important pour les propriétés des films. En effet, leur module d'élasticité augmente avec la masse molaire moyenne du polymère mais cet effet s'atténue si le caractère hydrophobe du polymère augmente.

En conclusion, cette étude a permis de mieux comprendre l'influence de la structure et d'autres facteurs extérieurs comme les effets de solvatation sur le comportement des polymères amphiphiles cationiques en solution ou à l'interface eau/air. Elle ouvre des perspectives aussi bien en synthèse qu'en physico-chimie. Les stratégies de synthèse développées pourraient en effet facilement être étendues à d'autres systèmes polymères complexes, permettant un approfondissement de l'étude des relations propriétés-structure mises en évidence dans le cadre de ce travail. L'utilisation d'autres techniques physico-chimiques complémentaires en solution ou aux interfaces pourrait aussi apporter des informations précieuses sur la conformation et la taille des objets impliqués dans les phénomènes observés.

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Différentes structures de polymères amphiphiles : a: Copolymères à bloc, b: Etoiles, c: Copolymères à structure en peigne aérée, d: Dendrimères, e : Copolymères alternés, f : structure en peigne dense	6
Figure I-2. Schématique représentation des différentes catégories de macroamphiphiles cationiques selon Laschewsky : (a) tête-tête, (b) milieu de chaîne, (c) tête-queue, (d) chaîne principale	7
Figure I-3. Polymères amphiphiles diblocs comportant un bloc hydrophobe fixe et un bloc hydrophile de nature variable [75]	9
Figure I-4. Unités de répétition de segments polymères entrant dans l'élaboration de macrosurfactants [75]	15
Figure I-5. Schéma d'auto-assemblages de copolymères amphiphiles à blocs en solution [75]	16
Figure I-6. Modification de surface d'un solide par des interactions physiques avec des copolymères amphiphiles à blocs. Le bloc A est insoluble dans le solvant, le bloc B est soluble. a : Affinité du bloc A avec la surface, b : Affinité du bloc B avec la surface [75]	17
Figure I-7. Un modèle simple de polysavon. H:Chaîne latérale hydrophobe, N: nano-domaine	20
Figure I-8. Modèles des micelles polymères formées par les polysavons - (a) : Micelles locales, (b)/ Micelles régionales, (c) : Micelles moléculaires d'après la référence [124]	21
Figure II-1. Schéma de structure de polymères amphiphiles cationiques en peigne	50
Figure II-2. Monomères précurseurs diméthylaminoalkyl (méth)acrylamides I	51
Figure II-3. Formule générale des nouveaux poly(méth)acrylamides cationiques amphiphiles II ...	51
Figure II-4. Schéma des deux méthodes de synthèse des polymères amphiphiles cationiques II	52
Figure II-5. Schéma de synthèse des monomères amphiphiles IV	57
Figure II-6. Première étape de la synthèse des amphiphiles moléculaires modèles	62
Figure II-7. Évolution de la viscosité réduite des polymères précurseurs III en fonction de la concentration en polymère ; solvant : chloroforme ; température : 30°C	65
Figure II-8. Analyse par CES de la distribution des masses molaires avec double détection (MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering, DR :Differential Refractometry) du polyEAA pour des solutions à 15mg/mL dans la DMF contenant 2% m/v de LiCl	66
Figure II-9. Spectre RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) du PMAAC1 (CDCl_3 , 300MHz et 75,5 MHz pour le ^1H et le ^{13}C respectivement)	67
Figure II-10. Spectre RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) du PAAC6 (CDCl_3 , 300MHz et 75,5 MHz pour le ^1H et le ^{13}C respectivement)	68
Figure II-11. Spectres RMN du EAAC12 - (A) : ^1H (CDCl_3 , 300MHz), (B): ^{13}C (CDCl_3 , 75,5MHz)	69
Figure II-12. Spectres RMN du PAAC16 - (A) : ^1H (CDCl_3 , 300MHz), (B): ^{13}C (CDCl_3 , 75,5MHz)	70
Figure II-13. Spectres RMN du PMAAC14 - (A) : ^1H (CDCl_3 , 300MHz), (B): ^{13}C (CDCl_3 , 75,5MHz)	71
Figure II-14. Spectres RMN ^1H du polyPMAAC14 obtenu par les deux voies de synthèse - PolyPMAA (CDCl_3 , 300MHz), polyPMAAC14(CD_3OD , 300MHz)	73

Figure II-15. Évolution de la viscosité réduite des polymères amphiphiles II, série polyEAACn, en fonction de la concentration en polymère. Solvant : chloroforme ; température : 30°C.....	75
Figure II-16. Évolution de la viscosité réduite des polymères amphiphiles II, série polyPAACn, en fonction de la concentration en polymère. Solvant : chloroforme ; température : 30°C.....	76
Figure II-17. Évolution de la viscosité réduite des polymères amphiphiles II, cas du polyPMAAC12, en fonction de la concentration en polymère. Solvant : chloroforme ; température : 30°C.....	76
Figure II-18. Spectre RMN ¹ H du EPAC16 (CDCl ₃ , 300MHz)	77
Figure III-1a. Évolution de la viscosité réduite du polyEAAC12 en fonction de la concentration en polymère. Solvant : MeOH, EtOH et 1-PrOH ; température : 30°C	86
Figure III-1b. Variation de 1/η _{red} en fonction de √C du polyEAAC12. Solvant : MeOH, EtOH et 1-PrOH ; température : 30°C	87
Figure III-2a: MeOH/eau	89
Figure III-3a: EtOH/eau	89
Figure III-4a: 1-PrOH/eau.....	89
Figure III-2b: MeOH/eau, modèle de Fuoss	89
Figure III-3b: EtOH/eau, modèle de Fuoss.....	89
Figure III-4b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss.....	89
Figure III-5a: MeOH/eau	90
Figure III-6a: EtOH/eau	90
Figure III-7a: 1-PrOH/eau.....	90
Figure III-5b: MeOH/eau, modèle de Fuoss	90
Figure III-6 : EtOH/eau, modèle de Fuoss	90
Figure III-7b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss.....	90
Figure III-8a: MeOH/eau	91
Figure III-9a: EtOH/eau	91
Figure III-10a: 1-PrOH/eau.....	91
Figure III-8b: MeOH/eau, modèle de Fuoss	91
Figure III-9b: EtOH/eau, modèle de Fuoss	91
Figure III-10b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss.....	91
Figure III-11a: 1-PrOH/eau.....	92
Figure III-11b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss.....	92
Figure III-12a: MeOH/eau	93
Figure III-13a: EtOH/eau	93
Figure III-14a: 1-PrOH/eau.....	93
Figure III-12b: MeOH/eau, modèle de Fuoss	93
Figure III-13b: EtOH/eau, modèle de Fuoss	93

Figure III-14b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss.....	93
Figure III-15a: MeOH/eau	94
Figure III-16a: EtOH/eau	94
Figure III-17a: 1-PrOH/eau.....	94
Figure III-15b: MeOH/eau, modèle de Fuoss	94
Figure III-16b: EtOH/eau, modèle de Fuoss	94
Figure III-17b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss.....	94
Figure III-18a: MeOH/eau	95
Figure III-19a: EtOH/eau	95
Figure III-20a: 1-PrOH/eau.....	95
Figure III-18b: MeOH/eau, modèle de Fuoss	95
Figure III-19b: EtOH/eau, modèle de Fuoss	95
Figure III-20b: 1-PrOH/eau, modèle de Fuoss.....	95
Figure III-21. Diagramme de Jablonski simplifié	100
Figure III-22. Molécule de pyrène	101
Figure III-23. Spectre d'émission de fluorescence du pyrène à 30°C - [Pyrène] = 3.10^{-7} mol/L dans un mélange eau/éthanol (97/3 : v/v) ; $\lambda_{\text{exe}} = 339\text{nm}$	101
Figure III-24. Spectre d'émission de fluorescence du DMAC à 30°C - [DMAC] = $3,3. 10^{-6}$ mol/L dans un mélange eau/éthanol (97/3 : v/v) ; $\lambda_{\text{exe}} = 493 \text{ nm}$	104
Figure III-25. Variation du rapport d'intensité (I1/I3) du pyrène à 30°C avec le paramètre ET(30) du solvant. (1) : solvant aprotique, ● [9] ○ [12] (2) : solvant protique ◆ [9] ◇ [12].....	104
Figure III-26. Évolution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du DMAC à 30°C en fonction du paramètre ET(30) du solvant ($\lambda_{\text{exe}}=490\text{nm}$). (1) : solvants aprotiques, (2) : solvants protiques [9]	105
Figure III-27a : polyEAAC10, pyrène.....	107
Figure III-27b : polyEAAC10, DMAC.....	107
Figure III-27c : polyEAAC10, rendement quantique	107
Figure III-28a : polyEAAC12, pyrène.....	107
Figure III-28b : polyEAAC12, DMAC.....	107
Figure III-28c : polyEAAC12, rendement quantique	107
Figure III-29a : polyEAAC14, pyrène.....	108
Figure III-29b : polyEAAC14, DMAC.....	108
Figure III-29c : polyEAAC14, rendement quantique	108
Figure III-30a : polyEAAC16, pyrène.....	108
Figure III-30b : polyEAAC16, DMAC.....	108
Figure III-30c : polyEAAC16, rendement quantique	108
Figure III-31a : polyPAAC10, pyrène	109

Figure III-31b : poly PAAC10 , DMAC.....	109
Figure III-31c : poly PAAC10 , rendement quantique	109
Figure III-32a : poly PAAC12 (n°2), pyrène.....	109
Figure III-32b : poly PAAC12 (n°2), DMAC	109
Figure III-32c : poly PAAC12 (n°2), rendement quantique.....	109
Figure III-33a : poly PAAC12 (n°3), pyrène.....	110
Figure III-33b : poly PAAC12 (n°3), DMAC	110
Figure III-33c : poly PAAC12 (n°3), rendement quantique.....	110
Figure III-34a : poly PAAC14 , pyrène	110
Figure III-34b : poly PAAC14 , DMAC.....	110
Figure III-34c : poly PAAC14 , rendement quantique	110
Figure III-35a : poly PMAAC12 , pyrène	111
Figure III-35b : poly PMAAC12 , DMAC.....	111
Figure III-35c : poly PMAAC12 , rendement quantique.....	111
Figure III-36. Famille poly EAACn : variation du rapport I_1/I_3 du spectre d'émission de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration de la solution en polymère amphiphile (exprimée en moles d'unités de répétition). Solvant eau/éthanol 97/3 v/v, Température 30°C	113
Figure III-37. Famille poly PAACn : variation du rapport I_1/I_3 du spectre d'émission de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration de la solution en polymère amphiphile (exprimée en moles d'unités de répétition). Solvant eau/éthanol 97/3 v/v, Température 30°C	113
Figure III-38. Famille poly EAACn : variation de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du rotor en fonction de la concentration de la solution en polymère amphiphile (exprimée en moles d'unités de répétition). Solvant eau/éthanol 97/3 v/v, Température 30°C	116
Figure III-39. Famille poly PAACn : variation de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du rotor en fonction de la concentration de la solution en polymère amphiphile (exprimée en moles d'unités de répétition). Solvant eau/éthanol 97/3 v/v, Température 30°C	116
Figure III-40. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence en fonction de la concentration en monomère amphiphile dans l'eau avec 3% d'éthanol (v/v) à 30°C dans la série poly EAACn	117
Figure III-41. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence en fonction de la concentration en monomère amphiphile dans l'eau avec 3% d'éthanol (v/v) à 30°C dans la série poly PAACn	117
Figure III-42a : pyrène	119
Figure III-42b : DMAC.....	119
Figure III-42c : rendement quantique en DMAC.....	119
Figure III-43a : pyrène	119
Figure III-43b : DMAC.....	119
Figure III-43c : rendement quantique en DMAC.....	119
Figure III-44a : pyrène	119
Figure III-44b : DMAC.....	119

Figure III-44c : rendement quantique en DMAC.....	119
Figure III-45a : pyrène	120
Figure III-45b : DMAC	120
Figure III-45c : rendement quantique en DMAC - Couple (polyPAAC12 n°2/polyPAAC12n°3) .	121
Figure III-46a : pyrène	121
Figure III-46b : DMAC	121
Figure III-46c : rendement quantique en DMAC.....	121
Figure III-47a. Évolution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du rotor DMAC avec la concentration en modèle amphiphile dans un milieu aqueux en présence de 3% d'éthanol à 30°C.....	122
Figure III-47b. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence avec la concentration en modèle amphiphile dans un milieu aqueux en présence de 3% d'éthanol à 30°C.....	122
Figure III-48a. Évolution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du DMAC avec la concentration en polyEAAC10 et EPAC10 en solution aqueuse à 3% d'éthanol à 30°C.....	124
Figure III-48b. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence avec la concentration en polyEAAC10 et EPAC10 en solution aqueuse à 3% d'éthanol à 30°C.....	124
Figure III-49a. Évolution de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du DMAC avec la concentration en polyEAAC16 et EPAC16 en solution aqueuse à 3% d'éthanol à 30°C.....	124
Figure III-49b. Évolution du rendement quantique relatif de fluorescence avec la concentration en polyEAAC10 et EPAC10 en solution aqueuse à 3% d'éthanol à 30°C.....	124
Figure III-50. Les trois polymères amphiphiles cationiques comparés pour leurs propriétés de formation de micro-domaines hydrophobes intramoléculaires.....	125
Figure III-51. Évolution de la tension superficielle d'une solution avec la concentration en soluté pour différents types de composés dissous	128
Figure III-52. Évolution de la tension superficielle des solutions de plusieurs polymères amphiphiles cationiques avec la concentration en motifs amphiphiles, solvant : eau/alcool (97/3 : v/v), température : 30°C	130
Figure III-53. Évolution de la tension superficielle de la solution avec la concentration en amphiphile moléculaire EPACn, solvant : eau/alcool (97/3 : v/v), température : 30°C	131
Figure III-54. Évolution de la tension superficielle de la solution avec la concentration en amphiphile moléculaire PPACn, solvant : eau/alcool (97/3 : v/v), température : 30°C	131
Figure III-55a. Couple (EPAC12/PPAC12).....	132
Figure III-55b. Couple (EPAC14/PPAC14).....	132
Figure III-56a. Couple (polyEAAC12/EPAC12).....	132
Figure III-56b. Couple (polyPAAC12/PPAC12).....	132
Figure IV-1. Organisations adoptées par les molécules amphiphiles dans l'eau.....	137
Figure IV-2. Représentation schématique d'un film monomoléculaire à l'interface air-eau.....	138
Figure IV-3. Schématisation d'une molécule en surface	138

Figure IV-4. Adsorption d'un polymère neutre sur une surface.....	139
Figure IV-5. Représentation schématique des différentes organisations d'un film durant une compression d'une monocouche pour le cas de copolymères à blocs à une interface air-eau [3]....	140
Figure IV.6. Isotherme de compression idéalisée pour des amphiphiles moléculaires [5].....	142
Figure IV-7. Isotherme de compression du polyPAAC12 dans l'eau pure - C=0,5 mg/mL, V= 40 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C	150
Figure IV-8. Isotherme de compression du polyPAAC12 dans l'eau pure - C=0,25 mg/mL, V= 20 μ L, Vt= 1 mm/min/barre, Température= 25°C	151
Figure IV-9. Effet de la concentration en polymère dans la monocouche sur les isothermes de compression du polyPAAC12 dans l'eau pure, V= 40 μ L, Vt= 8 mm/min/barre, Température= 25°C	152
Figure IV-10. Effet de la vitesse de compression sur l'isotherme de compression du polyPAAC12 dans l'eau pure , C=0,5 mg/mL, V= 40 μ L, Température= 25°C	153
Figure IV-11. Isotherme de compression du polyEAAC16 dans : (a) eau pure, (b) [NaBr]= 2,5 . 10 ⁻⁴ M/L, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C	154
Figure IV-12. Isotherme de compression du polyPAAC16 dans : (a) eau pure, (b) [NaBr]= 2,5 . 10 ⁻⁴ M/L , C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 4 mm/min/barre, Température= 25°C	156
Figure IV-13. Effet de la concentration de la solution saline de NaBr sur l'isotherme de compression du polyEAAC12, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/ min/ barre, Température= 25°C	156
Figure IV-14. Etude de l'hystérèse du polyPAAC16 dans l'eau pure, C=0,5mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, nombre de cycles=3, Température= 25°	157
Figure IV-15. Etude de l'hystérèse du polyEAAC16 dans une solution saline de NaBr à basses pressions, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, nombre de cycles=3, Température= 25°C.....	158
Figure IV-16. Etude de l'hystérèse du polyEAAC16 dans une solution saline de NaBr à hautes pressions, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, nombre de cycles=3, Température= 25°C.....	158
Figure IV-17. Etude de l'hystérèse du polyEAAC12 dans l'eau pure - C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, nombre de cycles=3, Température= 25°C.....	159
Figure IV-18. Etude de l'hystérèse du polyEAAC12 dans une solution saline de NaBr - C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, nombre de cycles=3, Température= 25°C.....	159
Figure IV-19. Cinétique de relaxation du polyEAAC12 dans l'eau pure - C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C.....	160
Figure IV-20. Cinétique de relaxation du polyEAAC12 dans une solution saline de NaBr - C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C	161
Figure IV-21. Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur l'isotherme de compression dans l'eau pure, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C	162
Figure IV-22. Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur l'isotherme de compression dans une solution saline de NaBr, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C.....	162
Figure IV-23. Influence du nombre d'atomes de la chaîne alkyle sur le module d'élasticité ϵ_{max} pour les polymères polyEAACn - (a) eau pure (b) [NaBr] = 2,5 . 10 ⁻⁴ M - C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C	163

Figure IV-24. Effet du bras espaceur sur l'isotherme de compression dans l'eau pure - C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C - Cas des polymères polyEAAC12 et polyPAAC12	164
Figure IV-25. Effet du bras espaceur sur l'isotherme de compression dans une solution saline de NaBr à 2,5. 10 ⁻⁴ M, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C. Cas des polymères polyEAAC12 et polyPAAC12.....	165
Figure IV-26. Effet du bras espaceur sur l'isotherme de compression dans l'eau pure - C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C - Cas des polymères polyEAAC16 et polyPAAC16.....	166
Figure IV-27. Effet du bras espaceur sur l'isotherme de compression dans une solution saline de NaBr à 2,5. 10 ⁻⁴ M, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C. Cas des polymères polyEAAC16 et polyPAAC16.....	167
Figure IV-28. Effet de la masse molaire moyenne M _w du polyPAAC12 dans l'eau pure - C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C	168
Figure IV-29. Effet de la masse molaire moyenne M _w du polyPAAC12 dans une solution saline de NaBr à 2,5. 10 ⁻⁴ M, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température= 25°C	169
Figure IV-30. Effet de la masse molaire moyenne M _w du polyPAAC16 dans l'eau pure C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 4 mm/min/barre, Température= 25°C	169
Figure IV-31. Effet de la masse molaire moyenne M _w du polyPAAC16 dans une solution saline de NaBr à 2,5. 10 ⁻⁴ M, C=0,5 mg/mL, V= 30 μ L, Vt= 4 mm/min/barre, Température= 25°C	170
Figure V-1. Schéma simplifié du spectrofluorimètre.....	185
Figure V-2. Schéma de la balance de Langmuir	193
Figure V-3. Exemple de la détermination des paramètres caractéristiques de l'isotherme de compression pour le polyEAAC12	193

LISTE DES TABLEAUX

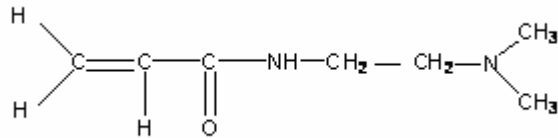
Tableau I-1. Comparaison entre les polymères amphiphiles et leurs analogues moléculaires	3
Tableau I-2. Différentes classes des polysavons	22
Tableau I-3. Monomères utilisés pour la synthèse de nouveaux copolymères zwitterioniques [141]	26
Tableau II-1. Diméthylaminoalkyl(méth)acrylamides I (monomères précurseurs) utilisés	52
Tableau II-2. Synthèse des prépolymères III utilisés dans la méthode 1	53
Tableau II-3. Polymères amphiphiles II obtenus par quaternisation des prépolymères III , méthode 1	55
Tableau II-4. Méthode n°2 : les monomères sels quaternaires amphiphiles IV obtenus à partir des monomères précurseurs I	57
Tableau II-5. Méthode n°2 : polymères amphiphiles II , série EAA, obtenus par polymérisation de monomères amphiphiles IV	59
Tableau II-6. Méthode n°2 : polymères amphiphiles II , série PAA, obtenus par polymérisation de monomères amphiphiles IV	60
Tableau II-7. Méthode n°2 : polymères amphiphiles II , série PMAA, obtenus par polymérisation de monomères amphiphiles IV	61
Tableau II-8. Amphiphiles moléculaires modèles synthétisés	63
Tableau II-9. Tests de solubilité à froid des polymères précurseurs III	64
Tableau II-10. Masses molaires de polymères précurseurs III déterminées par SEC-MALLS	66
Tableau II-11. Tests de solubilité de quelques polymères amphiphiles IV	74
Tableau III-1. Polymères amphiphiles cationiques étudiés pour leurs propriétés en solution	82
Tableau III-2. PolyEAAC12, paramètres de Fuoss-Strauss dans 3 alcools. Température 30°C	86
Tableau III-3. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyEAAC10 dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-2a à III-4a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-2b à III-4b	89
Tableau III-3, suite 1. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyEAAC12 dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-5a à III-7a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-5b à III-7b	90
Tableau III-3, suite 2. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyEAAC14 dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-8a à III-10a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-7b à III-9b	91
Tableau III-3, suite 3. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyEAAC16 n°4 dans les mélanges 1-propanol/eau à 30°C, Figures III-11a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-11b	92
Tableau III-3, suite 4. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en polyPAAC12 n°2 ($M_w=2 \cdot 10^6$ Daltons) dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-12a à III-14a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-12b à III-14b	93

Tableau III-3, suite 5. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en poly PAAC12 n°3 (Mw =33000 Daltons) dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-15a à III-17a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-15b à III-17b	94
Tableau III-3, suite 6. Variation de la viscosité réduite η_{red} avec la concentration en poly PMAAC12 n°1 dans les mélanges alcool/eau à 30°C, Figures III-18a à III-20a. Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss, Figure III-18b à III-20b	95
Tableau III-4. Variation de la teneur minimale en eau Δ dans la série poly EAAc_n en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et de la nature de l'alcool utilisée comme solvant de départ.....	96
Tableau III-5. Exemples de rotors moléculaires fluorescents	102
Tableau III-6. Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des poly EAAc_n , (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]=3.10 ⁻⁷ mol/L, [DMAC]=3,3.10 ⁻⁶ mol/L, Température=30°C)	107
Tableau III-6 (suite). Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des poly EAAc_n (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]=3.10 ⁻⁷ mol/L, [DMAC]=3,3.10 ⁻⁶ mol/L, Température=30°C)	108
Tableau III-7. Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des poly PAAC_n (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]=3.10 ⁻⁷ mol/L, [DMAC]=3,3.10 ⁻⁶ mol/L, Température=30°C)	109
Tableau III-7 (suite). Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des poly PAAC_n (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]=3.10 ⁻⁷ mol/L, [DMAC]=3,3.10 ⁻⁶ mol/L, Température=30°C)	110
Tableau III-8. Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des poly PMAAC_n (solvant : eau/éthanol, 97/3 :v/v, [pyrène]=3.10 ⁻⁷ mol/L, [DMAC]=3,3.10 ⁻⁶ mol/L, Température=30°C)	111
Tableau III-9. Valeurs de I_1/I_3 au palier final et de $\Delta(I_1/I_3)$ d'abaissement maximum de polarité caractéristiques de l'émission de fluorescence du pyrène dans les solutions aqueuses (eau/éthanol 97/3 v/v) des polymères amphiphiles des séries EAA et PAA . Température 30°C	114
Tableau III-10. Valeurs de λ_{max} au palier final, de $\Delta\lambda$ d'abaissement maximum de polarité et du rendement quantique de fluorescence Φ/Φ_0 caractéristiques de l'émission de fluorescence du DMAC dans les solutions aqueuses (eau/éthanol 97/3 v/v) des polymères amphiphiles des séries EAA et PAA . Température 30°C.....	115
Tableau III-11. Paramètres d'abaissement total de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) des micro-domaines pour 3 couples de polymères amphiphiles différant par la longueur de leur chaîne alkyle latérale et le segment espaceur E ou P . Solvant eau/ éthanol 97/3 v/v. Température 30°C.....	118
Tableau III-12. Effet du segment espaceur E ou P sur les caractéristiques d'émission de fluorescence du pyrène et du DMAC pour 3 couples de polymères amphiphiles en solution aqueuse eau / éthanol (97/3, v/v) à la température de 30°C.....	119
Tableau III-13. Effet d'un groupe méthyle latéral à l'enchaînement polymère principal sur l'évolution des paramètres de fluorescence du pyrène et du DMAC.....	120
Tableau III-14. Paramètres d'abaissement total de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) des micro-domaines pour 1 couple de polymères amphiphiles différant par la présence d'un groupe méthyle latéral à l'enchaînement polymère principal. Solvant eau/ éthanol 97/3 v/v, Température 30°C.....	120

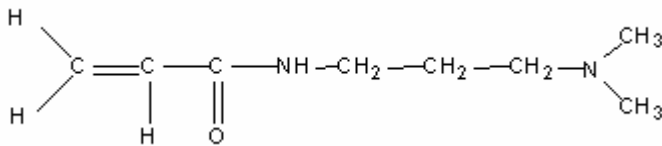
Tableau III-15. Effet de la masse molaire moyenne sur l'évolution des paramètres de fluorescence du pyrène et du DMAC	121
Tableau III-16. Paramètres d'abaissement total de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) des micro-domaines pour 1 couple de polymères amphiphiles différant par leur masse molaire moyenne. Solvant eau/ éthanol 97/3 v/v, Température 30°C.	121
Tableau III-17. Paramètres d'abaissement de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et Δ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) des micelles de deux tensioactifs modèles de l'unité de répétition de polymères amphiphiles cationiques de la série EAA en solution eau/ éthanol 97/3 v/v, Temp. 30°C. Comparaison avec le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) en solution eau/1-propanol/éthanol 96/3/1 v/v à 30°C	123
Tableau III-18. Comparaison des paramètres d'abaissement de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique) pour deux couples polymère / modèle de l'unité de répétition en milieu eau/ éthanol 97/3 v/v, Temp. 30°C.	125
Tableau III-19. Comparaison entre différents types de polymères amphiphiles cationiques : paramètres d'abaissement total de polarité $\Delta(I_1/I_3)$ et $\Delta\lambda$ et d'augmentation de cohésion (rdt quantique relatif) des micro-domaines. Poly EAAC16 en solution eau/éthanol 97/3 v/v, PC ₁₆ VPB et PC ₁₆ VIB en solution eau / 1-propanol/éthanol 96/3/1 v/v. Température 30°C.....	126
Tableau III-20. Abaissement de la tension superficielle et valeur de la concentration micellaire critiques relatives aux modèles amphiphiles moléculaires EPACn et PPACn	130
Tableau III-21. Évolution de la tension superficielle de la solution avec la concentration en amphiphile moléculaire modèle, Influence du bras espaceur, solvant : eau/alcool (97/3 : v/v), température : 30°C	132
Tableau III-22. Évolution comparée de la tension superficielle avec la concentration en polymère amphiphile et amphiphile moléculaire de structure analogue à celle du motif de répétition.....	132
Tableau IV-1. Correspondance des phases en fonction du module d'élasticité [9]	143
Tableau IV-2. Films de Langmuir réalisés à partir de polymères amphiphiles	145
Tableau IV-3. Influence de la concentration de surface initiale sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC12, Température = 25°C, sous-phase : eau pure	152
Tableau IV-4. Influence de la vitesse de compression sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC12Br, Température = 25°C, sous-phase : eau pure	153
Tableau IV-5. Influence de la nature de la sous-phase sur les paramètres de compression des isothermes du polyEAAC16, C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt= 5mm/min/barre, Température= 25°C	155
Tableau IV-6. Influence de la nature de la sous-phase sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC16, C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt= 4 mm/min/barre, Température=25°C	156
Tableau IV-7. Influence de la concentration de la solution saline de NaBr sur les paramètres de compression des isothermes du polyEAAC12, C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt=5 mm/min/barre, Température = 25°C	157
Tableau IV-8. Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les paramètres de compression des films de Langmuir, C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre , Température = 25°C	163
Tableau IV-9. Influence de la taille du bras espaceur sur les paramètres de compression des films de Langmuir, C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température = 25°C.....	165

Tableau IV-10. Influence de la taille du bras espaceur sur les paramètres de compression des films de Langmuir, C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température = 25°C.....	166
Tableau IV-11. Influence de la masse molaire moyenne M_w sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC12 , C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt= 5 mm/min/barre, Température = 25°C	168
Tableau IV-12. Influence de la masse molaire moyenne M_w sur les paramètres de compression des isothermes du polyPAAC16, , C=0,5 mg/mL, V=30 μ L, Vt= 4 mm/min/barre, Température = 25°C	170
Tableau V-1. Spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C des diméthylaminoalkylacrylamides I . Solvant CDCl_3	176
Tableau V-2. Spectroscopie RMN ^1H des monomères amphiphiles IV . Solvant CDCl_3	177
Tableau V-3. Spectroscopie RMN ^{13}C des monomères amphiphiles IV . Solvant CDCl_3	178
Tableau V-4. Analyse élémentaire des monomères amphiphiles IV	178
Tableau V-5. Caractéristiques spectroscopiques en RMN ^1H du poly PMAA et du poly PAA	179
Tableau V-6. Résonances caractéristiques en RMN ^1H du poly PMAA14 dans CD_3OD	181
Tableau V-7. Caractéristiques spectroscopiques en RMN ^1H des molécules amphiphiles modèles des unités de répétition des polymères quaternaires II	182
Tableau V-8. Préparation des différentes concentrations des solutions hydro-alcooliques des polymères amphiphiles II pour les mesures de viscosité réduites.....	184
Tableau V-9. Préparation des solutions à différentes concentrations pour l'analyse par spectroscopie de fluorescence des nouveaux polymères amphiphiles II et des amphiphiles moléculaires modèles	187

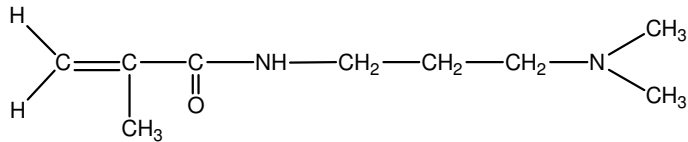
Récapitulatif de la nomenclature adoptée



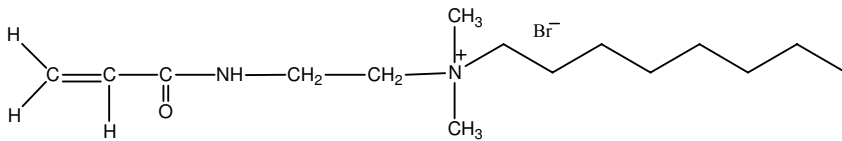
N-(3-diméthylamino)
éthylacrylamide
(EAA)



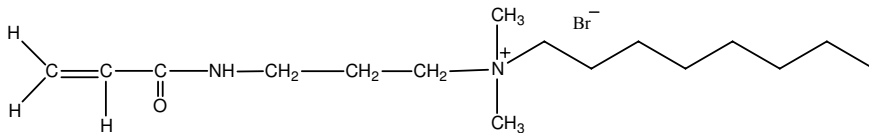
N-(3-diméthylamino)
propylacrylamide
(PAA)



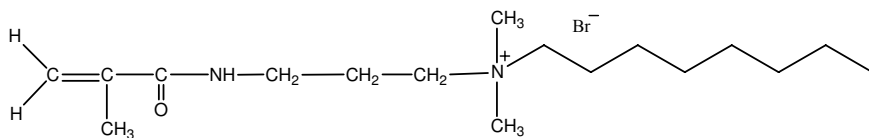
N-(3-diméthylamino)
propylméthacrylamide
(PMAA)



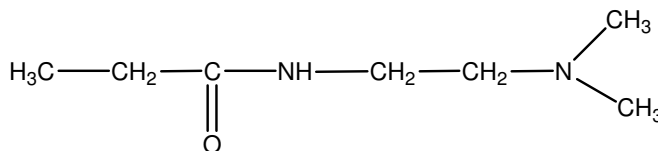
(diméthylaminoéthylacrylamide)
quaternisée par le 1-bromoalcane
(EAACn)



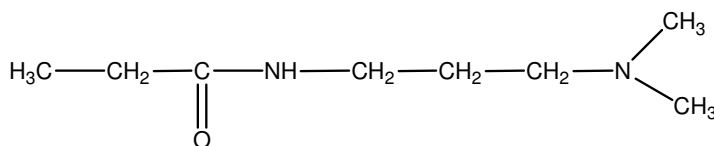
(diméthylaminopropylacrylamide)
quaternisée par le 1-bromoalcane
(PAACn)



(diméthylaminopropyl
méthacrylamide) quaternisée par
le 1-bromoalcane
(PMAACn)



N-(3-diméthylamino)
éthylpropionamide
(EPA)



N-(3-diméthylamino)
propylpropionamide
(PPA)

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur **Dominique HOURDET**, Professeur, ESPCI, LPM, Paris

Monsieur **Joseph SELB**, Chargé de Recherche, Institut Charles Sadron, Strasbourg

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame BEZZAOUCHEA Fatima

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Nouveaux polyamphiphiles cationiques : synthèse et étude de leur organisation en
milieu aqueux et aux interfaces en relation avec leur structure"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des procédés et des produits »

Fait à Vandœuvre, le 18 juin 2008

Le Président de l'INP.L.

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX