

Université de Pau et des Pays de l'Adour

Faculté des Sciences et Techniques

Thèse

pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Discipline : Chimie-Physique

Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Polymères

Présentée par :

Pierre Escalé

**Elaboration de films nid d'abeille hiérarchiquement
structurés à partir de copolymères : synthèse,
structuration et propriétés de surface**

Soutenue le 28 Septembre 2012 à l'IPREM

Devant le jury composé de :

Mme Bernadette Charleux , Professeur, C2P2, Villeurbanne	Rapporteur
M. Jean-François Gohy , Professeur, BSMA, Louvain-la-Neuve, Belgique	Rapporteur
M. Jean-Paul Chapel , Chargé de Recherche CNRS, CRPP, Bordeaux	Examineur
M. Christophe Derail , Professeur, IPREM-EPCP, Pau	Examineur
M. Georges Hadziioannou , Professeur, LCPO, Bordeaux	Examineur
M. Laurent Billon , Professeur, IPREM-EPCP, Pau	Directeur de thèse
Mme Maud Save , Chargé de Recherche CNRS, IPREM-EPCP, Pau	Co-directrice
M. Laurent Rubatat , Maître de conférences, IPREM-EPCP, Pau	Co-directeur

Liste des abréviations

AcGalEA : acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl- β -D-galactosyloxy)ethyle

AnBu : acrylate de butyle

AiBo : acrylate d'isobornyle

AIBN : 2,2'-azobis(isobutyronitrile)

AtBu : acrylate de *tertio*-butyle

ATRP : Atom Transfer Radical Polymerization

AGET : Activators Generated by Electron Transfer

BF : Breath Figure

CES : Chromatographie d'Exclusion Stérique

CHCl₃ : chloroforme

CH₂Cl₂ : dichlorométhane

CA : Contact Angle

CES : Chromatographie d'Exclusion Stérique

Conv : Conversion

CS₂ : disulfure de carbone

DNPA : Diffusion de neutrons aux petits angles

DOPE : dioleoylphosphatidylethanolamine

DP : diamètre des pores

DP_n : Degré de polymérisation en nombre

DXPA : Diffusion de rayon-X aux petits angles

DT : Degenerative Transfer

EBP : Ethyl-2-bromopropionate

FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy

HC : HoneyComb

HLB : Hydrophile/ Lypophile Balance

k_c : Constante de vitesse de recombinaison

k_d : Constante de vitesse de dissociation

k_p : Constante de vitesse de propagation

k_t : Constante de vitesse de terminaison

k_{tr} : Constante de vitesse de transfert

K_{eq} : Constante d'équilibre d'activation/désactivation

LCST : Lower Critical Solution Temperature

M : Monomère

MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering (Diffusion de la lumière multi-angle)

MEK : méthyleéthercétone

MeOH : méthanol

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

MHS : Mark-Houwink-Sakurada

MFA : Microscopie à force atomique

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_w : Masse molaire moyenne en poids

NaOMe : méthanoate de sodium

NiPAAm : *N*-isopropyle d'acrylamide

NMP : Nitroxide Mediated Polymerization

NPs : Nanoparticules

ODT : order-disorder transition

OOT : order-order transition

PAA: poly(acide acrylique)

PAE : poly(acrylate d'éthyle)

PAEE : poly(acrylate d'éthoxyéthyle)

PAM : poly(acrylate de méthyle)

PAiBo : poly(acrylate d'isobornyle)

PAnBu : poly(acrylate de *n*-butyle)

PA*t*Bu : poly(acrylate de *tertio*-butyle)

PBIC : poly(isocyanate de *n*-butyle)

PDMAEMA : polyméthacrylate de *N,N*-diméthyle aminoéthyle

PDMS : polydiméthylsiloxane

PE : polyéthylène

PEO : poly(oxyde d'éthylène)

PET : polyéthylène téréphtalate

pH : potentiel hydrogène

PLA : polylactide

PMAFO : poly(méthacrylate de fluorooctyle)

PMAM : poly(méthacrylate de méthyle)

P MAG : poly(méthacrylate de glycidyle)

PRC : Polymérisation Radicalaire Contrôlée

PRDR : Polymérisation Radicalaire par Désactivation Réversible

PRE : Persistent Radical Effect

PS : polystyrène

PVC : polychlorure de vinyle

P2VP : poly(2-vinylpyridine)

P4VP : poly(4-vinylpyridine)

RAFT : Reversible Addition Fragmentation Transfert

RMN ¹H: Résonnance magnétique nucléaire du proton H

RMN ¹³C : Résonnance magnétique nucléaire du carbone C

S : styrène

SARA : Supplemental Activators and Reducing Agents

SET-LRP : Single Electron Transfert-Living Radical Polymerization

SG1: Nitroxyde *N-tert*-butyl-*N*-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyle)]

TEMPO : 2,2,6,6-tetraméthyle-1-piperidinyloxyle

T_g: Température de transition vitreuse

THF : Tétrahydrofurane

TOF-SIMS : Time of flight- Secondary ions mass spectroscopy

UV : Ultra-violet

XPS : spectroscopie de photoélectron X

2VP : 2-vinylpyridine

4VP : 4-vinylpyridine

Sommaire général

Introduction générale

01

Chapitre A- Etude Bibliographique

03

Chapitre B- Les films nid d'abeille fonctionnalisés par insertion d'une seconde structuration : séparation de phase des copolymères diblocs et structures hiérarchiques

47

Chapitre C- Les films nid d'abeille fonctionnalisés par insertion d'une seconde structuration : vers l'élaboration de surfaces stimulables

119

Chapitre D- Elaboration de surfaces poreuses possédant des propriétés spécifiques localisées

154

Chapitre E- Annexes, protocoles expérimentaux de synthèse et de caractérisations, publications

207

Conclusion générale

245

Publications / Communications / Prix

248

Introduction générale

Quand la physico-chimie des polymères œuvre à l'élaboration de matériaux toujours plus novateurs... Ce travail de thèse, constamment à la frontière entre la chimie et la physico-chimie des polymères, vise à l'élaboration de surfaces hiérarchiquement structurées par l'intermédiaire de copolymères diblocs et à l'étude de leurs propriétés. Le premier niveau de structuration est apporté par le réseau hexagonal de pores micrométriques constituant les films nid d'abeille. Ces films, élaborés par une technique d'évaporation de solvant nommée Figure de Souffle (*trad.* Breath Figure), sont appelés films nid d'abeille, par analogie à la structure alvéolaire formée par les abeilles. Le second niveau de structuration résulte de la séparation de phase des copolymères diblocs à l'échelle nano, synthétisés dans ce travail par polymérisation radicalaire contrôlée.

Ces travaux de thèse s'articulent donc autour de l'élaboration de films poreux structurés en nid d'abeille. Le chapitre A est réservé à un état de l'art sur la manière dont ces films peuvent être élaborés et les paramètres expérimentaux qui influencent cette structuration. Nous avons également choisi de détailler dans ce chapitre A les avancées récentes concernant les différentes propriétés de mouillabilité, les films nid d'abeille hybrides, les films structurés de manière hiérarchique ainsi que la localisation spécifique de fonctions chimiques sur les films.

Le chapitre B, qui a constitué la phase exploratoire du projet, traite de l'élaboration de ces surfaces structurées de manière hiérarchique par utilisation de copolymères diblocs de polystyrène associé à une phase polyacrylate présentant des températures de transition vitreuse différentes selon le groupement latéral. Pour cela, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) sera utilisée. La structure à l'échelle du micromètre des films nid d'abeille sera systématiquement caractérisée par microscopie optique alors que la structuration à l'échelle du nanomètre sera analysée par microscopie à force atomique et par des techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles. De plus, un des systèmes présentant une phase élastomère de poly(acrylate de *n*-butyle) sera utilisé pour l'étude de propriétés d'adhésions.

Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlées, permettent la synthèse de polymère avec des fonctionnalités variées. Dans le chapitre C, les films nid d'abeille doublement

structurés seront élaborés à partir de copolymères diblocs sensibles ou potentiellement sensibles au pH. Deux approches différentes seront utilisées pour la synthèse des copolymères diblocs à savoir la NMP et une technique de polymérisation à température ambiante basée sur l'utilisation de cuivre natif. Evidemment, les propriétés de mouillabilité des films poreux seront étudiées en fonction du pH comme stimulus extérieur.

L'émergence de la synthèse de glycopolymères présentant des propriétés biomédicales, combinée à une caractéristique intéressante du procédé de formation des films nid d'abeille en atmosphère humide qui permet la localisation spontanée et spécifiques de fonctions polaires à la surface des pores, nous ont conduit à l'élaboration de films nid d'abeille à base de glycopolymères amphiphiles. Nous montrerons la sélectivité de ces surfaces structurées présentant une phase glycosidique en surface, vis-à-vis de la détection de protéines. Le chapitre D relate la synthèse de copolymères amphiphiles contenant une phase glycopolymère par polymérisation contrôlée par transfert réversible d'addition/fragmentation (RAFT). Des copolymères de microstructure variables seront synthétisés afin d'évaluer l'influence de cette dernière sur l'élaboration de film nid d'abeille.

La synthèse des monomères, des polymères correspondants, leurs caractérisations, la formation des films polymère et l'étude des propriétés nécessite bien entendu l'utilisation de nombreux protocoles et matériels. Le chapitre E rassemblent la description de tous ces détails techniques.

Une conclusion générale, fruit de ce travail de thèse, sera dressée à la fin de ce manuscrit. Elle permettra de faire le bilan des succès, des difficultés de ces recherches mais également de proposer des perspectives issues de trois ans de recherche.

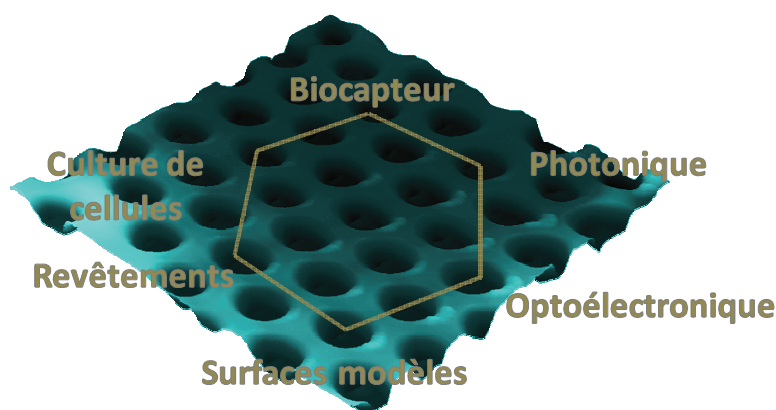
-CHAPITRE A-

Etude bibliographique

A-I. Introduction	4
A-II. La fabrication de films microporeux	5
A-II.1 La technologie Top-down	5
A-II.2 La technologie Bottom-up	6
A-II.2.1 L'auto assemblage de colloïdes	7
A-II.2.2 Approche par émulsion	8
A-II.2.3 La technique « Breath Figure »	9
A-II.2.3.1 Description	9
A-II.2.3.2 Paramètres influents	11
A-III. L'apport de propriétés spécifiques dans les films nids d'abeille	20
A-III.1 Les diverses manières d'apporter une propriété au film nid d'abeille	20
A-III.1.1 Les films à topographie et mouillabilité variables	21
A-III.1.2 Les films nid d'abeille hybrides	22
A-III.2 Les films hiérarchiquement structurés	25
A-III.3 Fonctionnalisation des pores : vers des propriétés localisées	30
A-III.3.1 Utilisation de polymères fonctionnels	31
A-III.3.2 Post-fonctionnalisation localisée	34
A-IV. Conclusion	36
A-V. Références	37

A-I. Introduction

En perpétuel essor, la recherche sur les surfaces fonctionnelles a toujours suscité un intérêt fort de la part des scientifiques du monde entier. La chimie des polymères est capable de nos jours de fournir une multitude de macromolécules avec des fonctionnalités particulières permettant ainsi d'envisager l'élaboration de surfaces avec des propriétés spécifiques. Les films polymères poreux présentant une organisation en un réseau hexagonal des pores ouvrent de nouvelles perspectives quant à l'élaboration de surfaces structurées. L'augmentation de la surface spécifique, l'organisation à longue distance en réseau hexagonal et la possibilité de fonctionnalisation des pores permet d'envisager des applications dans la photonique, l'optoélectronique, l'industrie du revêtement ou encore de les utiliser comme biocapteur, ou comme surfaces pour la culture de cellules.



A la suite de cette brève introduction, le chapitre A est découpé en deux parties. Dans un premier temps, nous aborderons les différentes techniques connues à ce jour permettant l'élaboration de films polymères poreux structurés, tout en précisant les avantages et inconvénients de chacune. Nous apporterons une attention particulière sur une technique, le procédé de figure de souffle (*trad. Breath Figure*), qui permet l'élaboration des films poreux structurés en une étape et ce de manière plus accessible par comparaison à d'autres techniques. La seconde partie sera dédiée à un état de l'art sur l'élaboration de films polymères structurés fonctionnels par la méthode de figure de souffle, leur conférant des propriétés spécifiques qui seront étudiées.

A-II. La fabrication de films microporeux

Depuis la fin des années 1990, les matériaux microporeux (*i-e* possédant des pores d'une taille de l'ordre du micromètre) possédant un réseau de pores organisés reçoivent un intérêt grandissant à la vue de leurs potentielles applications dans des domaines comme l'électronique, la photonique ou encore les biotechnologies. Ces films à la topographie particulière peuvent être élaborés principalement par deux approches : Top-down et Bottom-up, chacune se divisant en plusieurs sous approches comme le montre l'arborescence de la Figure 1.

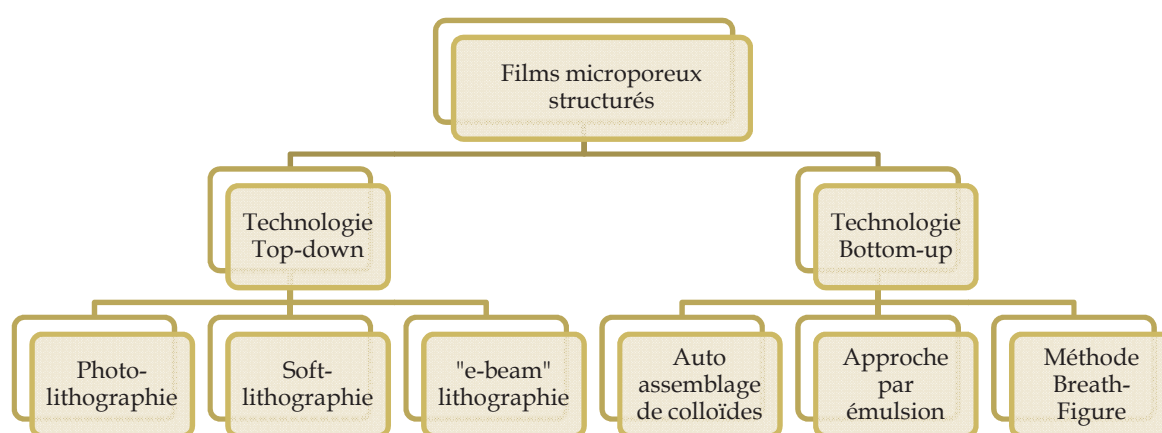


Figure 1- Techniques d'élaboration de films microporeux

Dans les parties suivantes, la technologie Top-down sera décrite dans ses grandes lignes alors que l'approche Bottom-up sera plus largement traitée étant donné qu'elle est à l'origine des recherches de ces travaux de thèse.

A-II.1 La technologie Top-down

La technologie « Top-down » : (*lit.* de haut en bas) est une technique dite descendante. Elle se caractérise par des processus qui, à partir d'une matière initialement présente, visent à transformer cette dernière par étapes (gravures...). Un sculpteur utilise une technique top-down. Nous pouvons distinguer trois grands types de technologies permettant l'élaboration de films présentant une porosité en surface par cette technique.

La *photolithographie*, très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs, nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, une résine photosensible est appliquée sous forme d'un film fin sur le

substrat à modifier. Un masque, formé de parties opaques et transparentes, est ensuite placé sur la photo résine et permet après action d'une radiation lumineuse de sculpter un motif spécifique.¹

La *soft lithographie* est un concept basé sur l'utilisation de moules. Un substrat comportant le motif souhaité est tout d'abord élaboré par photolithographie. Il est par la suite moulé, en utilisant un matériau élastomère (d'où le terme *soft*), généralement du polydiméthylsiloxane (PDMS). Après destruction ou séparation du motif initial, le moule de PDMS est ensuite utilisé pour fabriquer des surfaces structurées avec le matériau voulu.²⁻⁵ La *lithographie par faisceau d'électron* (ou *e-beam lithographie*), utilise comme son nom l'indique un faisceau d'électron pour graver la surface désirée couverte d'un film appelé « *resist* ». Cette technique se rapproche de la photolithographie de part sa mise en œuvre. Cependant, l'avantage de cette technique est qu'elle permet de repousser les limites de la diffraction de la lumière et de dessiner des motifs avec une résolution pouvant aller jusqu'au nanomètre. Bien sur, toutes ces techniques qui permettent l'élaboration de surface structurée avec une grande reproductibilité ont un coût d'élaboration non négligeable de par la multitude d'étapes nécessaires pour la fabrication du matériau désiré.

A-II.2 La technologie Bottom-up

La technologie « **Bottom-up** » (*lit.* de bas en haut) constitue une alternative aux techniques décrites précédemment. La simplicité des systèmes et des procédés d'élaboration explique l'intérêt grandissant pour cette technique qui permet d'élaborer facilement des films polymères structurés dans les trois dimensions de l'espace. Le concept de base de cette méthode, consiste en l'utilisation de particules sphériques solides (colloïdes) ou liquides autour desquelles un précurseur solide est généré. Cette matrice solide constituera l'empreinte de ces particules et donnera naissance à la structure souhaitée après extraction de ces dernières. Il existe trois déclinaisons pour cette technique, à savoir : l'auto assemblage de colloïdes, l'approche par émulsion et la technique de figure de souffle (*trad.* Breath Figure). Considérant ses nombreux avantages en termes de mise en œuvre, cette approche Bottom-up a été utilisée au cours de ce travail de thèse et chaque déclinaison fera l'objet d'une description plus approfondie dans les paragraphes suivants. Il faut cependant garder en tête que les technologies de type Top Down permettent une précision et un contrôle en termes de taille et d'arrangement des pores qui est encore difficile à atteindre pour les méthodes Bottom up.

A-II.2.1 L'auto assemblage de colloïdes

Cette technique repose sur la propriété d'auto assemblage de particules colloïdales (l'échelle caractéristique de ces composants colloïdaux s'étale du nanomètre au micromètre) en cristaux colloïdaux dans certaines conditions. Ces particules mono disperses peuvent être de nature organique (latex de polystyrène (PS) ⁶⁻⁹, poly(méthacrylate de méthyle) (PMAM) ¹⁰⁻¹¹) ou inorganique (silice ¹²⁻¹⁵) et la matrice sera respectivement inorganique ou organique.

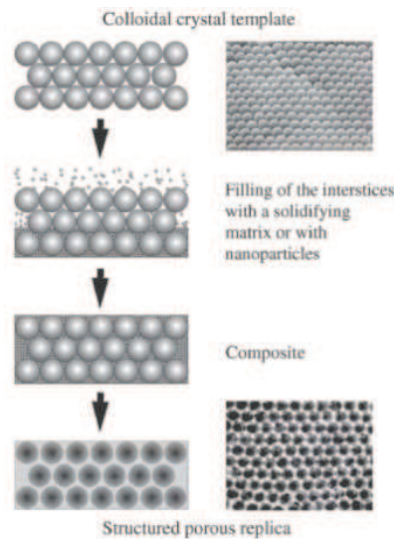


Figure 2- Schéma général de fabrication des films poreux par auto assemblage de colloïdes ¹⁶.

L'auto assemblage peut être obtenu par sédimentation, filtration, centrifugation, dépôt en 2D ou 3D. Une fois le cristal colloïdal (réseau ordonné de particules) obtenu, les cavités de ce dernier sont remplies par une matrice organique (PDMS ⁶, PMAM ^{11, 14}, polyuréthane ^{7...}) ou inorganique (oxydes de métaux ⁸, silice ^{9...}) (Figure 2). Après solidification de la matrice, les particules originelles sont éliminées par dissolution chimique ^{7, 12-15} (traitement solvant) ou par décomposition thermique ⁸⁻¹¹ (calcination) conduisant à un matériau dont les pores forment un réseau hexagonal. L'avantage majeur de cette technique est la modulation aisée de la taille des pores. En effet, par simple ajustement de la taille des particules de base, la dimension des pores peut être précisément contrôlée. Des matériaux poreux de toute nature peuvent être obtenus (métaux, polymères...). Néanmoins cette technique présente deux inconvénients qui sont l'étape d'organisation des briques élémentaires (qui servent de gabarit « template » en anglais) et l'étape additionnelle consistant à les éliminer.

A-II.2.2 Approche par émulsion

Dans une approche par émulsion, une émulsion d'huile dans l'eau stabilisée par un surfactant est dans un premier temps réalisée, conduisant à la formation de gouttelettes d'huile polydisperses. Par agitation ou fractionnement, une dispersion de gouttelettes d'huile monodisperses dans l'eau est obtenue. Dans un second temps, cette émulsion mono-disperse est mélangée avec un liquide précurseur de matériaux organiques ou inorganiques pouvant réticuler par procédé sol-gel ou par polymérisation.¹⁷⁻¹⁹ Par augmentation de la concentration volumique en huile dans le mélange, les gouttelettes s'auto-assemblent en un réseau hexagonal. Une fois que la gélification est terminée, le réseau de gouttelettes est piégé par la matrice. Après dissolution de l'huile dans un solvant adapté (généralement alcool), le matériau poreux est alors obtenu. Plus récemment, des structures poreuses ont été élaborées à partir d'émulsion inverse (gouttelettes d'eau dans une phase organique) stabilisées par des copolymères diblocs poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) (PEO-*b*-PMAM) ou poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(isocyanate de *n*-butyle acrylate) PEO-*b*-PBIC.²⁰⁻²¹ Dans ce cas le réseau hexagonal de gouttelettes d'eau est formé par concentration de la solution obtenue, c'est-à-dire par évaporation du solvant organique après dépôt de la solution sur un substrat (Figure 3). L'avantage de cette méthode par émulsion inverse réside dans le fait que les gouttelettes d'eau sont facilement enlevées par évaporation. En comparaison avec l'émulsion directe, ceci permet de supprimer l'étape de dissolution à l'aide d'un co-solvant de type alcool.

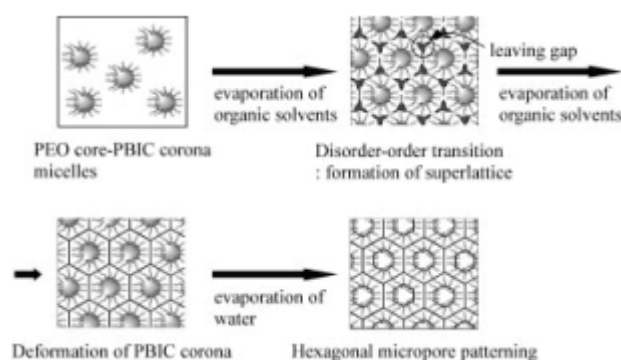


Figure 3- Principe du procédé par émulsion inverse²¹

Si les procédés par émulsion ou émulsion inverse présentent aussi l'avantage d'une modulation simple de la taille des pores en jouant sur les fractions inhérentes à l'émulsion, l'inconvénient majeur de l'émulsion est l'étape de fractionnement nécessaire à l'obtention de gouttelettes monodisperses. L'inconvénient des émulsions liquides est que la taille ainsi que

la stabilité des gouttes peut évoluer en fonction des conditions physico-chimiques utilisées lors de la formation des films.

A-II.2.3 La technique « Breath Figure »

Depuis la première élaboration de film polymère microporeux obtenu par la technique Breath Figure (BF) en 1994 par Widawski *et al.*, l'intérêt pour cette technique n'a cessé de grandir. ²² Les quatre revues (deux en 2006 ²³⁻²⁴ et deux autres en 2012 ²⁵⁻²⁶) publiées sur l'élaboration de films polymères poreux structurés fonctionnels et leurs potentielles applications témoignent de cet intérêt. Les principales raisons sont sa simplicité de mise en œuvre et son adaptabilité à de multiples systèmes qui en font une technique robuste et peu onéreuse d'élaboration de surface structurée et plus particulièrement à base polymère. En effet, elle contourne les techniques trop onéreuses et complexes comme la lithographie et pallie à certains des inconvénients des techniques bottom-up décrites précédemment puisque le gabarit est constitué de gouttelettes d'eau formées *in situ*. Cependant, la qualité de structuration sur une grande distance et le contrôle de la taille de porosité en fait encore de nos jours une méthode versatile. Compte tenu de ces avantages, cette technique a été utilisée dans ces travaux de thèse pour l'élaboration de films poreux fonctionnels. C'est pourquoi elle sera plus largement décrite dans les paragraphes suivants.

A-II.2.3.1 Description

La formation des films poreux par la méthode BF, basée sur l'évaporation rapide du solvant d'une solution de polymère en atmosphère humide peut être décomposée en trois grandes étapes.

- La formation des Figures de Souffles (Breath Figure)- La combinaison d'un solvant organique volatile et d'un flux d'air humide projeté au dessus de la solution engendre l'évaporation rapide du solvant de la solution de polymère déposée. Cette évaporation, endothermique d'un point de vue thermodynamique, provoque une chute de la température de la solution jusqu'à 10°C ^{24, 27} (une température de - 6°C a été reportée dans certains cas ²⁸) et par conséquent la condensation de gouttelettes d'eau à la surface de la solution : c'est le procédé Breath Figure (Figure 4-A). ²⁹⁻³¹ Steyer *et al.* ont décomposé ce phénomène en trois étapes. ³⁰ A l'état initial, l'interaction entre les gouttelettes d'eau isolées est faible et le diamètre D des gouttes croît avec le temps selon la loi: $D \sim t^{1/3}$. A ce stade, les gouttelettes d'eau ont une faible dispersité en taille et s'arrangent localement en un réseau hexagonal

grâce à des forces capillaires.³² L'arrangement à longue distance est lui la conséquence de courants de surface qui forcent les gouttelettes à adopter un arrangement hexagonal compact.³³ Ces courants de surface proviennent du flux d'air projeté mais majoritairement de la convection de Bénard-Marangoni.³⁴ En effet, cette convection se met en place dans des solutions présentant un gradient thermique vertical et donc un gradient de tension de surface. Ceci est le cas lors d'une évaporation de solvant qui est un phénomène endothermique : la solution proche de l'interface air/solvant est alors plus froide que celle au contact solvant/substrat créant un gradient de température.²² Lorsque toute la surface de la solution est recouverte de gouttelettes d'eau, ces dernières sont très proches et leur stabilisation est préservée contre la coalescence pendant une courte période. Dans cet arrangement de gouttelettes d'eau au sein d'un liquide immiscible, la coalescence est retardée mais ne peut pas être éliminée (dans le cas de la coalescence, le diamètre des pores évolue en fonction du temps selon la loi $D \sim t$).³⁰

- Précipitation du polymère à l'interface solution/eau- Par utilisation d'une solution de polymère appropriée, cette coalescence peut être évitée par stabilisation des gouttelettes d'eau. En effet, à l'interface solution/ eau, le polymère précipite pour former une enveloppe protectrice (Figure 4- B). Le phénomène de coalescence devient alors négligeable.

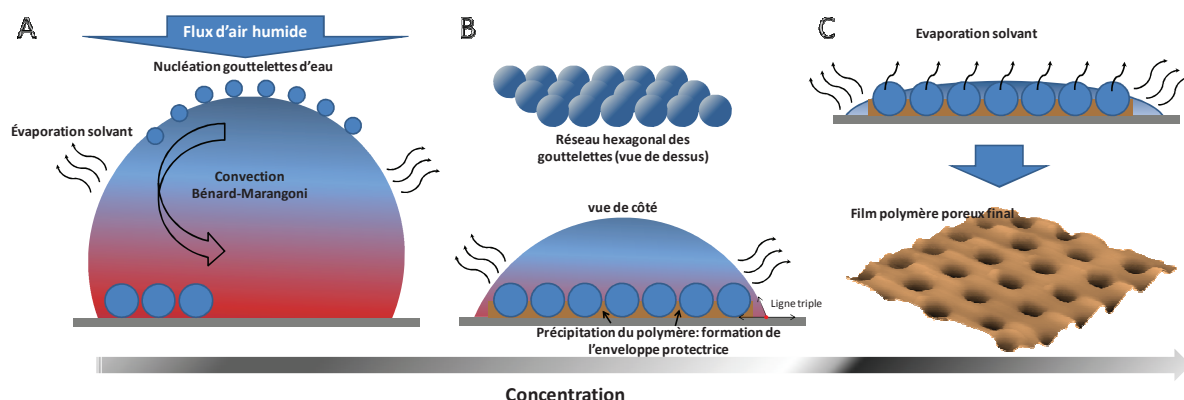


Figure 4- Schéma général du procédé Breath Figure

- Evaporation totale du solvant et de l'eau- Comme précisé auparavant, le diamètre des gouttelettes croît avec le temps. La fin de croissance peut être attribuée soit à la couverture totale de la surface par ces dernières, mais aussi par la couche de polymère formée qui devient trop importante pour permettre l'expansion des gouttes (Figure 4-C). Lors de l'évaporation, le front de solution diminue de la ligne triple (solvant/air/substrat) vers le

centre du film liquide. Après évaporation complète du solvant et de l'eau constituant les gouttelettes, un film poreux est obtenu. Du fait de l'arrangement hexagonal des pores, ces films polymères sont appelés films nid d'abeille (ou HC pour HoneyComb) par analogie à la structure des nids alvéolaires formés par les abeilles. Le mécanisme qui a été décrit dans cette section est le résultat d'une compilation de toutes les interprétations faites sur ce dernier dans les différentes publications traitant de ce phénomène. Cependant, il demeure encore de nos jours certaines questions quant à ce mécanisme que les chercheurs tentent d'élucider. L'exemple le plus évident illustrant les discussions contradictoires concerne les paramètres influençant le nombre de couches de pores ou la qualité du réseau du film en fonction de la nature du substrat. Evidemment, sa compréhension totale permettrait très certainement une évolution considérable de cette technique d'élaboration de film à porosité contrôlée. La difficulté dans la compréhension de toutes les conclusions dessinées pour tenter d'expliquer les mécanismes mis en jeu et les paramètres influençant la structure finale réside dans le fait que les études sont réalisées à partir de conditions expérimentales différentes (solvant/polymère/substrat).

La méthode BF, combinée à l'utilisation d'une solution de polymère adaptée, permet d'obtenir des films polymères poreux dont la taille des pores peut varier d'une centaine de nanomètre jusqu'à quelques microns (typiquement entre 0,5 et 8 μm) et présentent un arrangement hexagonal compact (Figure 4-C). Typiquement, le temps nécessaire à l'obtention de tels films est de l'ordre de la minute. Il faut donc retenir pour la suite qu'il s'agit donc d'un procédé rapide.

A-II.2.3.2 Paramètres influents

La méthode BF est à priori simple à mettre en œuvre pour former des films polymères poreux, mais elle est néanmoins sensible aux conditions expérimentales de mise en œuvre et au polymère utilisé. En effet, plusieurs paramètres peuvent influencer la qualité du réseau de pores formé à la surface du film. Cette qualité peut être affectée par la nature du solvant, du substrat, de l'humidité environnante, de la température, de la concentration de la solution mais aussi de la nature du polymère (chimique, architecture...). Autant de paramètres qui peuvent parfois rendre l'élaboration des films délicates, mais les expériences acquises par les chercheurs dans ce domaine depuis maintenant plus de quinze ans peuvent nous permettre de connaître les tendances conduisant à des films de taille de pores contrôlée et d'organisation régulière sur plusieurs centaines de micron. Dans cette partie, il sera important de faire la différence entre les paramètres nécessaires à l'élaboration de film

poreux de bonne qualité, organisé et ceux qui permettront d'ajuster, comme pour les autres techniques basées sur un procédé bottom-up, essentiellement trois paramètres géométriques des films que sont la taille des pores, l'épaisseur finale du film et le nombre de couches de pores. Suivant le type d'application désirée, il peut être en effet important de contrôler ces paramètres. L'influence de ces derniers a été traitée dans les quatre revues publiées jusqu'à présent.^{23-25, 35} Nous allons donc faire une compilation des conclusions dressées.

- solvant - Dans le but de favoriser la mise en place du phénomène BF, le solvant doit posséder à la fois une pression de vapeur élevée, un point d'ébullition faible mais également une immiscibilité à l'eau. Le Tableau 1 rassemble les valeurs des propriétés physiques à considérer pour les solvants utilisés jusqu'à ce jour pour l'élaboration de film HC (liste non exhaustive).

Tableau 1- Caractéristiques physiques de solvants utilisés dans le procédé Breath Figure

	Chloroforme (CHCl ₃)	Dichloro methane (CH ₂ Cl ₂)	Disulfide de Carbone (CS ₂)	Toluène	Tetrahydr ofurane (THF)	Acétate d'éthyle	Xylène
Densité (g/cm ³)	1.48	1.32	1.26	0.86	0.89	0.90	0.86
Pression de vapeur (KPa)	21.3	46.5	39.7	2.9	21.6	73.0	18.8
Solubilité avec eau (g/L)	8.2	20	2.9	0.5	miscible	-	-
Point d'ébullition (°C)	61	39	46	110	65	77	140
Tension interfaciale avec l'eau @ 25°C (mN/m)	33.5	28.3	48.1	36.1	26.4	-	-

Le chloroforme, le dichlorométhane et le disulfure de carbone sont potentiellement les meilleurs candidats. En effet, ils possèdent à la fois une faible miscibilité à l'eau, une pression de vapeur élevée et un point d'ébullition relativement bas. Cependant des structures HC ont également été observées à partir de solutions de tetrahydrofurane pourtant soluble à l'eau³⁶⁻³⁹ et de benzène⁴⁰ (densité inférieure à l'unité) ainsi que pour le xylène et le toluène (haut point d'ébullition). Tous ces paramètres physiques influencent directement la première

phase du procédé décrite auparavant, à savoir la formation des Breath Figures. La **vitesse d'évaporation** du solvant (gouvernée par le point d'ébullition, la pression de vapeur, la quantité de solution déposée et la vitesse du flux d'air humide) impacte le phénomène de condensation des gouttelettes d'eau à la surface de la solution. En effet, une évaporation trop rapide ne permet pas une nucléation et une croissance suffisante des gouttelettes, ce qui altère la qualité du film. Billon *et al.* ont aussi montré qu'une évaporation lente, gérée par le volume de solution déposée, permettrait la formation d'une deuxième couche de gouttelettes d'eau dans la solution après immersion totale de la première.⁴¹ Un film poreux multicouches a ainsi pu être élaboré, mais la vitesse d'évaporation n'est pas la cause unique de formation de multicouches. Le solvant ainsi que la tension interfaciale eau/solvant en sont d'autres.²²
⁴²⁻⁴⁴ La **densité du solvant** ne semble pas influencer la formation de mono- ou multicouches. En effet, la présence de multicouches a été observée pour des densités inférieures⁴⁵ ou supérieures^{22, 42-44} à celle de l'eau. Dans une étude très récente, Ferrari *et al.* ont essayé de déterminer les caractéristiques importantes inhérentes au solvant, pouvant gouverner la qualité des films.⁴⁶ Si la densité du solvant, comme discuté précédemment, ne semble pas avoir de rôle prépondérant, la miscibilité à l'eau ou encore la tension interfaciale entre l'eau et le solvant semblent jouer un rôle plus important. En effet, une faible **miscibilité à l'eau** favorise la formation des films HC, confirmant que le CS₂ est un bon candidat. Ils ont également montré qu'une **tension interfaciale eau/solvant** élevée permet la formation de film poreux, faisant de ce fait du CS₂, du CHCl₃, du CH₂Cl₂ et du toluène, les meilleurs candidats. Bien entendu, il est important de garder à l'esprit que le solvant n'est pas seul responsable de la qualité d'un film et que des paramètres dit « croisés » comme le couple polymère/solvant sont importants. C'est pourquoi il est difficile de donner une véritable explication, voire tendance, sur l'influence du solvant. Cependant, nous avons essayé dans ce paragraphe de rassembler les caractéristiques du solvant qui pouvaient favoriser la formation des films HC.

- nature du polymère - L'effet de l'**architecture et de la microstructure du polymère** sur la formation des films a été largement traité dans les quatre revues.²³⁻²⁶ En 2006, Stenzel *et al.* ont étudié l'influence de la masse molaire de polymères en étoile ou en peigne, du nombre de branches ou encore leur longueur, sur l'élaboration des films.²⁴ La conclusion de ces travaux fut que s'il n'y a pas réellement de pré-requis au niveau de l'architecture du polymère, les structures complexes tolèrent plus de variables dans les conditions expérimentales de formation du film. Des poly(D,L lactide) ou des polystyrène en étoiles ou

hyperbranchés ont permis l'élaboration de film HC alors que des polymères hydrophobes linéaires ont montré le contraire avec des conditions similaires.^{22, 47-49} Des films HC ont été obtenus à partir de polystyrène linéaire de forte masse molaire ($M_n > 100\,000$ g/mol), contenant⁵⁰ ou pas⁵¹ un groupement polaire terminal. Plus récemment, Billon *et al.* ont utilisé avec succès des ionomères à base polystyrène (PS-COO-Na⁺ et PS-NH₃⁺Cl⁻) de faible masse molaire ($M_n \sim 20\,000$ g/mol).^{41, 52} L'auto-assemblage dans le CS₂ en micelles inverses (parties hydrophiles au cœur des micelles) des chaînes de polymère semble être à l'origine de la qualité du réseau obtenu en favorisant la précipitation rapide du polymère et la stabilisation de l'interface eau/CS₂. Nous avons aussi montré au laboratoire que des PS de masse molaire 10-20 000 g/mol synthétisés par ATRP (et donc sans fonction polaire) ne permettaient pas la formation de films HC. Francois *et al.* avaient également mis en avant l'avantage d'un auto-assemblage en solution d'un copolymère diblocs polystyrène-*b*-poly(*p*-phénylène) par utilisation d'un solvant sélectif.⁴⁷ Néanmoins, il a été montré par les résultats du chapitre B que des copolymères diblocs coil-coil parfaitement solubles dans le solvant mais présentant une ségrégation de phase des blocs ont formé des films HC avec succès.⁵³ Si la formation de micelles inverses à partir de polymère hydrophobes favorise la formation des films, les copolymères amphiphiles, présentant également un auto-assemblage en solution, révèlent en revanche la formation non contrôlée d'une seconde porosité de taille plus faible.

54-55

L'amélioration des propriétés et de la stabilité des films nid d'abeille est un point important. Compte tenu de ceci, plusieurs groupes ont travaillé sur la réticulation des polymères au sein même des films par différents processus chimiques.^{48, 56-60} La synthèse d'un poly(*p*-phénylène éthylène) (PPE) substitué par un groupement azide a permis la réticulation d'un film HC après chauffage à 300°C.⁵⁷ Long *et al.* ont élaboré des films réticulés à partir de poly(D,L-lactide) en étoile à quatre branches dont l'extrémité a été modifiée avec le méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle.⁴⁸ Après l'ajout d'un photo amorceur dans la solution de polymère et un traitement par irradiation UV, le film poreux réticulé est obtenu. L'irradiation UV a aussi été utilisée pour la réticulation de film HC à base d'étoile de polystyrène-*b*-poly(butadiène).⁵⁶ Karthaus *et al.* ont élaboré des films nid d'abeille thermiquement stables et résistants aux solvants par immersion d'un film HC à base de poly(styrène-*co*-anhydride maléique) dans une solution d'éthanol contenant un catalyseur de réticulation, la α, ω alkyldiamine.⁵⁸ Une procédure similaire a été utilisée par Stenzel *et al.* pour former des films nid d'abeille réticulés et permettre par la suite le greffage d'un agent RAFT pour amorcer une polymérisation à la surface des pores.⁵⁹ Un article récent relate la

synthèse d'un copolymère méthacrylique branché contenant un co-monomère à base alkoxysilane pour favoriser la réticulation au sein du film via un procédé sol-gel.⁶⁰ Le film HC résultant a montré une résistance au solvant organique comme le chloroforme et à la température jusqu'à 85°C. Li *et al.* ont utilisé un procédé particulier de vulcanisation pour améliorer la stabilité thermique de film HC composé d'un copolymère triblocs polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène avec des groupements hydroxyles.⁶¹⁻⁶² Bien entendu des méthodes plus simples d'élaboration de films thermiquement stables consistent en la simple utilisation de polymères précurseurs thermiquement stables comme le poly(phénylène vinylène) hyperbranché ou encore le poly(étheréthercétone) ($T_g = 230^\circ\text{C}$).

Qiao *et al.* ont étudié à la fois l'influence de l'architecture et de la **température de transition vitreuse** T_g sur la formation des films HC obtenus par l'intermédiaire de polymères en étoile réticulés et des équivalents linéaires : PDMS $T_g = -123^\circ\text{C}$, poly(acrylate d'éthyle) PAE $T_g = -30^\circ\text{C}$, poly(acrylate de méthyle) PAM $T_g = 2^\circ\text{C}$, poly(méthacrylate de méthyle) PMAM $T_g = 100^\circ\text{C}$ et poly(acrylate de *tertio*-butyle) PATBu $T_g = 48^\circ\text{C}$.⁶³ Les résultats de cette étude montrent que tous les polymères en étoiles « chimiques » sont capables de former des structures HC alors que leurs homologues linéaires de basse T_g (PDMS, PAE, PAM) ne permettent pas la formation de films poreux. Billon *et al.* ont également observé la disparition complète du réseau de pores initialement formé pour des films nid d'abeille fait à partir d'homopolymère de poly(acrylate de *n*-butyle). Ceci ayant été attribué au fluage du polymère.⁵² L'utilisation de polymères branchés de diverses natures montre ici encore l'adaptabilité de ce procédé d'élaboration de film poreux.

Concernant les caractéristiques géométriques des films, la nature du polymère ne peut influencer la taille des pores. Néanmoins Stenzel *et al.* ont montré qu'une augmentation de la masse molaire (à concentration massique constante) fait croître la taille des pores.²⁵ En effet, dans ce cas, l'augmentation de la masse molaire induit la diminution de la concentration molaire. Ceci a pour effet de retarder la précipitation du polymère autour des gouttelettes d'eau, permettant à ces dernières de s'étendre. Cependant, Sauders *et al.*, qui ont formé des films HC à partir de copolymère diblocs poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(méthacrylate de fluorooctyle) (PEO-*b*-PMAFO), ont observé un comportement contradictoire.⁶⁴ Différents polymères avec une masse molaire en PEO identique (2 kg/mol) et une masse molaire variable du bloc de PMAFO ($M_n = 10, 25, 70, 140$ kg/mol) ont été synthétisés. Dans ce cas, les polymères à faible M_n engendrent la formation de films ayant des pores plus gros que ceux obtenus avec les M_n les plus élevées.

Nous venons par conséquent de voir que le procédé BF pour l'élaboration de film nid d'abeille est compatible avec des polymères de nature et d'architecture très variées. Ceci permet d'envisager la fabrication de films avec des fonctionnalités et des propriétés tout aussi variées qui seront développées dans une prochaine partie de ce chapitre.

- couple polymère/solvant - Dans les deux paragraphes précédents, nous avons pu voir que les natures à la fois du solvant et du polymère peuvent avoir séparément une influence sur la qualité du film. Toutefois, il est désormais bien établi que des paramètres que l'on peut appeler croisés, c'est-à-dire qui font intervenir simultanément les deux, jouent un rôle prépondérant dans la qualité des films nid d'abeille. Ces paramètres sont la tension interfaciale solution de polymère/eau et l'affinité thermodynamique entre le polymère et le solvant. L'étude la plus marquante sur l'effet de la **tension interfaciale** a été menée par Fukuhira *et al.* en 2009.⁶⁵ Des films HC ont été élaborés à partir de polylactide (PLA) et en incorporant à la solution divers surfactants phospholipidiques ayant des balances hydrophile/lipophile (*trad.* Hydrophile/ Lypophile balance, HLB) variables.

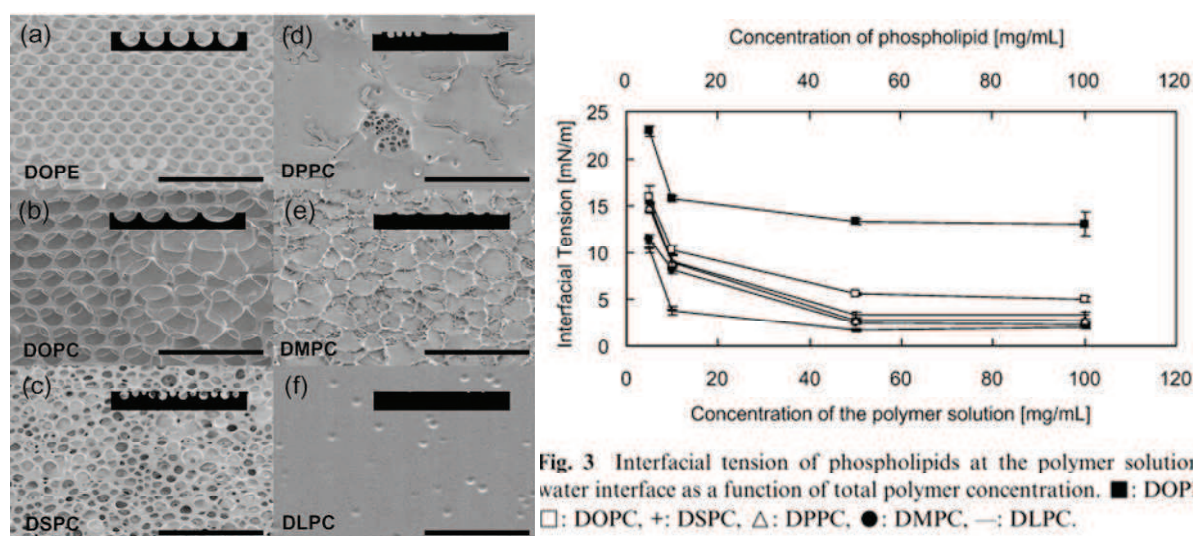


Figure 5- Images MET des films nid d'abeille obtenus en utilisant différent tensioactif (gauche), Evolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration pour les différents surfactants (droite)⁶⁵

Pour chaque solution PLA/phospholipide/solvant, la tension interfaciale a été mesurée à différentes concentrations pour simuler l'évaporation du solvant (Figure 5). Ainsi, ils ont pu montrer que la dioleoylphosphatidylethanolamine (DOPE), qui possède la HLB la plus faible, permet l'obtention d'une tension interfaciale plus élevée qu'avec les autres surfactants tout au long du processus d'évaporation. Comme le montre l'image de microscopie électronique à transmission (MET) correspondante, le film nid d'abeille obtenu possède un

réseau poreux parfait. Il paraît important que le système soit le plus hydrophobe possible (HLB faible). Saunders *et al.* ont également étudié l'impact de la tension interfaciale entre la solution de polymère et le solvant pour arriver à une conclusion similaire que précédemment, à savoir qu'une tension élevée favorise l'organisation du réseau poreux.⁶⁴ Harkins *et al.* ont montré l'impact de cette tension interfaciale sur la forme des gouttelettes d'eau par expression du coefficient d'expansion de ces dernières : $S = \gamma_P - (\gamma_w + \gamma_{w/P})$ avec γ_P la tension de surface de la solution de polymère, γ_w celle de l'eau et $\gamma_{w/P}$ la tension interfaciale entre la solution de polymère et l'eau.⁶⁶ Cette relation implique qu'une augmentation de $\gamma_{w/P}$ fait diminuer le coefficient d'expansion. Dans ce cas la forme des gouttelettes reste bien sphérique. Si la tension interfaciale semble avoir une importance sur la qualité du réseau poreux des films HC, Bolognesi *et al.* ont montré qu'elle gouvernait également la formation de mono ou multicouches de pores par l'intermédiaire d'un paramètre $z_0 = (\gamma_w - \gamma_{w/P}) / \gamma_P$.⁵⁰ Ils ont ainsi montré que pour des valeurs de z_0 comprises entre -1 et +1, les gouttelettes flottent à l'interface air/solution impliquant une monocouche de pores. Pour des valeurs de z_0 supérieures à l'unité, les gouttelettes plongent dans la solution, pouvant conduire ainsi à des multicouches de pores. Connaissant la valeur des paramètres, une valeur z_0 de 0.8 a été déterminée dans le cas du CS₂ indiquant la formation de monocouche. Cependant, lors de l'évaporation du solvant, la concentration de la solution augmente, faisant diminuer $\gamma_{w/P}$ et indiquant que les gouttelettes pénètrent continuellement dans la solution. Ce modèle proposé par Bolognesi *et al.* ne permet donc pas de prédire constamment les tendances observées expérimentalement. Tian *et al.* ont suggéré que la formation de film polymère poreux dépendait de **l'affinité thermodynamique entre le polymère et le solvant**.⁶⁷ Ils ont étudié le comportement du poly(oxyde de phénylène) dans différents solvants et ont conclu que la fine couche de polymère solide, protégeant les gouttelettes d'eau contre la coalescence, ne se forme que si le solvant est un bon solvant de ce dernier. Dans le cas contraire, la migration des chaînes de polymère à l'interface solution/eau est rendue difficile donnant lieu à la coalescence des gouttelettes et à un arrangement faible de ces dernières.

- **concentration** - Une remarque très pertinente a été faite dans la revue de Hernandez-Guerrero *et al.* en 2012.²⁵ En effet, la grande majorité des études mentionnent des concentrations massiques et non molaires, rendant les comparaisons difficiles étant donné que les masses molaires des polymères diffèrent d'une étude à une autre. Cependant, il est désormais bien connu que la concentration peut influencer : la qualité du réseau poreux du

film ^{56, 68}, la formation de mono ou multicouches ⁶⁹ ainsi que la taille des pores ^{38, 49, 56, 70-72}. Bien sur, pour chaque système polymère/solvant, il existe une concentration optimale à trouver pour obtenir un arrangement hexagonal des pores. ^{56, 68} La tendance générale tend à montrer que le diamètre des pores (DP), augmente suivant la relation $DP = k/C$ avec k une constante qui dépend du type de polymère utilisé et C la concentration en polymère dans la solution. Cette relation indique qu'une augmentation de la concentration entraîne une diminution de la taille des pores. Ceci s'explique par le fait qu'à des concentrations élevées, la viscosité est élevée, entraînant une croissance lente des gouttelettes d'eau et une précipitation plus précoce du polymère à l'interface solution/eau. ^{38, 49, 56, 70-72} La concentration en polymère affecte également la formation de mono ou multicouches de pores. Par exemple, Cheng *et al.* ont pu observer, pour un copolymère diblocs poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(diméthylacrylamide), la formation d'une monocouche pour une concentration de 0.5 mg/mL dans le chloroforme, alors qu'une multicouche a été obtenue pour une concentration plus élevée de 2 mg/mL. ⁷³

- **humidité** – Evidemment, l'humidité (apportée par le flux d'air humide et des conditions statiques) constitue un paramètre important lors de la formation des films nid d'abeille. Contrairement à ce qu'il est souvent rapporté, des films HC peuvent être obtenus avec une humidité inférieure à 50%. ^{53-54, 74} Maruyama *et al.* ont reporté une croissance linéaire du diamètre des pores avec le taux d'humidité. ²⁹ Cependant, une humidité trop importante provoque une trop grande condensation de gouttelettes d'eau à la surface de la solution, provoquant ainsi leur coalescence et la perte de l'ordre. ⁷⁵

- **température** – La température influence directement plusieurs paramètres comme la vitesse d'évaporation du solvant, la condensation des gouttelettes d'eau à la surface de la solution, la tension de surface, la viscosité de la solution de polymère ainsi que le comportement du polymère en solution. Les études menées jusqu'à ce jour ne reportent pas l'effet de la température environnante (de l'air) mais plutôt l'effet de la température du substrat. Des techniques spécifiques utilisant des cellules thermostatées ou encore des solutions aqueuses à température fixée ont permis l'élaboration de film poreux à partir de polystyrène en étoile à cinq branches dans le chloroforme, de poly(*p*-phénylène vinylène), ou encore de polythiophène. ⁷⁶⁻⁷⁷ Cependant, seul Zhao *et al.* ont pu conclure sur une tendance pour une solution de poly(lactide-*co*-glycolique) dans le chloroforme. Ils ont montré que plus la température du substrat est basse, plus le diamètre des pores est important. ⁷⁸

- **substrat** - La contribution de la nature du substrat n'est pas encore bien claire et a fait l'objet de peu d'études. Dans la plupart des cas, les films HC sont élaborés sur du verre mais d'autres substrats hydrophiles, silanisés ou fluorés, du mica ou encore des substrats polymères (PVC, PE, PET), des grilles non planes, des wafers de silicium et des micropipettes ont été utilisés. Billon *et al.* ont observé une meilleure organisation des pores lorsque la solution de polymère de PS-COO-Na^+ ou de $\text{PS-NH}_3\text{Cl}^-$ est déposée sur une feuille de mica fraîchement clivée.⁵² Au contraire, une perte de l'ordre et une augmentation de la dispersité en taille des pores ont été observées lorsque la même solution est déposée sur du verre. Dans cette étude, et pour la première fois, un support flexible en PVC a été utilisé. Un arrangement à longue distance des pores a été obtenu dans ce cas également. La potentielle interaction du ionomère de polystyrène à extrémité cationique utilisé avec le substrat de mica (chargé négativement) aurait pu expliquer la qualité du réseau obtenu mais cette explication ne peut pas s'étendre au cas du PVC. Ferrari *et al.* ont montré l'importance du substrat (organique ou inorganique) en préparant des films HC à partir de polystyrène avec une masse molaire de 192 000 g/mol et en utilisant trois différents solvants (CS_2 , CHCl_3 , CH_2Cl_2) pour chaque type de substrat : verre, verre ayant subi différents traitements (solution piranha pour avoir un verre plus hydrophile ou silanisation), wafer de silicium, PE, PET, PVC.⁴⁶ Les résultats montrent que sur du verre, seul le CS_2 est capable de permettre la formation de film HC. Néanmoins, le CS_2 ne donne pas de résultats satisfaisants sur le wafer de silicium, sur le verre traité, le PET et le PE. De plus, seul le CS_2 permet d'obtenir des films nid d'abeille sur le PVC. Le chloroforme semble être le solvant le plus robuste, le moins affecté par un changement de la nature du substrat. D'un point de vue qualitatif, Ferrari *et al.* ont proposé que les substrats avec une énergie de surface élevée favorisent l'organisation du couple PS/CHCl_3 alors que ceux de basse énergie de surface favorisent le couple PS/CS_2 . Plusieurs auteurs ont suggéré que la mouillabilité de la solution de polymère sur le substrat jouerait également un rôle. Une mouillabilité importante ayant un impact positif sur la périodicité et l'arrangement des pores. En utilisant des micropipettes en verre, Jiang *et al.* ont étudié l'effet de la courbure de la surface sur la formation de film HC à partir de poly(L-lactide).⁷⁹ Les résultats montrent un désordre et une déformation des pores lorsque la courbure augmente.

En conclusion, nous avons pu voir à travers cette partie que de nombreux paramètres peuvent influencer la structure du film nid d'abeille, que se soit par la qualité du réseau formé par les pores mais également sur la géométrie (2D ou 3D) de ce dernier. Cependant, malgré la difficulté de

*compréhension totale du mécanisme de formation de ces films par le procédé Breath Figure associée aux nombreux paramètres influençant la structure, les premières fabrications industrielles de ce type de surface ont vu le jour par l'intermédiaire de la société Fujifilm qui a élaboré des films ordonnés de grande dimension (30*20 cm). ^[1] De plus, le fruit des recherches des différents groupes à travers le monde permettra certainement de contourner toutes ou certaines des difficultés rencontrées aujourd'hui.*

A-III. L'apport de propriétés spécifiques dans les films nids d'abeille

Depuis 1994, date de découverte des films en nid d'abeille par Widawski *et al.*, différents groupes de chercheurs à travers le monde ne cessent de tirer profit de cette méthode simple d'élaboration de matériaux poreux pour la fabrication de surfaces aux propriétés spécifiques. ²² Par fonctionnalisation intrinsèque du polymère ou post-fonctionnalisation de la surface, ces matériaux sont prometteurs pour de nombreuses applications. Parmi elles, on peut citer la filtration, les surfaces auto-nettoyantes (super-hydrophobes) ou à mouillabilité variables, les surfaces biomimétiques, les biocapteurs, comme structures pour la régénération tissulaire, les modèles pour la soft-lithographie, la photonique, l'optoélectronique ou encore dans la conversion photoélectrique et les revêtements. Dans cette partie, nous allons dans un premier temps faire l'état de l'art concernant la fonctionnalisation des matériaux poreux et discuter des dernières évolutions concernant ces matériaux. Ensuite, nous nous intéresserons à l'élaboration de matériaux biomimétiques et plus particulièrement ceux hiérarchiquement structurés et enfin, nous décrirons des travaux sur des surfaces aux propriétés spécifiques destinées à des applications plutôt biomédicales.

A-III.1 Les diverses manières d'apporter une propriété au film nid d'abeille

D'un point de vue très basique, le type de surface considérée est particulier de par sa topographie du fait de la présence de pores modifiant la rugosité de la surface. Il est bien établi que les surfaces à rugosités spécifiques peuvent entraîner des phénomènes d'adhésion et de mouillabilité tout aussi particuliers. Compte tenu de cela, de nombreuses études ont été

^[1] Fujifilm Research & Development (No.54-2009)

conduites sur l'élaboration de surfaces poreuses obtenues à partir du procédé Breath Figure et présentant **une topographie** ^{36, 40, 80-82} et **une mouillabilité particulière** : super hydrophobicité ⁸³⁻⁸⁶, surface à mouillabilité variable ^{38, 87-88}.

A-III.1.1 Les films à topographie et mouillabilité variables

Cui *et al.* ont proposé plusieurs études concernant l'élaboration de membranes à topographie réversible à partir d'un mélange de deux homopolymères, le polystyrène (PS) et la poly(2-vinylpyridine) (P2VP). ^{36, 40, 80-82} Deux types de topographies ont été obtenues dépendant du traitement en vapeur de solvant appliqué aux films, ou de l'immersion des films dans un solvant. Lorsque l'atmosphère est compatible avec la P2VP (eau, diméthyle formamide (DMF), méthyleéthercétone (MEK)), un réseau hexagonal de plots est obtenu alors qu'à l'inverse, lorsque l'atmosphère est compatible avec le PS (THF, CS₂, Toluène), un film nid d'abeille classique est obtenu, ce comportement étant parfaitement réversible. (Figure 6)

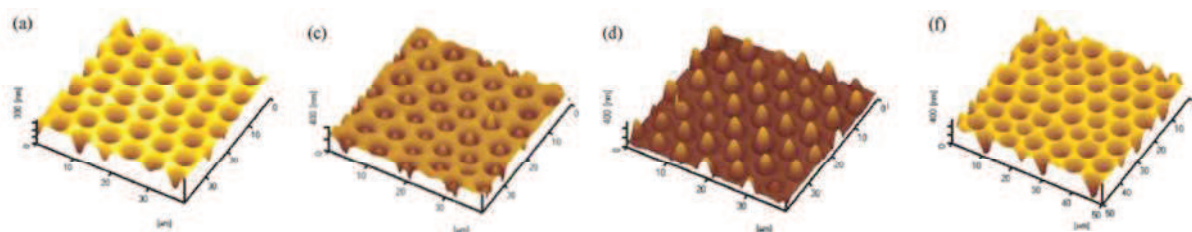


Figure 6- Images AFM d'un film nid d'abeille composé d'un mélange PS/P2VP sans traitement (a), après annealing dans l'eau pendant 1h (c) ou 3h (d), après traitement thermique à 60°C pendant 3h (f). ³⁶

L'élaboration de film nid d'abeille à mouillabilité variable par l'intermédiaire de phase thermosensible a été initialement développée par Stenzel *et al.*. ⁸⁷ Pour cela, des chaînes de PNIPAAm ont été greffées par RAFT sur un film HC élaboré à partir d'un copolymère de poly(styrène-co-acrylate de 2-hydroxyéthyle). Des mesures d'angle de contact ont été effectuées afin de confirmer la présence des chaînes greffées et de démontrer le caractère hydrophile ou hydrophobe du film suivant la température. Yabu *et al.* ont proposé la fabrication de films poreux thermosensibles à partir d'un mélange de polystyrène et du copolymère de poly(N-dodecylacrylamide-co-N-isopropyl acrylamide). ⁸⁸ Dans ce cas également, des mesures d'angle de contact ont été effectuées en fonction de la température. Si pour les films nid d'abeille le caractère thermosensible est faible, par augmentation de la rugosité, ce caractère a été exacerbé. Dans ce cas, l'angle de contact varie de 90° pour le film nid d'abeille à 10°C pour le film à rugosité élevée ($T < LCST$, polymère plus hydrophile) et de 150° à 35°C ($T > LCST$, polymère plus hydrophobe). Cette mouillabilité variable peut aussi être apportée par des films comportant une phase sensible au pH. Wang *et al.* ont élaboré des

films à partir d'un copolymère diblocs de poly(styrène)-*b*-poly(acide acrylique).³⁸ Dans un premier temps, les auteurs ont étudié l'influence de la taille des pores sur la mouillabilité. Lorsque le diamètre des pores est de 1,5 μm , la transition entre les états hydrophiles et hydrophobes est plus rapide que lorsque le diamètre est de 0,4 μm . Ce phénomène a été attribué au fait que l'eau peut pénétrer plus facilement par capillarité dans le cas des pores de plus grande dimension. De plus, les auteurs ont étudié l'influence du pH sur la cinétique de mouillabilité des films. Les résultats montrent que la transition du caractère hydrophobe à hydrophile du film est plus rapide pour une solution tampon à pH 10 (10 sec.) que pour une solution tampon à pH 4 (130 sec.) étant donné l'ionisation accélérée de l'acide acrylique. En revanche, le film présente un caractère hydrophile après 100 secondes, quelque soit le pH. En 2005, Yabu *et al.* ont développé une méthode originale pour produire des films nid d'abeille superhydrophobes.⁸³⁻⁸⁵ En effet, des polymères fluorés ont été utilisés pour élaborer des films HC ainsi que des films présentant un réseau de plots (ce type de film sera appréhendé dans le chapitre C). Ces derniers ont présenté un angle de contact de 170° montrant le caractère super hydrophobe de ces films.

Compte tenu de la topographie particulière des films conférée par les pores, il est donc possible d'exacerber le caractère plus hydrophobe des surfaces poreuses en comparaison avec une surface plane ou alors de rendre la surface « intelligente », par modification de la nature chimique du (des) polymère(s) servant à élaborer les films HC.

A-III.1.2 Les films nid d'abeille hybrides

Une autre méthode de fonctionnalisation des films HC consiste en l'insertion de nanoparticules menant à des **matériaux poreux hybrides**. De tels films hybrides, peuvent être utilisés comme matériaux à bandes interdites, dispositif d'émission de lumière ou encore comme surfaces magnétiques structurées. L'introduction de nanoparticules (NPs) au sein des films nid d'abeille permet l'élaboration d'opales inverses avec des propriétés photoélectriques. Ces derniers peuvent trouver des applications dans des domaines comme l'optique et la micro électronique. Il ne s'agit pas ici de faire l'inventaire de tous les travaux effectués jusqu'à présent sur l'élaboration de films HC hybrides mais de présenter les différents moyens de les obtenir avec pour appui quelques exemples. Quatre méthodes ont été décrites, parmi elles : (i) l'auto-assemblage de mélange polymère/nanoparticules inorganiques brutes (NPs)⁸⁹⁻⁹⁹, (ii) l'utilisation de core@shell inorganique/organique¹⁰⁰ (iii) la formation *in situ* de films hybrides à partir de précurseur métalliques¹⁰¹⁻¹⁰⁶ et (iv) la formation de surface poreuse hybride à partir d'un film HC pré-formé.^{99, 104, 107-109}

(i) Le travail pionnier sur l'insertion de NPs inorganique dans des films HC a été l'œuvre de Böker *et al.* en 2004 avec l'utilisation d'un mélange polymère/NPs.⁸⁹

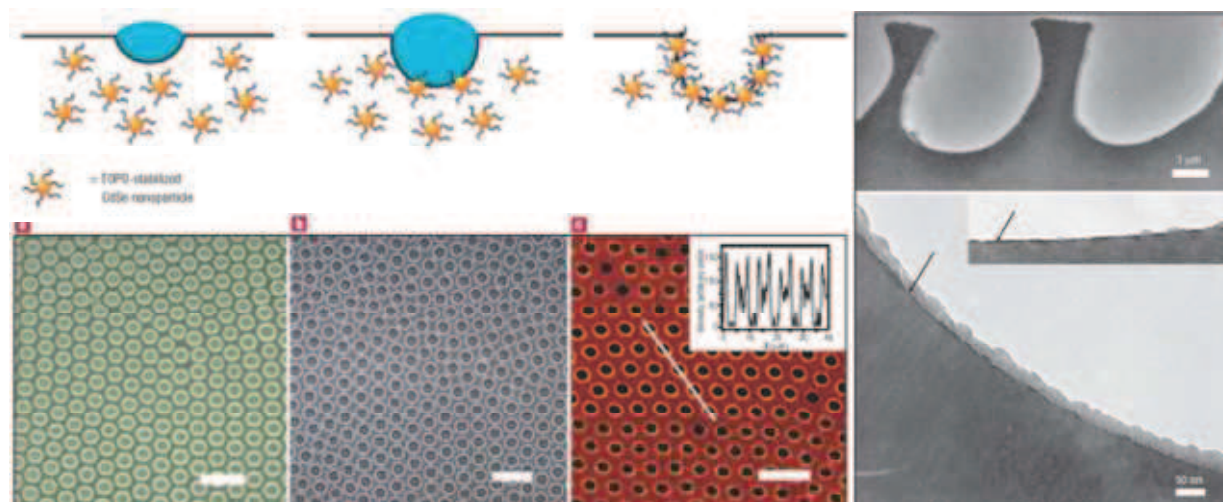


Figure 7- Insertion de nanoparticules de CdSe dans les pores du film nid d'abeille par auto-assemblage d'une solution NPs/polymère.⁸⁹

En effet, une solution de PS avec des NPs de CdSe stabilisées par l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) dans le chloroforme a été déposée sur un substrat. Un réseau hexagonal de pores a ainsi été obtenu avec une localisation des NPs proche de la surface intérieure des pores (Figure 7). Cette localisation provient de la ségrégation des NPs plutôt hydrophiles à l'interface polymère/eau. Depuis, plusieurs études ont mené à l'élaboration de films HC hybrides par la même méthode, avec des natures de NPs différentes et une localisation variable (au sein des pores comme décrit précédemment ou entre les pores dans une partie que l'on peut appeler « murs » ou « parois »). Il est intéressant de noter que seule l'étude récente de Ji *et al.* présente la possibilité de changer la localisation des NPs au sein du film (non polymère) en modifiant le caractère hydrophile ou lipophile de la nanoparticule de silice.⁹⁷ Les particules hydrophiles viennent à l'interface solution de polymère/eau décorant ainsi l'intérieur des pores alors qu'à l'inverse, lorsque des particules hydrophobes sont utilisées, ces dernières se localisent au sein des murs du film HC. (ii) Récemment, Billon *et al.* ont utilisé des particules core@shell avec une écorce polymère pour la formation de film nid d'abeille.¹⁰⁰ (iii) Comme nous l'avons évoqué, une autre méthode d'insertion de NPs consiste à former ces dernières *in situ* lors du processus Breath Figure. Dans ce cas, un mélange de polymère avec un précurseur métallique de NPs est utilisé. Par exemple, Chen *et al.* ont utilisé une solution de poly(méthacrylate de méthyle/acrylate de cadmium) (PMAM/Cd(AA)₂) dans le chloroforme pour la formation de film HC.¹⁰⁶ La taille des pores a été ajustée par modulation des paramètres classiques du procédé Breath Figure. L'acrylate

de Cadmium a servi de réticulant (lorsque deux acrylates sont liés à un Cd^{2+}) et la formation de particules de CdS a été induite par exposition de la solution de chloroforme à une atmosphère de H_2S . Après évaporation du solvant un film HC fluorescent de PMAM contenant des NPs de CdS est obtenu. Dans certains travaux, après la génération des NPs, le polymère est enlevé par des traitements comme la pyrolyse, formant ainsi un film nid d'abeille inorganique. (iv) Une autre méthode permettant l'élaboration de films hybrides est basée sur l'utilisation de films nid d'abeille polymère classique comme surfaces modèles pour l'insertion des NPs. Dans ce cas, les NPs inorganiques peuvent être déposées soit en plongeant le film dans une solution colloïdale, soit en déposant un précurseur d'oxyde métallique volatile sous pression réduite. Dans les deux cas, le film HC de base doit résister au solvant contenant les NPs ou aux températures du procédé sous vide. Wan et al. ont par exemple décrit l'assemblage sélectif de NPs de silice sur un film nid d'abeille.¹⁰⁷ Tout d'abord, un copolymère à bloc amphiphile polystyrène-*b*-polyméthacrylate de *N,N*-diméthyle aminoéthyle) (PS-*b*-PDMAEMA) a permis l'élaboration du film nid d'abeille. Ainsi, et après quaternization du bloc de PDMAEMA avec l'iodométhane, des NPs de silice chargées négativement peuvent venir s'assembler sur la surface du nid d'abeille. Les NPs viennent s'assembler sur toute la surface du film (pores compris) si le mouillage du film par la solution de NPs est total (régime de Wenzel pour un $\text{pH} = 5$ et inférieur au pK_a du DMAEMA), ou seulement sur l'extrême surface (i-e pores non compris) si le mouillage est de type Cassie-Baxter pour un $\text{pH} = 8$, supérieur au pK_a du DMAEMA.

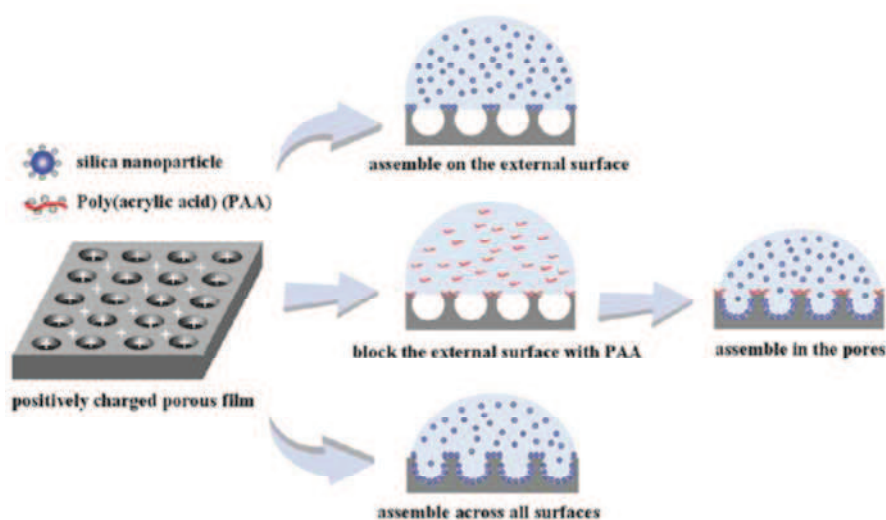


Figure 8- Schéma de l'assemblage sélectif de nanoparticules de silice à la surface du film nid d'abeille¹⁰⁷

De plus, lorsque qu'un polymère chargé négativement à $\text{pH} = 5$ comme le poly(acide acrylique) est absorbé sur la surface externe lors d'un prétraitement du film, il joue alors le

rôle de bloquant pour les NPs qui s'assembleront uniquement dans les pores du film HC lors du mouillage du film par la solution de NPs à pH= 5. Ainsi, les NPs peuvent décorer, le film entier, la surface externe ou seulement les pores (Figure 8).

Nous venons de voir dans cette section l'apport de propriétés au film nid d'abeille par modification de la topographie, par modification de la nature chimique mais aussi par insertion de nanoparticules. Des films à mouillabilité particulière et hybrides peuvent donc être élaborés. Ces films hybrides sont souvent dits « hiérarchiques » car ils comprennent un arrangement hexagonal de pores à l'échelle du micron combiné à l'assemblage des NPs à l'échelle du nanomètre. Nous allons voir dans la prochaine partie que des structururations hiérarchiques ne contenant pas de nanoparticules peuvent aussi être obtenues avec des films nid d'abeille par d'autres méthodes (A-III.2). De plus, nous avons vu que selon l'état de surface des NPs, la localisation de ces dernières au sein du film nid d'abeille pouvait différer. La troisième partie de ce chapitre traitera plus en détail de la localisation sélective de fonctions chimiques (A-III.3). Les études de structures hiérarchiques non hybrides et de structures à fonctions localisées seront donc plus amplement développées car elles constituent le cœur des travaux de cette thèse.

A-III.2 Les films hiérarchiquement structurés

La nature, un exemple pour l'homme, fait intervenir dans de nombreux exemples de matériaux une structuration hiérarchique. Nous allons voir à travers trois exemples comment la nature peut fournir des matériaux adaptatifs à l'environnement, et possédant une structuration à plusieurs niveaux. La micro et nano structuration de la surface des feuilles de certaines plantes par exemple confère à ces dernières des propriétés particulières. Les feuilles de lotus (*Nelumbo Nucifera*) sont connues pour être superhydrophobes et auto-nettoyantes. Ce phénomène est le résultat d'une structuration hiérarchique recouverte d'une couche de cire (mélange de longue chaîne hydrocarbonée) (Figure 9). Les cellules de l'épiderme papillose ou papillæ confère une rugosité à l'échelle du micromètre. A cette première structuration vient se superposer des aspérités composées de cire épicuticulaire, créant ainsi une structuration dite hiérarchique du nano au micromètre. Ainsi, sur ce type de surface, l'eau vient se « poser » au sommet de la structuration sans pouvoir la pénétrer compte tenu de l'air piégé dans les aspérités. Les gouttelettes d'eau peuvent ainsi rouler sur la feuille, tout en emportant les contaminants comme les poussières, nettoyant ainsi la feuille. Ces surfaces sont dites auto-nettoyantes et super-hydrophobes (une surface est considérée comme super-hydrophobe si l'angle de contact est supérieur à 150°. Outre des propriétés de

mouillabilité particulière comme on vient de le voir, la nature fait intervenir une structuration hiérarchique pour des propriétés d'interférence avec la lumière donnant lieu à des phénomènes de coloration physique. Un des exemples les plus connus de la nature est l'aile de papillon. Elle est composée d'écailles d'une taille de plusieurs microns, elle même possédant une structuration particulière à une échelle plus petite (Figure 9). La coloration dans ce cas est à la fois chimique (le rouge et le jaune étant apporté par des pigments) mais aussi physique (le bleu et le vert sont apportés par la diffraction de la lumière sur la structuration hiérarchique). Ce type de coloration physique a été source d'inspiration dans des domaines comme le textile, les cosmétiques ainsi que les peintures.

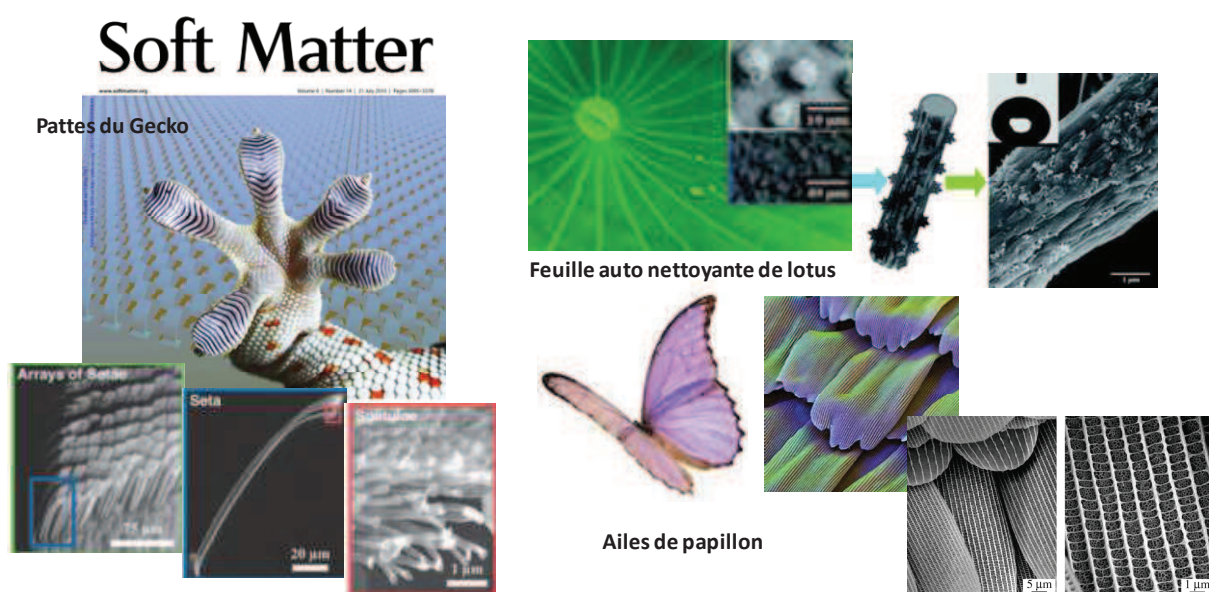


Figure 9- Les différentes structururations provenant de la nature.

Un autre exemple de fonctionnalité apportée par une structuration hiérarchique est l'adhésion. Le gecko est un petit lézard bien connu pour sa capacité à grimper sur tout type de surface (même lisse). Cet animal peut marcher aisément sur un plafond. Cette particularité provenant d'une structuration complexe de ses doigts composés de lamelles, de setas et de spatules (Figure 9). Les lamelles (d'une taille de 1 à 2 mm) contiennent des setas (poils d'une taille de l'ordre de 30 à 130 µm). De plus, au bout de chaque seta, cent à mille spatules d'une taille de 100 à 200 nm complètent la structure hiérarchique. La force d'adhérence de ces pattes est si forte que ce petit animal peut, par l'intermédiaire d'un seul doigt, soulever son poids entier.

Ces trois exemples, parmi tant d'autres (nacre, pétale de roses...), montrent à quel point la nature peut créer des matériaux possédant une architecture complexe permettant de conférer à ces derniers des propriétés particulières comme l'adhésion, la mouillabilité ou encore des effets d'interférence avec la lumière donnant lieu à des phénomènes de coloration. La nature est alors source continue d'inspiration pour les chercheurs qui tendent à vouloir imiter cette dernière afin de créer des matériaux dits « bio inspirés ».

Les exemples de films polymères hiérarchiquement organisés et faisant intervenir le procédé Breath Figure, comprennent le réseau de pores (d'une taille typique de 500 nm à 2 μ m) et un second niveau de structuration, soit à l'échelle du nanomètre (on parle alors de substructure), soit à l'échelle d'une dizaine de micromètres (super-structure).

- Film HC et super structure- Dans la littérature, diverses méthodes ont été développées pour l'élaboration de films HC possédant une super structure. Pour cela, la technologie top-down décrite auparavant a été couplée au procédé Breath Figure en utilisant l'arrangement périodique de grilles de MET comme substrat ^{63, 110} ainsi que des masques ¹¹¹. Connal *et al.* ont montré la possibilité de former un film nid d'abeille sur des surfaces non planes pour de futures applications comme les canaux micro-fluidiques (Figure 10). Pour cela, dans un premier travail de recherche, un PDMS en étoile réticulé a été déposé sur une grille de TEM dans les conditions intrinsèques du procédé BF. ¹¹⁰ Les auteurs ont également montré l'importance de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. Seuls les polymères ayant une T_g inférieure à 50°C montrent une capacité à enrober la topographie particulière des grilles de TEM. ⁶³

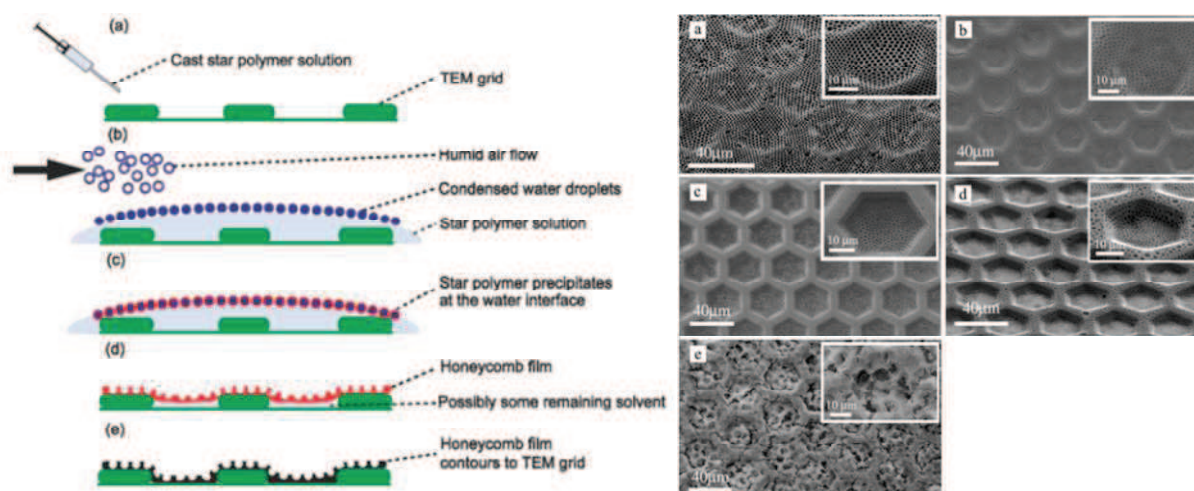


Figure 10- Schéma général d'élaboration des films nid d'abeille sur les substrats non plans (gauche) et images MEB des films obtenus à partir du poly(diméthyle siloxane) (a), polyacrylate d'éthyle (b), polyacrylate de méthyle (c), polyacrylate de *tert*-butyle (d) et du poly(méthacrylate de méthyle) (e). ⁶³

Outre l'objectif d'utiliser ce type de surface comme canaux micro-fluidiques, les auteurs suggèrent une autre applicabilité en tant que modèle pour préparer des tampons en PDMS hiérarchiquement structurés pour la soft-lithographie. Cette idée a été reprise par la suite par Galeotti *et al.*, mais en faisant intervenir une approche différente. ¹¹¹ Dans ce cas, un film HC est élaboré dans un premier temps. Une grille de MET servant de masque est alors appliquée sur le film avant de remplir les domaines existants par une solution de PDMS. Kim *et al.* ont quant à eux utilisé des molécules amphiphiles composées de dendrons aliphatiques et à base de benzamide contenant deux groupes diacétylène. ¹ La photolithographie a été employée pour contrôler et localiser précisément la réticulation des diacétylènes pour former des polydiacétylènes. Après lavage des films à l'aide de solvant, seul les domaines réticulés restent et des films nid d'abeille possédant une superstructure comme des lignes sont formés. Un dernier exemple est le fruit du travail de Park *et al.*. ¹¹² Un contrôle parfait de l'orientation de la structure nid d'abeille a été obtenu en déposant simplement un gabarit sur la solution de polymère avant la nucléation des gouttelettes d'eau.

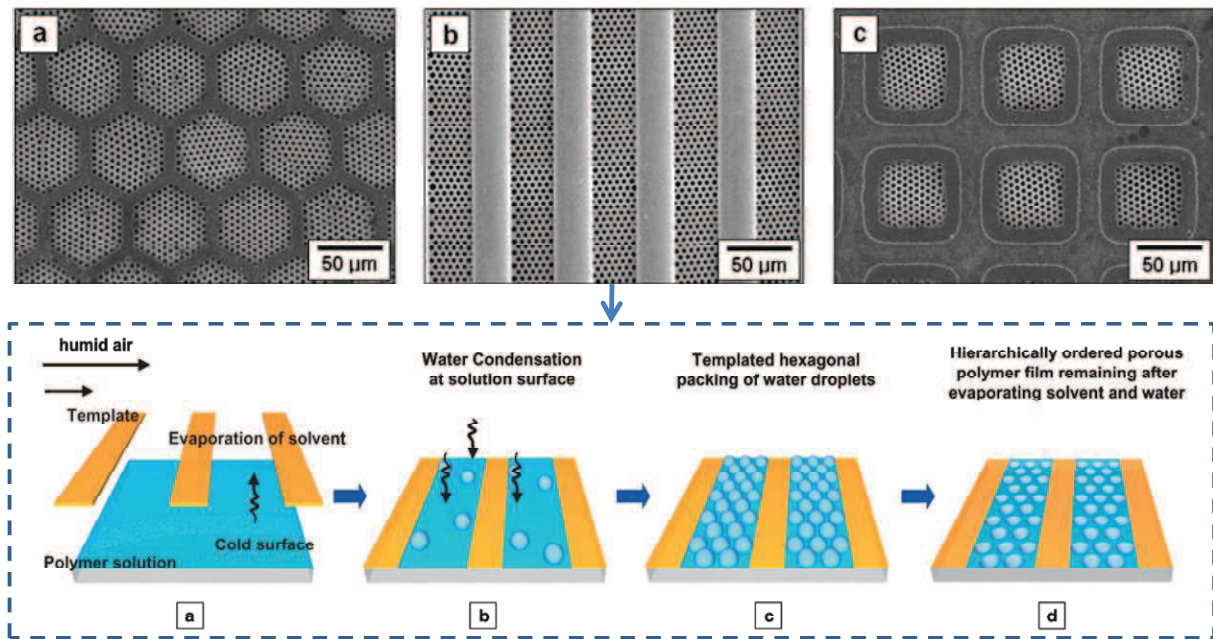


Figure 11- Procédure de fabrication des films polymères hiérarchiquement structurés. ¹¹²

Par cette méthode, les auteurs ont obtenu des structures périodiques contenant le réseau de pores dans une gamme d'échelle d'une dizaine de microns (Figure 11).

- Film HC et substructure- Avant le début des travaux de recherche de cette thèse, mais à ce jour également, il existe encore peu d'études sur des structures hiérarchiques faisant intervenir le procédé BF et une structuration du polymère à l'échelle du nanomètre. Le premier travail a été initié par Hayakawa *et al.* ⁴³ Dans ce travail, un matériau unique présentant trois niveaux d'organisation a été élaboré à partir d'un copolymère diblocs de poly(styrène)-*b*-poly(isoprène) décoré avec des chaînes latérales d'oligothiophène. Ainsi, entre les pores du film nid d'abeille, la séparation de phase du copolymère diblocs fait apparaître une structuration de cylindres de polyisoprène dans une matrice de polystyrène. De plus, l'organisation sous forme smectique des bâtonnets d'oligothiophène au sein des cylindres de polyisoprène apporte un degré de structuration supplémentaire. Munoz-Bonilla *et al.* ont utilisé un mélange d'homopolymère de polystyrène et d'un copolymère triblocs de poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrène)-*b*-poly(styrène)-*b*-poly(éthylène glycol) pour l'élaboration de film doublement structuré. ¹¹³⁻¹¹⁴ Dans ce cas, le procédé BF n'a pas conduit à l'élaboration d'un film poreux organisé mais a permis de localiser spécifiquement le copolymère triblocs dans les cavités des pores (Figure 12).

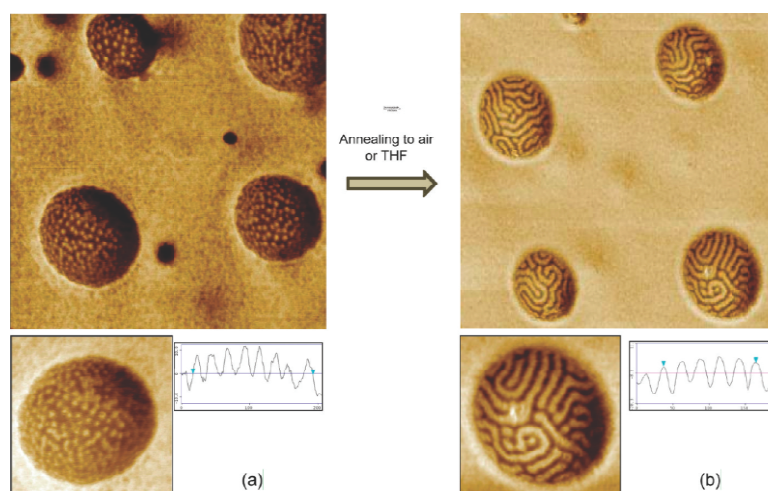


Figure 12- Images AFM des films poreux avant (gauche) et après (droite) traitement aux vapeurs de THF. ¹¹³

Une nanoséparation de phase est alors présente dans les pores. Ainsi, suivant le traitement par voie solvant (vapeur de THF) ou thermique appliqué au film nid d'abeille, la séparation de phase se présente soit sous forme de micelles, soit sous forme de lamelles (Figure 12). Une autre transition (de pores à îlots) a été observée lorsque qu'un traitement sous condition humide est appliqué au film HC.

Dans cette partie, nous avons appréhendé l'élaboration de films nid d'abeille contenant une seconde structuration, qu'elle soit d'échelle supérieure (superstructure) ou inférieure (substructure). Ces matériaux directement inspirés de ceux que la nature peut offrir comme modèle aux scientifiques, sont destinés à avoir des propriétés d'adhésion, de mouillabilité particulière ou peuvent être utilisés dans d'autres domaines comme la lithographie ou l'électronique. Ce type de structure a été largement détaillé ici car il constitue un des objectifs de ce travail de thèse. En effet, les chapitres B et C, traiteront de l'élaboration de surface hiérarchiquement structurée par utilisation simultanée du procédé Breath Figure et de la séparation de phase pouvant exister pour les copolymères à blocs (la théorie de la ségrégation entre blocs sera alors traitée). C'est dans cette optique, qu'il était important ici de montrer les derniers développements concernant la hiérarchisation de la matière afin de montrer le caractère innovant de nos recherches.

A-III.3 Fonctionnalisation des pores : vers des propriétés localisées

La fonctionnalisation des pores peut se faire de deux manières. Par exemple par utilisation de polymères possédant déjà la fonctionnalité (A-III.3.1). Une autre possibilité est dans un premier temps l'élaboration de film nid d'abeille avec un polymère potentiellement

modifiable. Dans ce cas, la fonctionnalité est apportée après la formation des films par modifications chimiques ou greffages (A-III.3.2).

A-III.3.1 Utilisation de polymères fonctionnels

Lors du développement des deux derniers sous chapitre, nous avons pu illustrer que la technique Breath Figure permettait la fonctionnalisation des pores par insertion de nanoparticules ou encore par orientation préférentielle de copolymères. Lors du procédé d'élaboration des films, la partie hydrophile, qui peut être apportée par un bloc polaire (copolymère amphiphile), une extrémité chargée (ionomère) ou encore par une particule chargée (nanoparticule), vient se placer préférentiellement à l'interface eau/solution lors de la stabilisation des gouttelettes d'eau. Ce phénomène permet ainsi de localiser ces groupements fonctionnels plus polaires à la surface des pores (Figure 13).

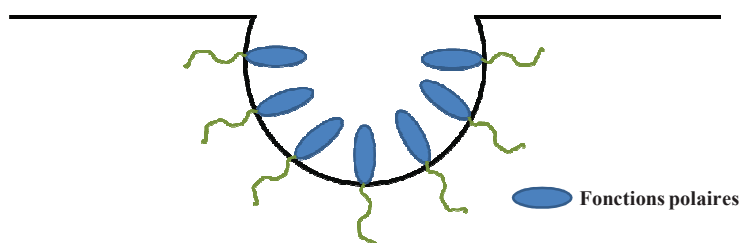


Figure 13- Schéma de la localisation des fonctions polaires à la surface des pores

Ainsi par utilisation de fonctions spécifiques qui viendront se placer à la surface des pores, le film nid d'abeille présentera un réseau hexagonal de pores « actifs ». Cette activité peut se traduire en termes de reconnaissance de molécules spécifiques (protéines), de possibilité de post-modification chimique localisée par exemple. A ce jour, deux principales méthodes ont permis la caractérisation de cette localisation spécifique de groupements au sein des pores. La première a vu le jour en 2007 par l'intermédiaire des travaux de Yunus *et al.*¹¹⁵ Dans ce travail, un polystyrène a tout d'abord été synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée en utilisant le TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyle-1-piperidinyloxy). Ensuite, l'extrémité de chaîne TEMPO a été modifiée par l'acide para-toluène sulfonique donnant un sel d'acide. (Figure 14)

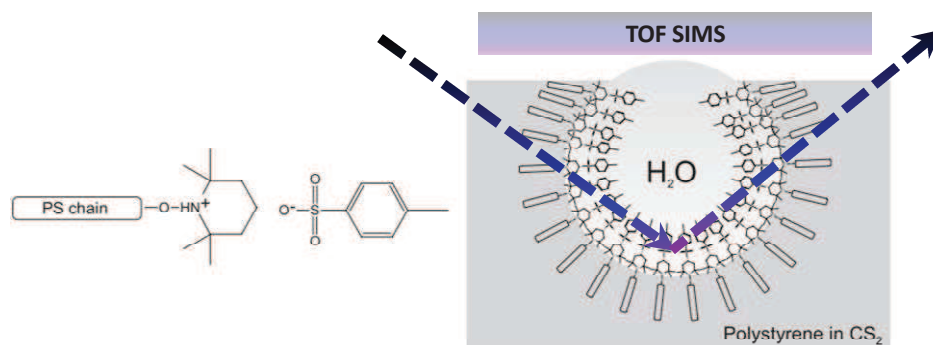


Figure 14- Schéma de caractérisation des pores par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vols. ¹¹⁵

Des films nid d'abeille ont ainsi été élaborés à partir de ce polystyrène avec l'extrémité modifiée. Ces fonctions polaires, qui viennent durant le procédé Breath Figure à l'interface solution/eau se retrouvent préférentiellement sur la paroi qui constitue les pores. Cette localisation précise du sel d'acide a été mise en évidence par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) (Figure 14). D'autres études ont profité de la fixation préférentielle de molécules fluorescentes sur les fonctions constituant les pores. ^{37, 116-118} Par exemple, les protéines, ont la capacité de se conjuguer aux fonctions carbohydrates contenues dans les copolymères amphiphiles à base de glycopolymère. La microscopie confocale à fluorescence peut alors être utilisée pour mettre en évidence la présence des unités du glycopolymères au sein des pores par conjugaison avec une protéine fluorescente. Ting *et al.* ont utilisé ce principe par complexation d'une lectine fluorescente (*Agglutinine de Arachis hypogaea*) avec les fonctions hydroxyles d'un copolymère à base d'unités β -galactose. ¹¹⁸ La Rhodamine a également été utilisée pour mettre en évidence le même type de groupement hydroxyles ³⁷ (Figure 15).

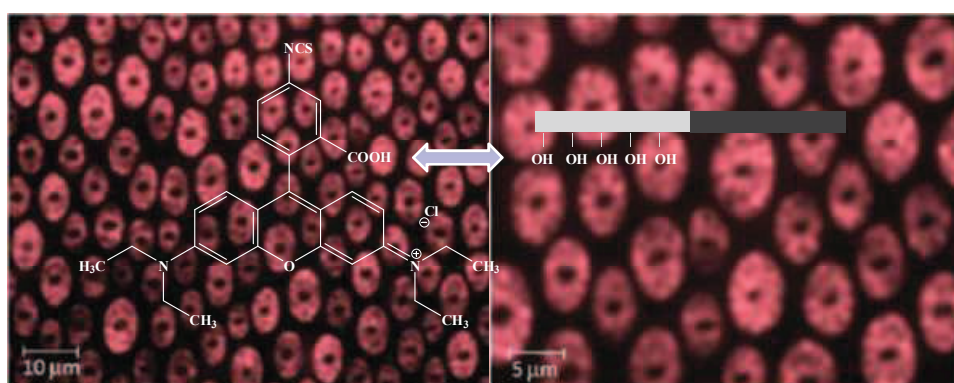
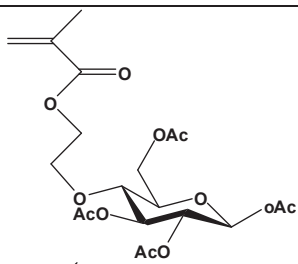
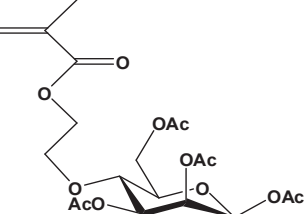
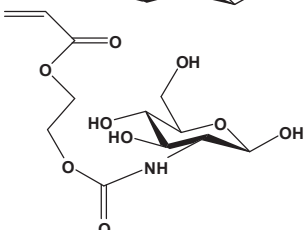


Figure 15- Images de microscopie à fluorescence des films nid d'abeilles fonctionnalisés par la rhodamine. ³⁷

En biochimie, les carbohydrates (polysaccharides, glycopolymères...) sont bien connus pour le rôle qu'ils jouent dans de nombreuses activités biologiques (système immunologique,

fertilisation, prévention des maladies, coagulation ou encore croissance). De ce fait, la localisation spécifique d'entités bioactives tels que des carbohydrates au sein des pores peut faire de ces films de bons candidats pour la culture de cellules ou encore comme bio capteur. La première étude sur des films nid d'abeille contenant des carbohydrates a été menée en 2005 par Hernandez-Guerrero *et al.*.¹¹⁹ Dans ce cas, des chaînes de polystyrène ont été greffées sur un squelette cellulosique. Plus le pourcentage de polystyrène dans ce squelette était important, plus le film présentait un degré d'organisation élevé. Liu *et al.* ont eux greffé du polystyrène, du poly(*tertio*-acrylate de butyle) ou du poly(méthacrylate d'éthylène glycol) sur de l'éthyle cellulose (EC).¹²⁰ Ils ont étudié l'influence de la concentration de la solution, de l'humidité, du pourcentage massique de polymère dans la solution sur la taille et l'organisation des pores. Seuls les films élaborés à partir du polystyrène-g-EC ont fait ressortir un réseau hexagonal poreux. Les films nid d'abeille ont aussi été décorés par des unités carbohydrates issues de polymères synthétiques comme les glycopolymères. Un glycopolymère est une macromolécule contenant une partie polymère de synthèse et une partie sucre (unité ose, oligosaccharide ou polysaccharide). Des copolymères à architectures variées (diblocs, statistiques, en peigne) à base de glucose ou de galactose ont ainsi été utilisés pour l'élaboration de films HC.^{37, 118, 121} Le Tableau 2 rassemble la structure des différents monomères à base carbohydrates utilisés.

Tableau 2- Récapitulatifs des monomères carbohydrates utilisés pour la formation de film HC.³⁵

Ref.	Structure monomère	Nom	Copolymère Final
118		2-(2',3',4',6'-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-galactosyloxy)ethyl methacrylate (AcGalEMA)	PS- <i>b</i> -P(AcGalEMA- <i>co</i> -S)
121		2-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-glucosyloxy)ethyl methacrylate (AcGEMA)	PS- <i>b</i> -PACGEMA PS- <i>co</i> -PACGEMA PS- <i>b</i> -(PHEMA- <i>g</i> -PACGEMA)
37		2-(((D-glucosamin-2-N-yl)carbonyl)oxy)ethyl acrylate (HEAGI)	P(S- <i>co</i> -HEAGI)

Ke *et al.* ont étudié l'influence de l'architecture d'un polystyrène-*co(b)*-poly(méthacrylate de 2-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucosyloxy)éthyle) statistique ou diblocs linéaire et d'un copolymère en peigne de poly(styrène)-*b*-poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle-*g*-méthacrylate de 2-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucosyloxy)éthyle) sur la formation de film HC. ¹²¹ Les résultats montrent que seules les architectures linéaires diblocs et en peigne ont montré la capacité à former des films nid d'abeille avec une organisation en réseau hexagonal des pores. Muñoz-Bonilla *et al.* ont utilisé un mélange de copolymère statistique de poly(styrène-*co*-acrylate de 2-(((D-glucosamin-2-N-yl) carbonyl)oxy)éthyle) avec un polystyrène linéaire pour la formation de films poreux par spin coating à partir d'une solution de THF. ³⁷ La taille et la distribution des pores a été contrôlée par ajustement des paramètres tels que l'humidité, la température et la composition du mélange de polymère. Plusieurs études ont montré la bioactivité des pores des films nid d'abeille. Dans une étude de Min *et al.*, des films HC ont tout d'abord été conçus avec un copolymère diblocs de poly(styrène)-*b*-poly(acide acrylique), puis fonctionnalisés avec un complexe biotine-streptavidine (Figure 16). ¹²² Ainsi, des cellules bactériennes *E. Coli* biotinylées ont été sélectivement immobilisées au sein des pores.

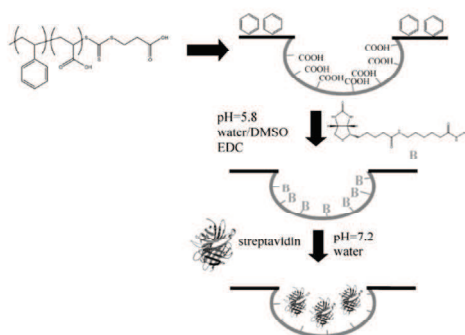


Figure 16- Approche schématique pour l'immobilisation de protéines à la surface des films HC. ¹²²

A-III.3.2 Post-fonctionnalisation localisée

Nystrom *et al.* ont greffé des chaînes de poly(méthacrylate de glycidyle) (PMAG) en ATRP par une approche « grafting from » à partir de films HC de polystyrène. ¹²³ Comme mentionné dans l'étude, la morphologie du film poreux est affectée par les conditions expérimentales de greffage (nature du solvant et concentration en monomère), le principal problème pouvant être la dissolution complète ou partielle du film pendant la polymérisation. Les résultats ont révélé que la concentration en monomère doit être faible et que l'eau est le solvant le plus approprié. Dans cette étude, afin de confirmer la présence des chaînes de PMAG, la microscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (ATR-IR) a été utilisée. La bio-fonctionnalisation du film a ensuite été réalisée par

une réaction click entre la fonction amine d'une biotine et les groupements époxy des unités PMAG. Des propriétés de biocapteur ont ainsi pu être révélées par complexation avec la streptavidine. D'autres approches utilisant le greffage de polymère à la surface des films nid d'abeille ont été utilisées. A partir d'un film HC de poly(styrène)-*b*-poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle), Ke *et al.* ont greffé des chaînes bioactives à base de méthacrylate de 2-(2, 3, 4, 6-tetra-O-acetylglucosyloxy)éthyle.¹²⁴ Dans ce cas, l'ATR-IR a été couplée avec la spectroscopie de photoélectron X (XPS) et à la microscopie à force atomique (MFA) pour montrer l'efficacité de greffage. Min *et al.* ont greffé un copolymère avec une phase thermosensible de *N*-isopropyle d'acrylamide (NiPAAm) à partir d'un film nid d'abeille de poly(styrène-*co*-anhydride maléique) réticulé.⁵⁹ Dans ces deux dernières études, une lectine (*Agglutinine de Conavalia ensiformis*) a été utilisée pour montrer la bioactivité localisée au sein des films. Il est intéressant de noter que dans l'étude de Min *et al.*, la phase sensible à la température de PNiPAAm permet d'activer ou de désactiver la conjugaison avec la lectine. Au dessus de la LCST, les chaînes greffées se rétractent, laissant libre la conjugaison de la lectine alors qu'en dessous de cette LCST, les chaînes sont solvatées et interfèrent avec cette conjugaison, désactivant ainsi cette dernière. Très récemment, une dernière approche de bio capteur a été proposée par Chen *et al.*¹²⁵ Dans cette étude, un copolymère diblocs de poly(styrène)-*b*-poly(acide acrylique-*co*-acide acrylamidophényleboronique)) a été synthétisé. Des films nid d'abeille ont ainsi été élaborés à partir de solution du copolymère dans le CS₂. La bioactivité des films fut démontrée par spectroscopie de fluorescence en utilisant le rouge d'Alizarin comme sonde. Les résultats montrent que la complexation de glucose est d'autant plus efficace que le film subit un prétraitement avec de l'éthanol afin de révéler les groupements hydroxyles.

Le procédé Breath Figure, par son déroulement, permet de faire migrer les entités les plus polaires, les plus hydrophiles à l'interface eau/solution de polymère. Après évaporation des gouttelettes d'eau, ces entités (ou fonctions) se retrouvent à la surface même des pores (Figure 13). Par conséquent, et par utilisation de molécule bioactive hydrophile comme les glycopolymères, il est possible de rendre ces pores bioactifs. De plus, nous avons vu que ces entités polaires peuvent être introduites par l'intermédiaire de copolymères à architectures variées. Cette approche, largement détaillée dans cette troisième partie du chapitre bibliographique, fera l'objet des recherches associées au chapitre D.

A-IV. Conclusion

A travers ce premier chapitre, nous avons appréhendé la formation de films polymères poreux présentant un réseau hexagonal de pores. Ces derniers peuvent être élaborés par des techniques plus ou moins complexes et par conséquent plus ou moins onéreuses. Le procédé Breath Figure, basé sur l'évaporation rapide d'une solution de polymère en milieu humide, a particulièrement retenu notre attention du fait de sa simplicité de mise en œuvre. Néanmoins, cette simplicité cache un procédé complexe de par les nombreux paramètres expérimentaux mis en jeu dans la formation du film. Nous avons montré que cette méthode permettait, grâce à la richesse des copolymères synthétisés de nos jours, l'élaboration de matériaux poreux aux propriétés multiples. Par modulation de la nature du polymère servant de base au film, il est possible d'introduire une phase sensible à un stimulus externe, des nanoparticules ou encore une phase possédant une bioactivité. L'élaboration de surfaces hiérarchiquement structurées d'une part et de films nid d'abeille dont les pores sont fonctionnalisés par des entités polaires d'autre part a été particulièrement développée car elle constitue le cœur de nos travaux de recherche. En effet, les chapitre B et C traiteront de la hiérarchisation du film par l'intermédiaire de la nanoségrégation de phase de copolymères diblocs alors que le Chapitre D fera référence à l'élaboration de surface bioactive pour la complexation de lectines. Compte tenu de la pluridisciplinarité de ces travaux de thèse, l'étude bibliographique s'étendra tout au long du manuscrit. Cette première étude bibliographique a eu pour but de faire l'état de l'art concernant l'élaboration et la fonctionnalisation des films nid d'abeille.

A-V. Références

1. Kim, J. H.; Seo, M.; Kim, S. Y., Lithographically Patterned Breath Figure of Photoresponsive Small Molecules: Dual-Patterned Honeycomb Lines from a Combination of Bottom-Up and Top-Down Lithography. *Advanced Materials* **2009**, 21, (41), 4130-+.
2. Weibel, D. B.; DiLuzio, W. R.; Whitesides, G. M., Microfabrication meets microbiology. *Nature Reviews Microbiology* **2007**, 5, (3), 209-218.
3. Ostuni, E.; Chen, C. S.; Ingber, D. E.; Whitesides, G. M., Selective deposition of proteins and cells in arrays of microwells. *Langmuir* **2001**, 17, (9), 2828-2834.
4. Ostuni, E.; Kane, R.; Chen, C. S.; Ingber, D. E.; Whitesides, G. M., Patterning mammalian cells using elastomeric membranes. *Langmuir* **2000**, 16, (20), 7811-7819.
5. Whitesides, G. M.; Ostuni, E.; Takayama, S.; Jiang, X. Y.; Ingber, D. E., Soft lithography in biology and biochemistry. *Annual Review of Biomedical Engineering* **2001**, 3, 335-373.
6. Fudouzi, H.; Xia, Y., Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers. *Langmuir* **2003**, 19, (23), 9653-9660.
7. Yin, Y.; Li, Z. Y.; Xia, Y., Template-directed growth of (100)-oriented colloidal crystals. *Langmuir* **2003**, 19, (3), 622-631.
8. Sadakane, M.; Asanuma, T.; Kubo, J.; Ueda, W., Facile procedure to prepare three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) perovskite-type mixed metal oxides by colloidal crystal templating method. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (13), 3546-3551.
9. Yi, G. R.; Moon, J. H.; Yang, S. M., Ordered macroporous particles by colloidal templating. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (8), 2613-2618.
10. Yan, H.; Blanford, C. F.; Smyrl, W. H.; Stein, A., Preparation and structure of 3D ordered macroporous alloys by PMMA colloidal crystal templating. *Chemical Communications* **2000**, (16), 1477-1478.
11. Schrodén, R. C.; Al-Daous, M.; Blanford, C. F.; Stein, A., Optical properties of inverse opal photonic crystals. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (8), 3305-3315.
12. Jiang, P.; Cizeron, J.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L., Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals [14]. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (34), 7957-7958.
13. Jiang, P.; Hwang, K. S.; Mittleman, D. M.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L., Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (50), 11630-11637.
14. Johnson, S. A.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E., Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates. *Science* **1999**, 283, (5404), 963-965.

15. Rugge, A.; Becker, J. S.; Gordon, R. G.; Tolbert, S. H., Tungsten nitride inverse opals by atomic layer deposition. *Nano Letters* **2003**, 3, (9), 1293-1297.
16. Hoa, M. L. K.; Lu, M.; Zhang, Y., Preparation of porous materials with ordered hole structure. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 121, (1-3), 9-23.
17. Imhof, A.; Pine, D. J., Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating. *Advanced Materials* **1998**, 10, (9), 697-700.
18. Butler, R.; Davies, C. M.; Cooper, A. I., Emulsion templating using high internal phase supercritical fluid emulsions. *Advanced Materials* **2001**, 13, (19), 1459-+.
19. Barbetta, A.; Cameron, N. R.; Cooper, S. J., High internal phase emulsions (HIPEs) containing divinylbenzene and 4-vinylbenzyl chloride and the morphology of the resulting PolyHIPE materials. *Chemical Communications* **2000**, (3), 221-222.
20. Ishizu, K.; Makino, M.; Uchida, S., Emulsion-induced ordered microporous films based on micelles of amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, (7), 882-887.
21. Ishizu, K.; Makino, M.; Hatoyama, N.; Uchida, S., Emulsion-induced ordered microporous films using amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(n-butyl isocyanate) block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, (6), 3753-3759.
22. Widawski, G.; Rawiso, M.; Francois, B., Self-Organized Honeycomb Morphology of Star-Polymer Polystyrene Films. *Nature* **1994**, 369, (6479), 387-389.
23. Bunz, U. H. F., Breath figures as a dynamic templating method for polymers and nanomaterials. *Advanced Materials* **2006**, 18, (8), 973-989.
24. Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P., Formation of honeycomb-structured, porous films via breath figures with different polymer architectures. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, 44, (8), 2363-2375.
25. Hernandez-Guerrero, M.; Stenzel, M. H., Honeycomb structured polymer films via breath figures. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, (3), 563-577.
26. Escalé, P.; Rubatat, L.; Billon, L.; Save, M., Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures. *European Polymer Journal* **2012**, 48, (6), 1001-1025.
27. Kuo, C. T.; Lin, Y. S.; Liu, T. K.; Liu, H. C.; Hung, W. C.; Jiang, I. M.; Tsai, M. S.; Hsu, C. C.; Wu, C. Y., Dynamics of single-layer polymer breath figures. *Optics Express* **2010**, 18, (17), 18464-18470.
28. 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**, 8-9, 495-500.

29. Maruyama, N.; Koito, T.; Nishida, J.; Sawadaishi, T.; Cieren, X.; Ijro, K.; Karthaus, O.; Shimomura, M., Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, (0), 854-856.
30. Steyer, A.; Guenoun, P.; Beysens, D.; Knobler, C. M., 2-DIMENSIONAL ORDERING DURING DROPLET GROWTH ON A LIQUID SURFACE. *Physical Review B* **1990**, 42, (1), 1086-1089.
31. Limaye, A. V.; Narhe, R. D.; Dhote, A. M.; Ogale, S. B., Evidence for convective effects in breath figure formation on volatile fluid surfaces. *Physical Review Letters* **1996**, 76, (20), 3762-3765.
32. Pitois, O.; Francois, B., Crystallization of condensation droplets on a liquid surface. *Colloid and Polymer Science* **1999**, 277, (6), 574-578.
33. Pitois, O.; Francois, B., Formation of ordered micro-porous membranes. *European Physical Journal B* **1999**, 8, (2), 225-231.
34. Schatz, M. F.; Neitzel, G. P., Experiments on thermocapillary instabilities. *Annual Review of Fluid Mechanics* **2001**, 33, 93-127.
35. Escalé, P. R., L.; Billon, L.; Save, M., *Eur. Polym. J.* **2012**.
36. Cui, L.; Xuan, Y.; Li, X.; Ding, Y.; Li, B. Y.; Han, Y. C., Polymer surfaces with reversibly switchable ordered morphology. *Langmuir* **2005**, 21, (25), 11696-11703.
37. Munoz-Bonilla, A.; Ibarboure, E.; Bordege, V.; Fernandez-Garcia, M.; Rodriguez-Hernandez, J., Fabrication of Honeycomb-Structured Porous Surfaces Decorated with Glycopolymers. *Langmuir* **2010**, 26, (11), 8552-8558.
38. Wang, C. Y.; Mao, Y. D.; Wang, D. Y.; Qu, Q. S.; Yang, G. J.; Hu, X. Y., Fabrication of highly ordered microporous thin films by PS-b-PAA self-assembly and investigation of their tunable surface properties. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, (6), 683-690.
39. Zhao, B. H.; Zhang, J.; Wang, X. D.; Li, C. X., Water-assisted fabrication of honeycomb structure porous film from poly(L-lactide). *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (5), 509-513.
40. Cui, L.; Han, Y. C., Honeycomb pattern formation via polystyrene/poly(2-vinylpyridine) phase separation. *Langmuir* **2005**, 21, (24), 11085-11091.
41. Billon, L.; Manguian, M.; Pellerin, V.; Joubert, M.; Eterradosi, O.; Garay, H., Tailoring Highly Ordered Honeycomb Films Based on Ionomer Macromolecules by the Bottom-Up Approach. *Macromolecules* **2009**, 42, (1), 345-356.
42. Dong, R. H.; Yan, J. L.; Ma, H. M.; Fang, Y.; Hao, J. C., Dimensional Architecture of Ferrocenyl-Based Oligomer Honeycomb-Patterned Films: From Monolayer to Multilayer. *Langmuir* **2011**, 27, (14), 9052-9056.

43. Hayakawa, T.; Horiuchi, S., From angstroms to micrometers: Self-organized hierarchical structure within a polymer film. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, (20), 2285-2289.
44. Sun, H.; Li, H. L.; Bu, W. F.; Xu, M.; Wu, L. X., Self-organized microporous structures based on surfactant-encapsulated polyoxometalate complexes. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (49), 24847-24854.
45. Srinivasarao, M.; Collings, D.; Philips, A.; Patel, S., Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film. *Science* **2001**, 292, (5514), 79-83.
46. Ferrari, E.; Fabbri, P.; Pilati, F., Solvent and Substrate Contributions to the Formation of Breath Figure Patterns in Polystyrene Films. *Langmuir* **2011**, 27, (5), 1874-1881.
47. Francois, B.; Pitois, O.; Francois, J., Polymer films with a self-organized honeycomb morphology. *Advanced Materials* **1995**, 7, (12), 1041-&.
48. Karikari, A. S.; Williams, S. R.; Heisey, C. L.; Rawlett, A. M.; Long, T. E., Porous thin films based on photo-cross-linked star-shaped poly(D, L-lactide)s. *Langmuir* **2006**, 22, (23), 9687-9693.
49. Dong, W. Y.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y.; Mai, Y. Y.; He, L.; Jin, C. Y., Honeycomb-Structured Microporous Films Made from Hyperbranched Polymers by the Breath Figure Method. *Langmuir* **2009**, 25, (1), 173-178.
50. Bolognesi, A.; Mercogliano, C.; Yunus, S.; Civardi, M.; Comoretto, D.; Turturro, A., Self-organization of polystyrenes into ordered microstructured films and their replication by soft lithography. *Langmuir* **2005**, 21, (8), 3480-3485.
51. Peng, J.; Han, Y. C.; Yang, Y. M.; Li, B. Y., The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating. *Polymer* **2004**, 45, (2), 447-452.
52. Ghannam, L.; Manguian, M.; Francois, J.; Billon, L., A versatile route to functional biomimetic coatings: ionomers for honeycomb-like structures. *Soft Matter* **2007**, 3, (12), 1492-1499.
53. Escalé, P.; Save, M.; Lapp, A.; Rubatat, L.; Billon, L., Hierarchical structures based on self-assembled diblock copolymers within honeycomb micro-structured porous films. *Soft Matter* **2010**, 6, (14), 3202-3210.
54. Escalé, P.; Ting, S. R. S.; Khoukh, A.; Rubatat, L.; Save, M.; Stenzel, M. H.; Billon, L., Synthetic route effect on macromolecular architecture: From block to gradient copolymers based on acryloyl galactose monomer using RAFT polymerization. *Macromolecules* **2011**, 44, (15), 5911-5919.
55. Beattie, D.; Wong, K. H.; Williams, C.; Poole-Warren, L. A.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H., Honeycomb-structured porous films from polypyrrole-containing block

- copolymers prepared via RAFT polymerization as a scaffold for cell growth. *Biomacromolecules* **2006**, 7, (4), 1072-1082.
56. Xiong, X. P.; Lin, M. F.; Zou, W. W.; Liu, X. Y., Kinetic control of preparing honeycomb patterned porous film by the method of breath figure. *Reactive & Functional Polymers* **2011**, 71, (9), 964-971.
57. Erdogan, B.; Song, L. L.; Wilson, J. N.; Park, J. O.; Srinivasarao, M.; Bunz, U. H. F., Permanent bubble arrays from a cross-linked poly(para-phenyleneethynylene): Picoliter holes without microfabrication. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (12), 3678-3679.
58. Kabuto, T.; Hashimoto, Y.; Karthaus, O., Thermally stable and solvent resistant mesoporous honeycomb films from a crosslinkable polymer. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, (17), 3569-3573.
59. Min, E. H.; Ting, S. R. S.; Billon, L.; Stenzel, M. H., Thermo-Responsive Glycopolymer Chains Grafted onto Honeycomb Structured Porous Films via RAFT Polymerization as a Thermo-Dependent Switcher for Lectin Concanavalin A Conjugation. *Journal of Polymer Science Part a- Polymer Chemistry* **2010**, 48, (15), 3440-3455.
60. Wong, K. H.; Stenzel, M. H.; Duvall, S.; Ladouceur, F., Exploitable Flexible Honeycomb Structured Porous Films from Sol-Gel Cross-Linkable Silicone Based Random Branched Copolymers. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, (5), 1878-1891.
61. Li, L.; Zhong, Y. W.; Gong, J. L.; Li, J. A.; Chen, C. K.; Zeng, B. R.; Ma, Z., Constructing robust 3-dimensionally conformal micropatterns: vulcanization of honeycomb structured polymeric films. *Soft Matter* **2011**, 7, (2), 546-552.
62. Li, L.; Zhong, Y. W.; Gong, J. L.; Li, J. A.; Huang, J.; Ma, Z., Fabrication of robust micro-patterned polymeric films via static breath-figure process and vulcanization. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 354, (2), 758-764.
63. Connal, L. A.; Vestberg, R.; Gurr, P. A.; Hawker, C. J.; Qiao, G. G., Patterning on nonplanar substrates: Flexible honeycomb films from a range of self-assembling star copolymers. *Langmuir* **2008**, 24, (2), 556-562.
64. Saunders, A. E.; Dickson, J. L.; Shah, P. S.; Lee, M. Y.; Lim, K. T.; Johnston, K. P.; Korgel, B. A., Breath figure templated self-assembly of porous diblock copolymer films. *Physical Review E* **2006**, 73, (3).
65. Fukuhira, Y.; Yabu, H.; Ijio, K.; Shimomura, M., Interfacial tension governs the formation of self-organized honeycomb-patterned polymer films. *Soft Matter* **2009**, 5, (10), 2037-2041.
66. Harkins, W. D.; Feldman, A., Films the spreading of liquids and the spreading coefficient. *Journal of the American Chemical Society* **1922**, 44, 2665-2685.
67. Tian, Y.; Jiao, Q. Z.; Ding, H. Y.; Shi, Y. Q.; Liu, B. Q., The formation of honeycomb structure in polyphenylene oxide films. *Polymer* **2006**, 47, (11), 3866-3873.

68. Wu, X. J.; Jones, M. D.; Davidson, M. G.; Chaudhuri, J. B.; Ellis, M. J., Surfactant-free poly(lactide-co-glycolide) honeycomb films for tissue engineering: relating solvent, monomer ratio and humidity to scaffold structure. *Biotechnology Letters* **2011**, 33, (2), 423-430.
69. Cheng, C. X.; Tian, Y.; Shi, Y. Q.; Tang, R. P.; Xi, F., Ordered honeycomb-structured films from dendronized PMA-b-PEO rod-coil block copolymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, (15), 1266-1272.
70. Stenzel, M. H.; Davis, T. P., Biomimetic honeycomb-structured surfaces formed from block copolymers incorporating acryloyl phosphorylcholine. *Australian Journal of Chemistry* **2003**, 56, (10), 1035-1038.
71. Tian, Y.; Liu, S.; Ding, H. Y.; Wang, L. H.; Liu, B. Q.; Shi, Y. Q., Formation of honeycomb-patterned polyetherketone cardo (PEK-C) films in a highly humid atmosphere. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, (21), 1998-2005.
72. Ejima, H.; Iwata, T.; Yoshie, N., Morphology-Retaining Carbonization of Honeycomb-Patterned Hyperbranched Poly(phenylene vinylene) Film. *Macromolecules* **2008**, 41, (24), 9846-9848.
73. Cheng, C. X.; Tian, Y.; Shi, Y. Q.; Tang, R. P.; Xi, F., Porous polymer films and honeycomb structures based on amphiphilic dendronized block copolymers. *Langmuir* **2005**, 21, (14), 6576-6581.
74. Escalé, P.; Rubatat, L.; Derail, C.; Save, M.; Billon, L., pH Sensitive Hierarchically Self-Organized Bioinspired Films. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, (14), 1072-1076.
75. Wong, K. H.; Davis, T. P.; Bamer-Kowollik, C.; Stenzel, M. H., Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization. *Polymer* **2007**, 48, (17), 4950-4965.
76. Angus, S. D.; Davis, T. P., Polymer surface design and infomatics: Facile microscopy/image analysis techniques for self-organizing microporous polymer film characterization. *Langmuir* **2002**, 18, (24), 9547-9553.
77. Govor, L. V.; Bashmakov, I. A.; Kiebooms, R.; Dyakonov, V.; Parisi, J., Self-organized networks based on conjugated polymers. *Advanced Materials* **2001**, 13, (8), 588-+.
78. Zhao, X. Y.; Cai, Q.; Shi, G. X.; Shi, Y. Q.; Chen, G. W., Formation of ordered microporous films with water as templates from poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) solution. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 90, (7), 1846-1850.
79. Jiang, X. L.; Zhang, T. Z.; Xu, L. N.; Wang, C. L.; Zhou, X. F.; Gu, N., Surfactant-Induced Formation of Honeycomb Pattern on Micropipette with Curvature Gradient. *Langmuir* **2011**, 27, (9), 5410-5419.
80. Cui, L.; Wang, H. F.; Ding, Y.; Han, Y. C., Tunable ordered droplets induced by convection in phase-separating P2VP/PS blend film. *Polymer* **2004**, 45, (24), 8139-8146.

81. Cui, L.; Peng, J.; Ding, Y.; Li, X.; Han, Y. C., Ordered porous polymer films via phase separation in humidity environment. *Polymer* **2005**, 46, (14), 5334-5340.
82. Cui, L.; Li, B. Y.; Han, Y. C., Transformation from ordered islands to holes in phase-separating P2VP/PS blend films by adding triton X-100. *Langmuir* **2007**, 23, (6), 3349-3354.
83. Yabu, H.; Shimomura, M., Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (21), 5231-5234.
84. Yabu, H.; Takebayashi, M.; Tanaka, M.; Shimomura, M., Superhydrophobic and lipophobic properties of self-organized honeycomb and pincushion structures. *Langmuir* **2005**, 21, (8), 3235-3237.
85. Yabu, H.; Shimomura, M., Mesoscale pincushions, microrings, and microdots prepared by heating and peeling of self-organized honeycomb-patterned films deposited on a solid substrate. *Langmuir* **2006**, 22, (11), 4992-4997.
86. Chiu, Y. C.; Kuo, C. C.; Lin, C. J.; Chen, W. C., Highly ordered luminescent microporous films prepared from crystalline conjugated rod-coil diblock copolymers of PF-b-PSA and their superhydrophobic characteristics. *Soft Matter* **2011**, 7, (19), 9350-9358.
87. Hernandez-Guerrero, M.; Min, E.; Barner-Kowollik, C.; Muller, A. H. E.; Stenzel, M. H., Grafting thermoresponsive polymers onto honeycomb structured porous films using the RAFT process. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, (39), 4718-4730.
88. Yabu, H.; Hirai, Y.; Kojima, M.; Shimomura, M., Simple Fabrication of Honeycomb- and Pincushion-Structured Films Containing Thermoresponsive Polymers and Their Surface Wettability. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (9), 1787-1789.
89. Boker, A.; Lin, Y.; Chiapperini, K.; Horowitz, R.; Thompson, M.; Carreon, V.; Xu, T.; Abetz, C.; Skaff, H.; Dinsmore, A. D.; Emrick, T.; Russell, T. P., Hierarchical nanoparticle assemblies formed by decorating breath figures. *Nature Materials* **2004**, 3, (5), 302-306.
90. Nurmawati, M. H.; Renu, R.; Ajikumar, P. K.; Sindhu, S.; Cheong, F. C.; Sow, C. H.; Valiyaveetil, S., Amphiphilic poly(p-phenylene)s for self-organized porous blue-light-emitting thin films. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, (18), 2340-2345.
91. Vamvounis, G.; Nystrom, D.; Antoni, P.; Lindgren, M.; Holdcroft, S.; Hult, A., Self-assembly of poly(9,9'-dihexylfluorene) to form highly ordered isoporous films via blending. *Langmuir* **2006**, 22, (9), 3959-3961.
92. Nurmawati, M. H.; Ajikumar, P. K.; Renu, R.; Valiyaveetil, S., Hierarchical Self-Organization of Nanomaterials into Two-Dimensional Arrays Using Functional Polymer Scaffold. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, (20), 3213-3218.
93. Zou, J. H.; Chen, H.; Chunder, A.; Yu, Y. X.; Huo, Q.; Zhai, L., Preparation of a superhydrophobic and conductive nanocomposite coating from a carbon-nanotube-conjugated block copolymer dispersion. *Advanced Materials* **2008**, 20, (17), 3337-+.

94. Sun, H.; Li, H. L.; Wu, L. X., Micro-patterned polystyrene surfaces directed by surfactant-encapsulated polyoxometalate complex via breath figures. *Polymer* **2009**, 50, (9), 2113-2122.
95. Vohra, V.; Bolognesi, A.; Calzaferri, G.; Botta, C., Multilevel Organization in Hybrid Thin Films for Optoelectronic Applications. *Langmuir* **2009**, 25, (20), 12019-12023.
96. Ma, H. M.; Hao, J. C., Evaporation-Induced Ordered Honeycomb Structures of Gold Nanoparticles at the Air/Water Interface. *Chemistry-a European Journal* **2010**, 16, (2), 655-660.
97. Sun, W.; Shao, Z.; Ji, J. A., Particle-assisted fabrication of honeycomb-structured hybrid films via breath figures method. *Polymer* **2010**, 51, (18), 4169-4175.
98. Ma, H. M.; Cui, J. W.; Chen, J. F.; Hao, J. C., Self-Organized Polymer Nanocomposite Inverse Opal Films with Combined Optical Properties. *Chemistry-a European Journal* **2011**, 17, (2), 655-660.
99. Tsai, H. H.; Xu, Z. H.; Pai, R. K.; Wang, L. Y.; Dattelbaum, A. M.; Shreve, A. P.; Wang, H. L.; Cotlet, M., Structural dynamics and charge transfer via complexation with fullerene in large area conjugated polymer honeycomb thin films. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, (3), 759-761.
100. Deleuze, C.; Derail, C.; Delville, M. H.; Billon, L., Hierarchically structured hybrid honeycomb films via micro to nanosized building blocks. *Soft Matter* **2012**.
101. Li, L.; Zhong, Y. W.; Ma, C. Y.; Li, J.; Chen, C. K.; Zhang, A. J.; Tang, D. L.; Xie, S. Y.; Ma, Z., Honeycomb-Patterned Hybrid Films and Their Template Applications via A Tunable Amphiphilic Block Polymer/Inorganic Precursor System. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (20), 4977-4983.
102. Zhao, H. J.; Shen, Y. M.; Zhang, S. Q.; Zhang, H. M., A Vapor Phase Hydrothermal Modification Method Converting a Honeycomb Structured Hybrid Film into Photoactive TiO₂ Film. *Langmuir* **2009**, 25, (18), 11032-11037.
103. Jiang, X. L.; Zhou, X. F.; Zhang, Y.; Zhang, T. Z.; Guo, Z. R.; Gu, N., Interfacial Effects of In Situ-Synthesized Ag Nanoparticles on Breath Figures. *Langmuir* **2010**, 26, (4), 2477-2483.
104. Kon, K.; Brauer, C. N.; Hidaka, K.; Lohmannsroben, H. G.; Karthaus, O., Preparation of Patterned Zinc Oxide Films by Breath Figure Templating. *Langmuir* **2010**, 26, (14), 12173-12176.
105. Ma, C. Y.; Zhong, Y. W.; Li, J.; Chen, C. K.; Gong, J. L.; Xie, S. Y.; Li, L.; Ma, Z., Patterned Carbon Nanotubes with Adjustable Array: A Functional Breath Figure Approach. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, (7), 2367-2374.
106. Wang, J.; Wang, C. F.; Shen, H. X.; Chen, S., Quantum-dot-embedded ionomer-derived films with ordered honeycomb structures via breath figures. *Chemical Communications* **2010**, 46, (39), 7376-7378.
107. Ke, B. B.; Wan, L. S.; Chen, P. C.; Zhang, L. Y.; Xu, Z. K., Tunable Assembly of Nanoparticles on Patterned Porous Film. *Langmuir* **2010**, 26, (20), 15982-15988.

108. Galeotti, F.; Mroz, W.; Bolognesi, A., CdTe nanocrystal assemblies guided by breath figure templates. *Soft Matter* **2011**, 7, (8), 3832-3836.
109. Yabu, H.; Hirai, Y.; Shimomura, M., Electroless plating of honeycomb and pincushion polymer films prepared by self-organization. *Langmuir* **2006**, 22, (23), 9760-9764.
110. Connal, L. A.; Qiao, G. G., Preparation of porous poly(dimethylsiloxane)-based honeycomb materials with hierarchal surface features and their use as soft-lithography templates. *Advanced Materials* **2006**, 18, (22), 3024-3028.
111. Galeotti, F.; Chiusa, I.; Morello, L.; Giani, S.; Breviario, D.; Hatz, S.; Damin, F.; Chiari, M.; Bolognesi, A., Breath figures-mediated microprinting allows for versatile applications in molecular biology. *European Polymer Journal* **2009**, 45, (11), 3027-3034.
112. Park, J. S.; Lee, S. H.; Han, T. H.; Kim, S. O., Hierarchically ordered polymer films by templated organization of aqueous droplets. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, (14), 2315-2320.
113. Munoz-Bonilla, A.; Ibarboure, E.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez, J., Self-Organized Hierarchical Structures in Polymer Surfaces: Self-Assembled Nanostructures within Breath Figures. *Langmuir* **2009**, 25, (11), 6493-6499.
114. Munoz-Bonilla, A.; Ibarboure, E.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez, J., Engineering Polymer Surfaces with Variable Chemistry and Topography. *Journal of Polymer Science Part A- Polymer Chemistry* **2009**, 47, (9), 2262-2271.
115. Yunus, S.; Delcorte, A.; Poleunis, C.; Bertrand, P.; Bolognesi, A.; Botta, C., A route to self-organized honeycomb microstructured polystyrene films and their chemical characterization by ToF-SIMS imaging. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, (7), 1079-1084.
116. Galeotti, F.; Calabrese, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Poleunis, C.; Yunus, S.; Bolognesi, A., Self-Functionalizing Polymer Film Surfaces Assisted by Specific Polystyrene End-Tagging. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, (9), 2764-2769.
117. Kojima, M.; Yabu, H.; Shimomura, M., Direct observation of dye-containing amphiphilic copolymer in the honeycomb-patterned film. *Macromolecular Symposia* **2008**, 267, 109-112.
118. Ting, S. R. S.; Min, E. H.; Escalé, P.; Save, M.; Billon, L.; Stenzel, M. H., Lectin Recognizable Biomaterials Synthesized via Nitroxide-Mediated Polymerization of a Methacryloyl Galactose Monomer. *Macromolecules* **2009**, 42, (24), 9422-9434.
119. Hernandez-Guerrero, M.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H., Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films. *European Polymer Journal* **2005**, 41, (10), 2264-2277.
120. Liu, W. Y.; Liu, R. G.; Li, Y. X.; Wang, W.; Ma, L.; Wu, M.; Huang, Y., Self-organized ordered microporous thin films from grafting copolymers. *Polymer* **2009**, 50, (12), 2716-2726.

121. Ke, B. B.; Wan, L. S.; Zhang, W. X.; Xu, Z. K., Controlled synthesis of linear and comb-like glycopolymers for preparation of honeycomb-patterned films. *Polymer* **2010**, 51, (10), 2168-2176.
122. Min, E.; Wong, K. H.; Stenzel, M. H., Microwells with patterned proteins by a self-assembly process using honeycomb-structured porous films. *Advanced Materials* **2008**, 20, (18), 3550-+.
123. Nystrom, D.; Malmstrom, E.; Hult, A.; Blakey, I.; Boyer, C.; Davis, T. P.; Whittaker, M. R., Biomimetic Surface Modification of Honeycomb Films via a "Grafting From" Approach. *Langmuir* **2010**, 26, (15), 12748-12754.
124. Ke, B. B.; Wan, L. S.; Xu, Z. K., Controllable Construction of Carbohydrate Microarrays by Site-Directed Grafting on Self-Organized Porous Films. *Langmuir* **2010**, 26, (11), 8946-8952.
125. Chen, P.-C.; Wan, L.-S.; Ke, B.-B.; Xu, Z.-K., Honeycomb-patterned film segregated with phenylboronic Acid for glucose sensing. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, 27, (20), 12597-605.

-CHAPITRE B-

Les films nid d'abeille fonctionnalisés par insertion d'une seconde structuration : séparation de phase des copolymères diblocs et structures hiérarchiques

B-I. Introduction	49
B-II. Séparation de phase des copolymères à blocs : rappels théoriques.....	51
B-III. Elaboration de films hiérarchiquement structurés et possédant une phase acrylate	56
B-III.1 La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	56
B-III.1.1 Définition de la PRC (ou PRDR).....	56
B-III.1.2 Les techniques de PRC (ou PRDR).....	59
B-III.1.2.1 PRC Par transfert réversible.....	59
B-III.1.2.2 PRC Par terminaison réversible.....	61
B-III.1.2.2.1 Effet Radical Persistant	61
B-III.1.2.2.2 Polymérisation radicalaire contrôlée par les métaux de transition	63
B-III.1.2.2.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.....	64
B-III.2 Synthèse de copolymère diblocs à base acrylate par NMP	67
B-III.2.1 Précisions sur la synthèse de copolymères à blocs poly(acrylate)- <i>b</i> -polystyrène.	67
B-III.2.2 Synthèse de copolymères diblocs poly(acrylate)- <i>b</i> -polystyrène	69
B-III.2.2.1 Synthèse et caractérisation des copolymères de PAnBu- <i>b</i> -PS.....	69
B-III.2.2.2 Synthèse et caractérisation des copolymères de PAtBu- <i>b</i> -PS.....	71
B-III.2.2.3 Synthèse et caractérisation des copolymères de PAiBo- <i>b</i> -PS	73
B-III.3 Influence de la température de transition vitreuse sur la formation des films nid d'abeille.....	78
B-III.4 Etude de la nano structuration des copolymères en films continus.....	87
B-III.5 Etude de la structuration hiérarchique.....	91

B-III.6 Perspectives : mise en évidence des propriétés d'adhésion des films doublement structurés	98
B-III.6.1 Principe du test de pégosité : étude de la courbe de tack	99
B-III.6.2 Apport des films nid d'abeille de $PA_{nBu-b}PS$	100
B-III.6.2.1 Film HC en tant qu'adhésif	100
B-III.6.2.2 Film HC en tant que substrat pour un adhésif	101
B-IV. Conclusion	104
B-V. Références	105

B-I. Introduction

Appréhendée dans l'étude bibliographique du Chapitre A (section A-III.2), l'élaboration en laboratoire de surface structurée à différentes échelles s'inspire fortement de la nature, capable de structurer la matière d'une manière remarquable. Le terme de biomimétisme peut alors être utilisé. La nomenclature IUPAC^[1] définit ce terme comme le fait d'imiter un procédé ou un matériau provenant de la nature. Pour ce deuxième cas, le biomimétisme se déroule en trois étapes : l'**identification**, qui consiste à repérer un matériau du vivant présentant une (des) propriété(s) intéressante(s) ; la **compréhension**, visant à comprendre comment cette propriété s'exprime et enfin le **contretypage**, qui vise à élaborer le matériau. Plusieurs exemples comme les pattes adhésives du gecko, la coloration des ailes de papillon ou les propriétés auto-nettoyantes de la feuille de lotus ont alors été évoqués. La fascination des scientifiques pour certaines de ces surfaces vient de la structuration multi-échelle de ces matériaux. Dans ce chapitre, des surfaces structurées à l'échelle du micro et du nanomètre vont être élaborées par association de la technique de figure de souffle (*trad.* Breath Figure) et de l'auto assemblage des copolymères à blocs (Figure 1). L'idée étant le design de surface poreuse ordonnée iridescente pouvant présenter également des propriétés particulières d'adhésion.

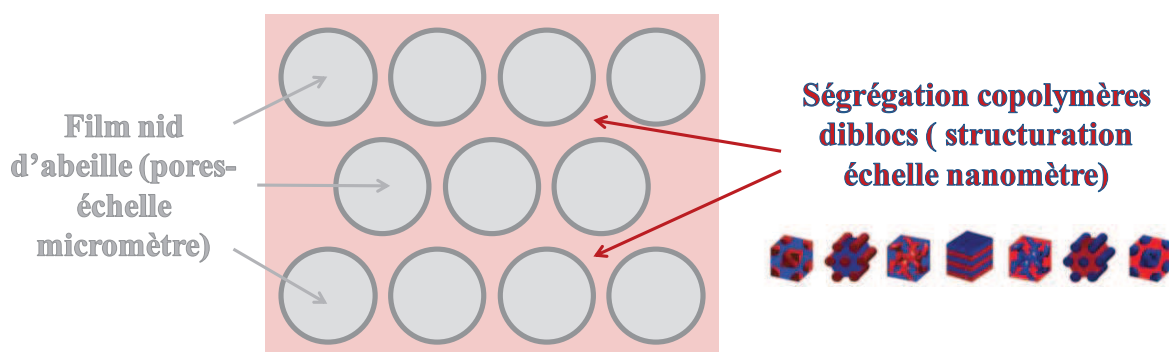


Figure 1- Schématisation d'une structure hiérarchique obtenue à partir d'un film nid d'abeille et de la nano séparation de phase des copolymères à blocs

Dans ce chapitre, nous traiterons dans un premier temps de la théorie de la séparation de phase des copolymères diblocs, pouvant induire la formation de structure à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Les principes de polymérisation radicalaire contrôlée et plus

^[1] International Union of Pure and Applied Chemistry

particulièrement celle contrôlée par les nitroxydes seront également appréhendés. Après cette approche théorique de synthèse et d'élaboration de nanostructure, nous présenterons la synthèse d'une série de copolymères à base de polystyrène et d'une phase polyacrylate. Les deux types de polymères étant immiscibles, nous étudierons leur nanoséparation de phase formée par les copolymères diblocs, tout en analysant simultanément la qualité du réseau de pores du film nid d'abeille. Nous verrons aussi comment la température de transition vitreuse de la phase acrylate peut influencer la qualité de l'arrangement des pores dont le diamètre est de l'ordre du micron.

Le caractère pluridisciplinaire de l'équipe a permis également l'étude des propriétés d'adhésion des films possédant une phase élastomérique pour envisager de futures applications. Nous dresserons dans un dernier temps une conclusion quant à l'élaboration de ces matériaux biomimétiques.

B-II. Séparation de phase des copolymères à blocs : rappels théoriques

Un copolymère dibloc est, selon la définition IUPAC, un polymère comprenant un arrangement linéaire de blocs, un bloc étant défini comme une phase de polymère dans laquelle la nature configurationnelle ou constitutionnelle est différente du bloc voisin. ^[2] En d'autres termes, un copolymère diblocs consiste en l'association par une liaison covalente de deux blocs de nature chimique différente A et B. Une caractéristique importante pour les copolymères à blocs est la forte répulsion entre les deux blocs de polymère, même si la répulsion entre deux unités monomères de nature chimique différente est faible. ¹ Par conséquent, les phases ont tendances à se ségréger, et la covalence du lien entre ces dernières engendre la formation de nano domaines riches en A ou B, au contraire d'une séparation de phase macroscopique pour un mélange d'homopolymères. Suivant leur incompatibilité, leur immiscibilité, ces deux blocs peuvent s'auto-assembler pour former des structures ordonnées à l'échelle du nanomètre. ²⁻⁵ Ces structures sont le résultat d'une compétition entre des contributions enthalpique et entropique qui visent à minimiser l'énergie libre totale du système. Cette ségrégation est régie par trois paramètres : le degré de polymérisation (N), la fraction volumique des blocs (f) et le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ). La relation de Flory-Huggins (équation 1) décrit comment chaque paramètre influence l'énergie libre du système. ⁶⁻⁷

$$\frac{\Delta G_{mél}}{k_b T} = \frac{1}{N_A} \ln(f_A) + \frac{1}{N_B} \ln(f_B) + f_A f_B \quad Eq. 1$$

Le paramètre de Flory-Huggins, qui définit la contribution enthalpique, reflète le coût énergétique d'un contact entre deux monomères A et B. Considérant une répulsion entre les deux phases ($\chi > 0$), le système va donc minimiser l'enthalpie par réduction du contact entre ces dernières, c'est la ségrégation. L'arrangement des chaînes autour des points de jonction, c'est-à-dire autour de l'interface entre les domaines, permet également une diminution de l'entropie du système. Cet arrangement, qui vise à obtenir une densité la plus réduite possible, est caractérisé par un étirement des chaînes. Par conséquent, de la compétition entre la répulsion des deux phases (contribution enthalpique) et l'étirement des chaînes

^[2] IUPAC Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 10, pp. 1427-1440, 1985.

(contribution entropique), résulte la formation de nano domaines de morphologies et de tailles différentes.

La Figure 2 représente le diagramme de phase théorique obtenu en 1996 par Matsen et Bates pour un copolymère diblocs.

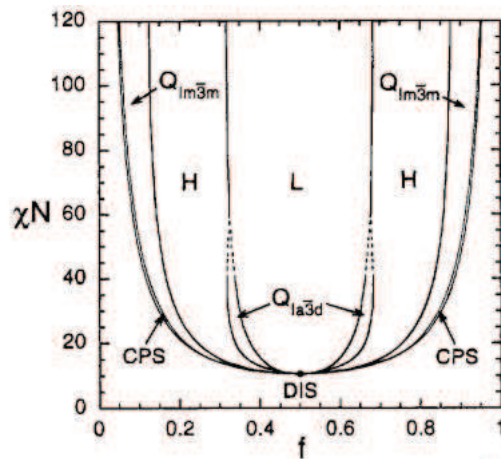


Figure 2- Diagramme de séparation de phase pour les copolymères diblocs ⁸

Pour un système donné, le degré de ségrégation des chaînes dépend du degré (ou paramètre) d'incompatibilité donné par le produit $\chi_{AB}N$ qui définit le pouvoir de ségrégation (Figure 2). ^{1, 8} Lorsque $\chi_{AB}N < 10$, le terme entropique et donc le désordre domine, donnant lieu à un système homogène, désordonné et de composition uniforme. Lorsque $\chi N \sim 10$, c'est la transition ordre-désordre (ODT, *order-disorder transition*), le système commence à adopter une structure périodique mais les chaînes sont peu perturbées. Pour une valeur de $\chi_{AB}N \geq 10$, c'est le régime de forte ségrégation ou les interfaces sont fortement marquées et les morphologies clairement identifiées. L'incompatibilité entre les blocs est telle qu'on assiste à une microséparation de phases : le système s'organise en nanodomaines dont la morphologie va dépendre de la fraction volumique f du bloc minoritaire (Figure 3). ⁹⁻¹⁰ Pour des copolymères constitués de blocs non miscibles de longueur identique, la morphologie qu'adopte le système est celle d'une structure lamellaire régulière (L), correspondant à une succession de couches des deux types de polymères. Lorsque le copolymère est formé de blocs de longueurs très différentes, la structure lamellaire devient thermodynamiquement instable car elle impliquerait un étirement excessif du bloc le plus court.

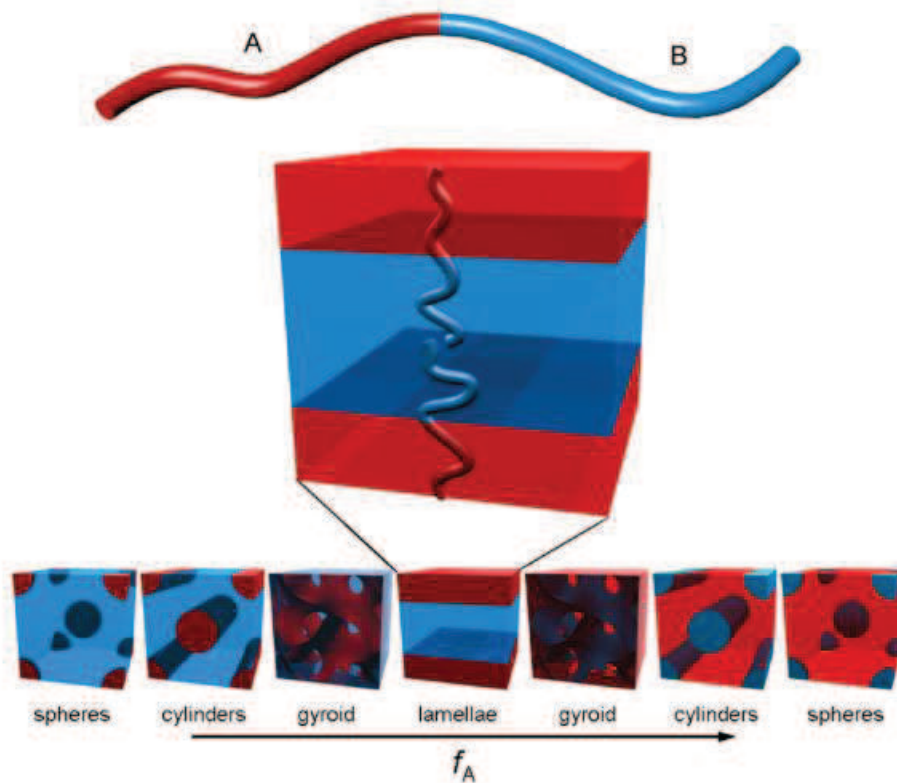


Figure 3- Les différentes morphologies d'un système de copolymère diblocs ségrégés en masse en fonction de la fraction volumique de chaque bloc. ¹⁰

Dans ce cas, les interfaces sont contraintes de se courber, de manière à compenser le déséquilibre entre les deux blocs. Les deux blocs s'organisent alors en domaines cylindriques (C) puis sphériques (S) dans lesquels se retrouve le bloc le plus court. De plus, ces structures cylindriques ou sphériques tendent à s'organiser. Ainsi, lorsque la fraction volumique de l'un des deux blocs est inférieure à 12 %, les sphères du bloc minoritaire se structurent suivant un réseau cubique centré. Pour une composition comprise entre 12 et 35 %, les blocs minoritaires prennent la forme de domaines cylindriques organisés dans un réseau hexagonal. Pour $f \approx 0,34$, une phase bicontinue gyroïde (G) est attendue et même, dans certains cas, une phase lamellaire perforée (Figure 2). Il est remarquable de constater que le passage d'une structure lamellaire à une organisation cylindrique, puis sphérique, correspond à l'établissement d'un ordre toujours croissant : d'abord unidimensionnel, puis bidimensionnel avec les cylindres et, enfin, tridimensionnel avec les sphères. La taille et la périodicité des nano domaines sont fonctions du degré de polymérisation des phases (N) et du volume des monomères considérés. Le passage d'une morphologie à une autre est caractéristique d'une transition ordre-ordre (OOT, *order-order transition*).

Pour résumer, il est possible d'évoluer sur ce diagramme (Figure 2) afin de passer d'un état ordonné à un état désordonné (ODT) ou d'une morphologie à une autre (OOT) en jouant sur :

➤ Le paramètre de Flory Huggins : $\chi = \frac{a}{T} + b$ Eq. 2

ou a et b sont des constantes expérimentales pour un couple de monomères A et B défini. Le paramètre χ peut donc être modulé par un changement de la nature chimique des blocs ou de la température

➤ Le degré de polymérisation N des chaînes

➤ La fraction volumique f de chacun des blocs

Cependant, ce premier diagramme de phase des copolymères à blocs établi par Matsen *et al.*^{8, 11-12} (Figure 2) ne rend pas compte d'un paramètre important qui caractérise les chaînes de polymère : la dispersité ($PDI = M_w/M_n$).^{8, 11-12} En effet, chaque polymère synthétique présente une certaine distribution des masses molaires. Cette distribution a un impact direct sur le diagramme de phase des copolymères à blocs et a été étudiée théoriquement dans plusieurs travaux.¹³⁻¹⁷

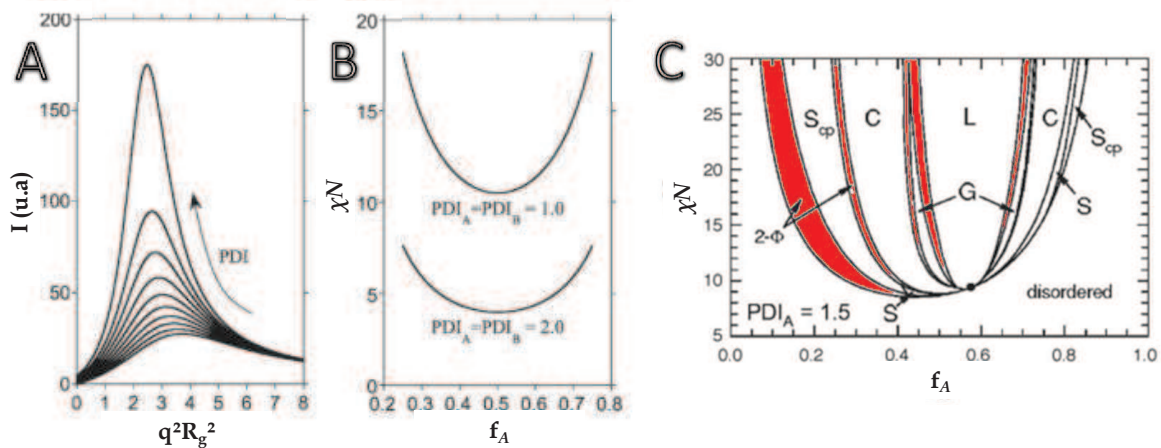


Figure 4- Prédiction de l'évolution du spectre de diffusion d'un copolymère diblocs dont la dispersité de chaque bloc augmente de 1,01 à 1,20 et à régime de ségrégation fixe (A)¹⁵ ; Evolution de la spinodale pour la transition ordre désordre pour deux différentes dispersités (B) ; Diagramme de phase modifié par augmentation de la dispersité du bloc A (en rouge sont représentés les domaines de coexistence) (C).¹⁷

Leibler *et al.* ainsi que Hong *et al.* ont été les premiers à étudier cet effet, montrant un décalage de la transition ordre-désordre lorsque la dispersité augmente.¹³⁻¹⁴ A partir de polymères à architectures variées (diblocs ou multiblocs), et de dispersité différente, Benoit *et al.* ont clairement identifié l'influence de cette dernière sur les spectres de diffusion.¹⁵ En 1990, Burger *et al.*, par utilisation d'une méthode d'approximation appelée RPA pour *Random Phase Approximation*, ont prédit, pour un copolymère diblocs, l'effet de la dispersité de chaque bloc sur le diagramme de phase.¹⁶ La Figure 4-A représente l'intensité diffusée en fonction du produit $q^2 R_g^2$, avec q le vecteur d'onde et R_g le rayon de giration de la chaîne de polymère. A régime de ségrégation fixé ($\chi_{AB}N = 8.6$ et $f = 0.5$), l'augmentation de la dispersité de 1.01 à 1.20, implique une augmentation de l'intensité diffusée mais également un déplacement du spectre vers les petits vecteurs d'onde q . Les auteurs ont montré de plus qu'une dispersité plus élevée de 1.0 à 2.0 déplace le minimum de la spinodale d'une valeur du produit $\chi_{AB}N = 10.5$ à 4 (Figure 4-B).¹⁶ La ségrégation des deux blocs est donc atteinte pour des degrés de polymérisation plus faibles lorsque la distribution des masses molaires augmente. En 2006 Cooke *et al.* ont établi le diagramme de phase d'un copolymère à blocs ayant des dispersités variables.¹⁸ Une augmentation de la dispersité du bloc A engendre un déplacement des frontières des spinodales vers les fractions f_A plus faibles. Matsen *et al.*, qui ont eux aussi étudié le diagramme de phase pour les copolymères à blocs polydisperses, ont conclu à un comportement similaire.¹⁹ De plus, dans cette dernière étude, le diagramme de phase fait apparaître pour la première fois des domaines de coexistence de phases pour des dispersités élevées (parties rouges Figure 4-C).

Cette partie, dédiée à l'étude de la ségrégation de phases pouvant avoir lieu pour les copolymères diblocs, nous a permis d'appréhender les phénomènes physiques impliqués dans la structuration des copolymères diblocs. Pour la suite de la compréhension de ces travaux de thèse, il sera important de garder à l'esprit deux choses importantes: (i) comme nous l'avons décrit, la séparation de phase des copolymères diblocs est un phénomène thermodynamique visant à diminuer l'énergie libre du système considéré. Il s'agit de ce fait, d'un phénomène qui nécessite dans bien des cas plusieurs heures pour atteindre l'équilibre. Pour cela, des traitements thermiques ou en vapeur de solvant (« annealing ») permettant le mouvement des chaînes de polymères dans la matrice sont généralement appliqués aux matériaux afin d'atteindre cet équilibre. (ii) La dispersité des masses molaires des blocs a une influence non négligeable sur la nanostructure et la nature de la morphologie. Une augmentation de cette dernière implique des changements dans le diagramme de phase des copolymères pouvant expliquer certaines déviations par rapport au diagramme théorique.

Dans les parties suivantes, traitant de la séparation de phase des copolymères diblocs synthétisés par PRC, les paramètres expérimentaux intrinsèques à cette ségrégation (χ_{AB} , N et f) seront déterminés et la nature des morphologies sera étudiée par diffusion de neutron et de rayon-X aux petits angles (DNPA et DXPA), ainsi que par imagerie par microscopie à force atomique (MFA) et électronique à transmission (MET).

B-III. Elaboration de films hiérarchiquement structurés et possédant une phase acrylate

L'élaboration de films hiérarchiquement structurés par l'intermédiaire du procédé de figure de souffle et de la séparation de phase fait indubitablement intervenir la synthèse de copolymère diblocs. Dans cette partie, les différentes méthodes de synthèse de polymères par polymérisation radicalaire contrôlée seront abordées d'une façon générale dans un premier temps (B-III.1). La synthèse des copolymères diblocs considérés dans ce chapitre sera ensuite traitée (B-III.2). De plus, dans le présent chapitre, des copolymères possédant une phase acrylate seront synthétisés. Les phases acrylates, de différentes natures, permettront d'étudier l'influence de la température de transition vitreuse de la phase acrylate sur l'élaboration des films nid d'abeille. L'élaboration, la caractérisation des matériaux structurés fera l'objet des parties qui suivent (B-III.3, 4 et 5) et quelques résultats préliminaires sur l'utilisation de ces matériaux pour des applications spécifiques d'adhésion seront donnés (B-III.6).

B-III.1 La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

B-III.1.1 Définition de la PRC (ou PRDR)

La polymérisation radicalaire présente de nombreux avantages par comparaison avec les méthodes de polymérisations ioniques par exemple. Sa facilité de mise en œuvre, sa tolérance aux groupements fonctionnels, aux solvants protiques et aux impuretés en font une technique largement utilisée de nos jours dans la recherche et dans l'industrie. Le mauvais contrôle des architectures des polymères dû aux réactions de terminaison et de transfert irréversibles a dirigé les recherches de ces vingt dernières années vers une polymérisation radicalaire dite « contrôlée » qui permet à ce jour la synthèse de polymères aux architectures bien définies et aux propriétés remarquables. ²⁰⁻²⁶

Historiquement, en 1956, Szwarc a tout d'abord introduit la polymérisation vivante comme une réaction de polymérisation pour laquelle aucune réaction de terminaison ou de transfert irréversible n'est à considérer.²⁷ Cependant, ces méthodes de polymérisations vivantes ne permettaient pas l'utilisation de certains monomères du fait de l'incompatibilité avec l'espèce active. Compte tenu de ces inconvénients, les recherches sur les procédés de polymérisation se sont orientées vers une polymérisation dite contrôlée et en particulier la polymérisation radicalaire contrôlée. Comme pour toute polymérisation en chaîne, quatre réactions élémentaires sont à considérer pour cette méthode: l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison. Une polymérisation radicalaire contrôlée quelle qu'elle soit repose sur l'équilibre entre une espèce active $P^\bullet$ et une espèce dormante $P-X$. Son principe est basé sur la diminution de la concentration instantanée en radicaux $[P^\bullet]$ par piégeage de manière réversible des chaînes en croissance. Cet équilibre a pour effet de réduire la probabilité de réactions de terminaison et de transfert irréversibles entre deux radicaux, permettant ainsi de préserver la réactivité des radicaux vers les monomères. D'un point de vue terminologique, le terme de Polymérisation Radicalaire par Désactivation Réversible (PRDR) a été récemment recommandé par le groupe IUPAC.

En polymérisation radicalaire classique, la durée de vie d'un radical est de l'ordre de 10^{-1} - 10^{-2} s, car les réactions de terminaisons sont très rapides du fait de la constante de vitesse de terminaison élevée ($k_t \sim 10^8 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$). La vitesse de terminaison est proportionnelle à la concentration en radicaux $[P^\bullet]$ telle que $V_t = k_t[P^\bullet]^2$. La vitesse de propagation est quant à elle du premier ordre par rapport à la concentration en radicaux, $V_p = k_p[P^\bullet]$. La vitesse de terminaison est donc réduite par rapport à celle de propagation par diminution de la concentration instantanée en radicaux.

Les techniques de PRC développées ces dernières années ont considérablement fait accroître la diversité d'architectures accessibles, la gamme de monomères « polymérisables », le type de fonctions chimiques compatibles ainsi que les réactions de modifications d'extrémité de chaîne (fonctionnalités) ou de surface (Figure 5). Par l'intermédiaire de cette technique, plusieurs profils de composition sont accessibles (homopolymère, copolymère à blocs, statistique, à gradient ou encore greffé...). Aussi, les architectures peuvent être plus ou moins complexes (linéaire, en étoile, en peigne, branché ou hyperbranché...). La PRC, couplée avec l'avènement de la chimie de couplage (ou *Click Chemistry*) permet l'accès à des architectures encore plus complexes.²⁵

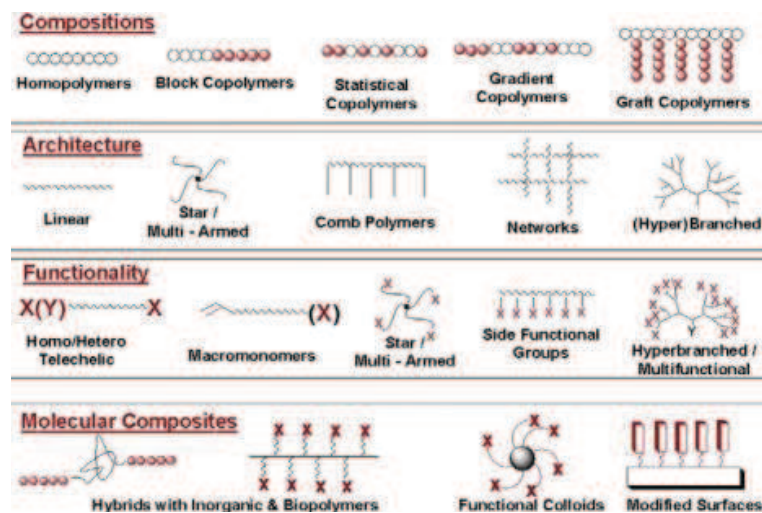


Figure 5- Différentes architectures et microstructures obtenues par PRC. ²²

Ces évolutions remarquables repoussent toujours plus loin la complexité des architectures macromoléculaires. Même si de nos jours, tous les monomères n'ont pas été impliqués dans la synthèse de ces architectures, les avancées considérables en synthèse de polymères à architecture et composition contrôlées qui ont été réalisées permettent d'envisager leur utilisation pour élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances toujours plus fascinantes.

Contrôlée ? Quelque soit la technique de PRC utilisée, l'étude de l'évolution de la conversion, de la masse molaire moyenne en nombre M_n et de la dispersité (M_w/M_n) au cours de la polymérisation permet de vérifier le caractère contrôlé de la polymérisation. Les critères de contrôle sont les suivants :

- Une linéarité du $\ln[M_0]/[M]$ en fonction du temps si la réaction de polymérisation est du premier ordre, montrant ainsi une concentration en centre actif constante. Si des terminaisons irréversibles ou un amorçage lent ont lieu, cette linéarité est affectée (Figure 6-A)

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p K_{eq} \frac{[PX]}{[X^\bullet]} t \quad \text{Eq. 3}$$

Avec $[M]_0$ = concentration initiale en monomère

$[M]$ = concentration en monomère à l'instant t

$[X^\bullet]$ = concentration en nitroxydes et $[PX]$ la concentration en alcoxyamine

- L'évolution du DP_n (ou plutôt de $M_n = DP_n \cdot M_{\text{mono}}$, avec M_{mono} la masse molaire du monomère) en fonction de la conversion est linéaire, montrant ainsi un nombre de chaînes en croissance constant. Un amorçage lent provoque l'évolution des M_n expérimentales au dessus de la droite théorique alors que des réactions de transfert engendrent une diminution progressive des masses molaires (Figure 6-B)
- La dispersité doit diminuer avec la conversion tel que :

$$\frac{M_w}{M_n} \rightarrow 1 + \frac{DP_n}{(DP_n + 1)^2} \sim 1 + \frac{1}{DP_n} \quad \text{Eq. 4}$$

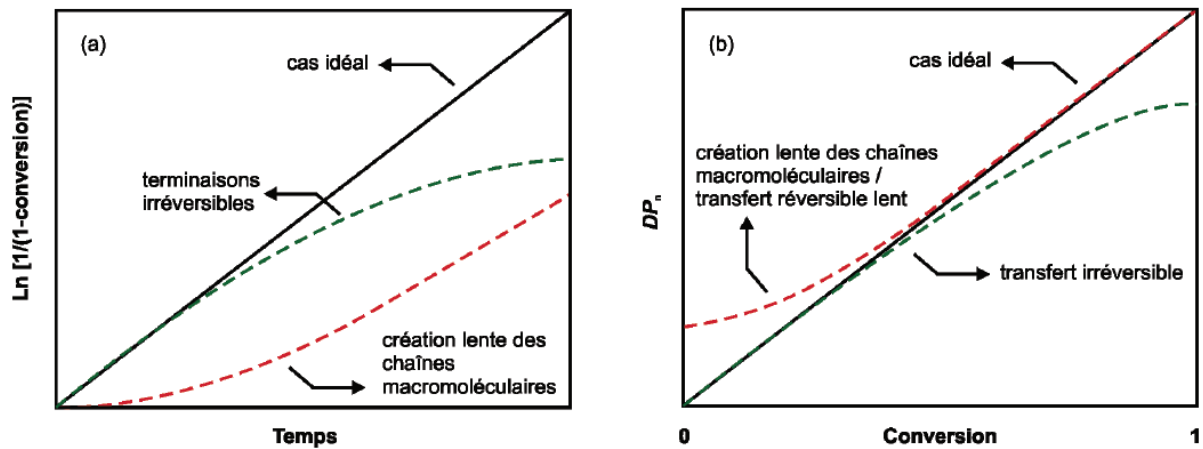


Figure 6- Représentations schématiques de l'influence des réactions de transfert, de terminaison et création lente des chaînes macromoléculaires sur la cinétique (a) et le degré de polymérisation moyen en nombre DP_n (b) lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée.

B-III.1.2 Les techniques de PRC (ou PRDR)

A ce jour, plusieurs techniques de PRC ont vu le jour. L'équilibre de ces dernières est établi soit par transfert réversible soit par terminaison réversible.

B-III.1.2.1 PRC Par transfert réversible

Le mécanisme de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible repose sur une réaction de transfert basée, la plupart du temps, sur un équilibre thermodynamiquement neutre où un radical passe directement d'une chaîne active à une chaîne dormante (Figure 7). Les chaînes en croissance sont donc désactivées par transfert dégénératif (*trad. Degenerative Transfer, DT*).²⁸

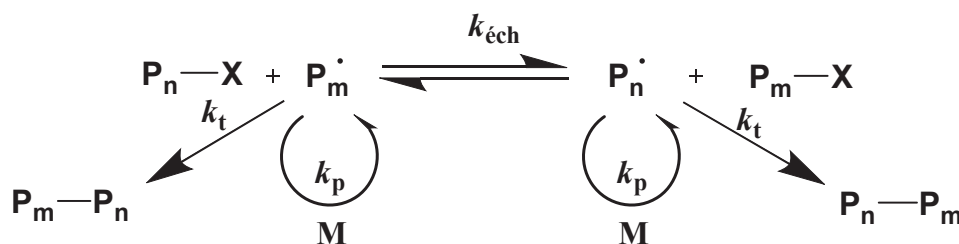


Figure 7- Mécanisme de PRC par transfert dégénératif

L'échange peut se faire par transfert d'atome d'iode, par transfert au cobalt ou à des groupements thiocarbonylthio. Ces procédés de PRC n'obéissent pas au mécanisme d'effet radical persistant mais à celui de l'état quasi-stationnaire. Parmi eux :

➤ Catalytic Chain transfer (transfert à l'iode, cobalt)

Dans le cas d'un transfert dégénératif par échange d'iode, un atome d'iode est échangé entre une chaîne dormante et une chaîne active. En 1995, Matyjaszewski applique ce procédé à la synthèse d'homopolymères et de copolymères de faibles masses molaires d'acrylates et de styrène.²⁹ Cependant, les agents de transfert utilisés, des iodoalkyles, ne sont pas stables du fait de la liaison (C-I) faible, entraînant une instabilité à la lumière et à la température. De plus, les méthacrylates ne peuvent pas être polymérisés par cette technique car cela demande l'utilisation d'agent de transfert plus actif. Plus tard, en 2005, Lacroix-Desmazes développe la polymérisation par transfert réversible d'iode (*trad. Reverse Iodine Transfer Polymerization RITP*) pour pallier les limitations au niveau de la stabilité des agents de transfert par échange d'iode.³⁰ Dans ce cas, l'agent de transfert est formé *in situ* par l'intermédiaire de I₂.

La polymérisation radicalaire contrôlée par le Cobalt a vu le jour au début des années 90 par l'intermédiaire de Wayland *et al.* ainsi que Harwood *et al.*³¹⁻³² A cette époque, seul le contrôle de la polymérisation des acryliques était possible. Dix ans plus tard, le premier exemple de polymérisation d'un monomère autre qu'acrylique fut reporté par Jérôme *et al.* Dans ce travail les auteurs démontrent le contrôle de la polymérisation de l'acétate de vinyle, qui est une avancée majeure en PRC étant donné la grande réactivité des radicaux propageant de ce monomère. Les développements de cette méthode sont encore en cours et une revue a récemment été publiée à ce sujet.³³

➤ Reversible Addition Fragmentation Transfert (RAFT)

La RAFT qui se caractérise par un mécanisme de transfert réversible par addition fragmentation, fait intervenir des agents de transfert RAFT possédant un groupe

thiocarbonylthio. Les dithioesters, les dithiocarbamates, les dithiocarbonates ou encore les trithiocarbonates se sont avérés efficaces en tant qu'agents de transfert pour contrôler la polymérisation d'une large famille de monomères vinyliques. Rizzardo *et al.* est le précurseur du développement de cette technique avec la synthèse de copolymère à blocs à partir d'un macroamorceur de poly(méthacrylate de méthyle).³⁴ En 1998, par introduction d'une double liaison $S=C(Z)SR$, plus réactive, ces même auteurs ont permis une avancée considérable pour la RAFT,³⁵ qui constitue de nos jours une méthode robuste pour la polymérisation de nombreux monomères dans des milieux tout aussi variés.³⁶⁻³⁷

Si le premier mécanisme, non utilisé dans cette thèse, ne fera pas l'objet d'une description approfondie, celui de transfert réversible par addition fragmentation sera largement étudié dans le chapitre D du fait de son utilisation pour la synthèse de copolymères à base d'unités galactose.

B-III.1.2.2 PRC Par terminaison réversible

B-III.1.2.2.1 Effet Radical Persistant

Les PRC par terminaison réversible font appel à une notion importante : l'effet radical persistant (*trad. Persistent Radical Effect, PRE*), permettant l'augmentation de la durée de vie des radicaux dans l'équilibre d'activation/désactivation. Ce phénomène, décrit par Fischer *et al.* engendre la diminution des radicaux alkyles $R^\bullet$ et l'augmentation de la concentration en contre radical $X^\bullet$ dans les premiers instants de la polymérisation (Figure 8).³⁸



Figure 8- Mécanisme général de la PRC par terminaison réversible

Si on considère par exemple la polymérisation par les nitroxydes (NMP), deux radicaux $R^\bullet$ et $Y^\bullet$ sont formés à des vitesses identiques et à partir d'une même alcoxyamine, la concentration en ces radicaux devraient être la même au cours du temps étant donné qu'ils se forment à la même vitesse (Figure 9). Cependant, une observation différente a été observée par Fisher *et al.* dans les premiers instants de la réaction (Figure 9).

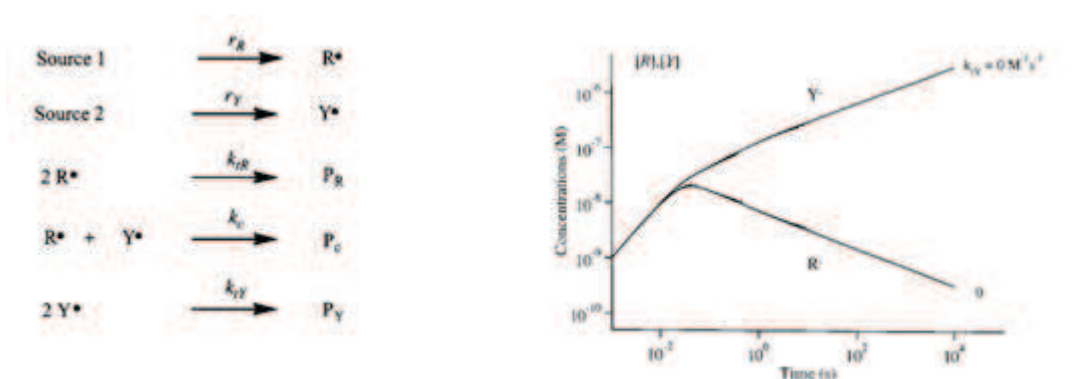


Figure 9- Schéma réactionnel général pour les radicaux transitoires $R^\bullet$ et persistants $Y^\bullet$ (gauche). Evolution théorique de leur concentration au cours du temps (échelle log-log). Les autres constantes de vitesses sont fixées telles que : $k_{tR} = k_c = 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.³⁸

Ceci provient du fait que le radical $R^\bullet$ (radical transitoire) peut se recombiner avec lui-même (k_{tR}) et aussi se terminer par réaction croisée avec le radical $Y^\bullet$ (k_c). Au contraire, le radical persistant $Y^\bullet$ ne peut disparaître que par réaction croisée ($k_{tY} = 0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Par conséquent, chaque terminaison entre radicaux $R^\bullet$ engendre une augmentation de la concentration en radicaux persistants. Cette augmentation continue avec le temps mais permet de favoriser les réactions croisées dans les premiers instants de la polymérisation. La concentration en radicaux nitroxydes $Y^\bullet$ évolue comme $[Y^\bullet] \sim t^{1/3}$ et celle en radicaux alkyles $R^\bullet$ comme $[R^\bullet] \sim t^{-1/3}$. Ce phénomène est appelé effet radical persistant.

Lors d'une PRC, le temps de vie du radical P° avant la terminaison irréversible est donnée par $\tau_1 = 1/(k_t[P^\circ])$. Aussi, le temps de vie d'un radical avant sa recombinaison τ_2 est donné par $\tau_2 = 1/(k_c[X^\circ])$. Etant donné que la constante de vitesse de recombinaison k_c est d'une grandeur équivalente à celle de terminaison k_t , une augmentation de la concentration en radicaux persistant permet de favoriser la recombinaison réversible plutôt que la terminaison irréversible ($\tau_2 < \tau_1$). Par conséquent, le nombre de cycles d'activation/désactivation avant une terminaison irréversible, donné par τ_1/τ_2 est augmenté. Ainsi, si le nombre de cycle est augmenté, le temps de vie du radical propageant est de ce fait lui aussi augmenté. Cet équilibre d'activation/désactivation permet d'étendre la durée de vie des radicaux jusqu'à plusieurs heures.

B-III.1.2.2.2 Polymérisation radicalaire contrôlée par les métaux de transition

Principalement deux méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible ont vu le jour. La première fait intervenir un complexe de métal de transition pour réaliser un transfert d'atome réversible. En ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) l'équilibre de terminaison réversible, fait intervenir un équilibre d'activation/désactivation entre les espèces actives radicalaires et les espèces dormantes (Figure 10).

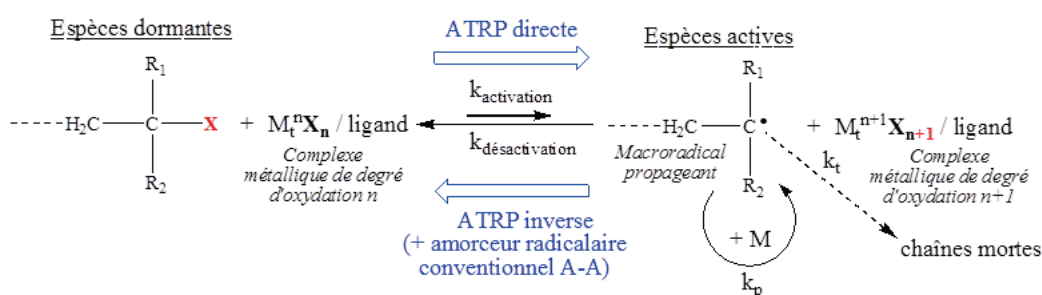


Figure 10- Schéma de l'équilibre de terminaison réversible en ATRP

Les premières études d'ATRP ont vu le jour en 1995 par l'intermédiaire de Matyjaszewski *et al.*³⁹ et Sawamoto *et al.*⁴⁰ qui ont utilisé respectivement le cuivre et le ruthénium comme métal de transition. Lorsqu'un halogénure d'alkyle est utilisé avec un complexe métallique, on parle d'ATRP directe. Les principaux métaux utilisés sont le cuivre^{39, 41-48}, le ruthénium^{40, 49-50}, cependant d'autres métaux ont été utilisés en ATRP comme le fer⁵¹⁻⁵⁷, le nickel⁵⁸⁻⁶⁰ et dans une moindre mesure le chrome⁶¹⁻⁶², le molybdène⁶³⁻⁶⁶, le rhodium⁶⁷⁻⁶⁸ et le palladium⁶⁹.

Si la réaction est amorcée par un amorceur radicalaire conventionnel en combinaison avec un complexe M^{n+1}/L , on parle d'ATRP inverse.⁷⁰⁻⁷¹ Cette dernière technique permet une sensibilité plus faible à l'oxygène de par l'utilisation initiale du métal à son degré d'oxydation supérieur, mais engendre l'utilisation d'une quantité importante de catalyseur. Pour remédier à cela, un système mixte a été mis au point SR&NI (*trad. Simultaneous Reverse and Normal Initiation*). Lors des premiers développements de cette technique, un amorceur classique permettant de réduire le Cu(II) introduit au départ est utilisé conjointement à un amorceur halogéné permettant une ATRP classique par l'intermédiaire du Cu(I). Néanmoins l'utilisation d'un amorceur radicalaire conventionnel engendre la formation simultanée de

chaînes par radicalaire classique et donc d'homopolymère lors de la synthèse d'un copolymère à bloc. Pour cela, des agents de réduction ont été utilisés par la suite en lieu et place d'amorceur classique pour la transformation du Cu(II) en Cu(I) : c'est l'A(R)GET ATRP (Activators (Re)Generated by Electron Transfer).⁷²⁻⁷⁴ L'ARGET fait appel à un agent réducteur capable de constamment réduire le Cu(II) en Cu(I), ce qui permet de limiter l'accumulation de Cu(II) et de régénérer le Cu(I) espèce activante. Cette stratégie permet de diminuer la quantité globale d'espèces métalliques (Figure 11).⁷⁴

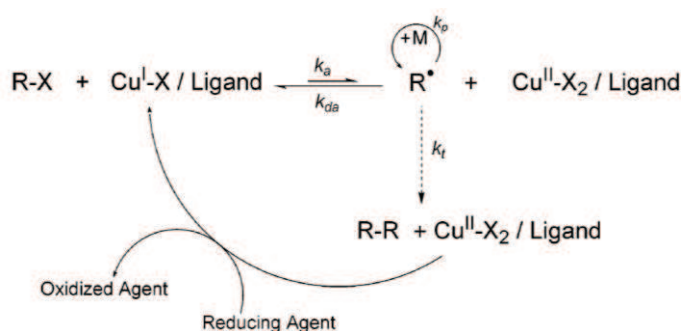


Figure 11- Mécanisme pour l'ARGET ATRP.⁷⁴

Plus récemment, une technique basée sur l'utilisation de métaux comme agent de réduction de l'espèce M^{n+1}/L a vu le jour. Cette technique, qui fait encore débat tant sur l'aspect mécanistique que sur sa terminologie qui peut trouver les appellations suivantes : SET-LRP (Single Electron Transfert-Living Radical Polymerization)⁷⁵⁻⁷⁶, SARA ATRP (Supplemental Activators and Reducing Agents)⁷⁷⁻⁷⁸. Dans les premiers travaux de Percec *et al.*, il est suggéré un transfert d'électron entre le Cu(0) et l'espèce halogénure d'alkyle pour former le Cu(I) et le Cu(II) *in situ*. Dans une revue récente, Matyjaszewski suggère l'utilisation du terme d'ARGET ATRP.²⁴ Cette technique fera l'objet d'une description plus détaillée dans le Chapitre C étant donné son utilisation pour la synthèse de copolymère diblocs au cours de ce travail de thèse.

B-III.1.2.2.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

La deuxième méthode principale de PRC par terminaison réversible repose sur un équilibre de dissociation thermique réversible d'une alcoxyamine (espèce dormante) conduisant à un radical carboné (espèce active) et un radical nitroxyde. Les nitroxydes sont des radicaux stables de type $NO^•$ *N,N* disubstitués. L'électron non apparié est délocalisé entre l'atome

d'oxygène et d'azote conduisant à deux formes mésomères stabilisant le nitroxyde. Ces radicaux ne peuvent ni amorcer la polymérisation, ni se recombinaison mais peuvent réagir avec un radical carboné pour former l'alcoxyamine correspondante (Figure 12). Solomon et Rizzardo ont montré que ces alcoxyamines ne sont pas stables au-delà d'une certaine température qui dépend de la constante de vitesse de dissociation de l'alcoxyamine (voir Tableau 1). Ils ont ainsi montré que la liaison C-ON des alcoxyamines formées est labile et permet la régénération du radical carboné et du nitroxyde. (Figure 4). La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes ou NMP (*Nitroxide Mediated radical Polymerization*) repose sur ces cycles d'activation/désactivation qui permettent de polymériser le monomère lors de la période d'activation.

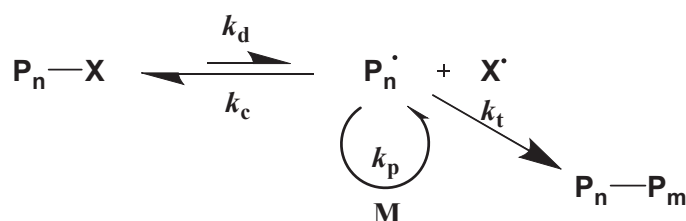


Figure 12- Mécanisme de polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes avec k_d la constante de dissociation, k_c la constante de recombinaison, k_p la constante de propagation et k_t la constante de terminaison.

Georges *et al.* ont été les premiers à mettre en œuvre ce type de polymérisation en 1993 à partir du radical stable nitroxyde TEMPO [3] et d'un amorçage thermique pour la polymérisation du styrène (Figure 13).⁷⁹ Cependant, ce dernier a vite trouvé ses limites dans la gamme de monomères accessibles (styréniques avec une température de polymérisation élevée (130°C) et des temps de polymérisation très longs (24 à 72h)) de par une faible constante de dissociation de l'alcoxyamine correspondante. Il a fallu attendre 1997 pour voir une avancée majeure en NMP avec l'arrivée de nouveaux nitroxydes développés par Tordo *et al.* ainsi que Hawker *et al.*⁸⁰⁻⁸¹ Ces nouveaux nitroxydes tels que le SG1^[4] et le TIPNO^[5] (Figure 13) permettent la polymérisation d'une autre famille de monomères comme les acrylates. Initialement les systèmes étaient bicomposants, c'est-à-dire que les radicaux étaient produits par un amorceur radicalaire classique (diazotique persulfate) et l'équilibre établi par le nitroxyde.⁸² En 2001, la MONAMS (Figure 13) a été un des premiers systèmes mono

[3] 2, 2, 6, 6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy

[4] N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-N-oxyl

[5] 2, 2, 5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide

composant à voir le jour.⁸³ Le blocbuilder® développé plus tard fait aussi partie de cette famille d'alcoxyamines à base de SG1 (Figure 13).⁸⁴

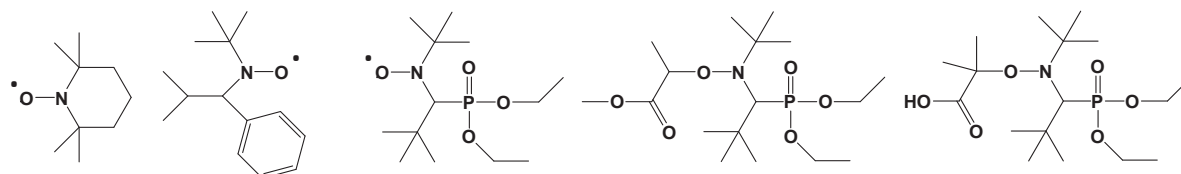


Figure 13- de la gauche vers la droite : Structure chimique du TEMPO, du TIPNO, du SG1, de la MONAMS et du BlocBuilder®.

Le choix de l'alcoxyamine permettant l'amorçage et le contrôle de la polymérisation influence les conditions de contrôle. Une caractéristique importante des alcoxyamines est leur capacité à se dissocier. Dans le Tableau 1 sont recensées les constantes de vitesse de dissociation (k_d) et les temps de $\frac{1}{2}$ vie ($t_{1/2} = \ln 2 / k_d$) des deux alcoxyamines que sont la MONAMS et le Blocbuilder®.⁸⁵⁻⁸⁶

Tableau 1: constantes de vitesse de dissociation de la MONAMS et du BlocBuilder®

	k_d (s^{-1}) à 120°C	$t_{1/2}$ (min) à 120°C
MONAMS	$1,01.10^{-3}$	11
Blocbuilder®	0,34	$3,4.10^{-2}$

D'après ces données cinétiques, on peut voir que le BlocBuilder® possède une constante de vitesse de dissociation beaucoup plus élevée que la MONAMS. De ce fait une quantité importante de radicaux est générée dès les premiers instants de la polymérisation et par conséquent l'effet radical persistant se met en place plus rapidement et génère un excès de SG1. Avec le BlocBuilder®, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter une certaine quantité de SG1 libre dans le mélange pour améliorer le contrôle, contrairement à l'utilisation de la MONAMS^{85, 87}. Les temps de demi-vie de chaque alcoxyamine à 120°C illustrent bien la dissociation rapide du BlocBuilder® par rapport à la MONAMS, due à une meilleure stabilisation du radical tertiaire généré par ce dernier. Le BlocBuilder® présente donc des caractéristiques intéressantes pour la synthèse de copolymères par NMP. Cette alcoxyamine a donc été retenue pour la synthèse des copolymères diblocs dans cette étude.

Compte tenu de la diversité des copolymères à blocs synthétisés lors de ces travaux de thèse, nous avons été amenés à utiliser plusieurs méthodes de PRC. Chaque technique sera alors abordée plus en détail dans les parties correspondantes.

B-III.2 Synthèse de copolymère diblocs à base acrylate par NMP

B-III.2.1 Précisions sur la synthèse de copolymères à blocs poly(acrylate)-*b*-polystyrène.

La synthèse de copolymères diblocs à base polystyrène et polyacrylate a fait l'objet de plusieurs études au début des années 2000.⁸⁸⁻⁸⁹ En effet la question principale dans la synthèse de ces copolymères fut l'ordre dans lequel il fallait synthétiser les blocs. Pour illustrer ceci, nous allons prendre l'exemple de la synthèse de copolymère diblocs à base de poly(acrylate de *n*-butyle)-*b*-polystyrène (P*n*BA-*b*-PS) développée par Gnanou *et al.*⁹⁰⁻⁹¹ Dans cette étude, les auteurs ont synthétisé ces copolymères selon deux voies différentes : à partir d'un macro amorceur de PS ou de P*n*BA. La conclusion de ce travail fut que, en utilisant la MONAMS comme amorceur, l'*An*Bu devait être polymérisé en premier pour former le macroamorceur. Le Tableau 2 recense les constantes de vitesse de propagation k_p et les constantes d'équilibre K_{eq} pour la polymérisation de chaque monomère ($K_{eq} = k_d/k_c$).

Tableau 2 : Constante de vitesse de polymérisation (k_p) et constante d'équilibre (K_{eq}) à 120°C (a) ou 115°C (b) de la polymérisation des différents monomères.⁹²⁻⁹⁴

	k_p (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	K_{eq} (mol.L ⁻¹)
Styrène (S)	2,0.10 ³ (b)	6,0.10 ⁻⁹ (b)
Acrylate de <i>n</i> -butyle (<i>An</i> Bu)	8,4.10 ⁴ (a)	1,7.10 ⁻¹⁰ (a)
Acrylate de <i>tert</i> -butyle (<i>At</i> Bu)	5,5.10 ⁴ (b)	4,6.10 ⁻¹¹ (b)
Acrylate d' <i>isoborn</i> yle (<i>Ai</i> Bo)	10 ⁷ (b)	-

L'explication sur l'enchaînement optimum de la synthèse des deux blocs pour l'élaboration de copolymère diblocs est donc la suivante : la constante d'équilibre K_{eq} de la polymérisation du styrène par NMP étant plus élevée que celle de la polymérisation du *An*Bu, l'équilibre est déplacé vers la droite et une plus grande proportion initiale de radicaux $P^\bullet$ est donc formée. Par conséquent une plus grande proportion de chaînes mortes est produite (environ 10%).⁸⁹ Par contre, l'avantage de ceci est que l'effet radical persistant (B-III.1.2.2.1 Effet Radical Persistant) se met en place rapidement et l'excès de nitroxyde produit permet le contrôle de la polymérisation. Pour la polymérisation de l'*An*Bu, la constante d'équilibre étant plus

faible, le taux de chaînes mortes sera aussi plus faible (car $[P^\bullet]$ plus faible). En revanche, le taux de SG1 produit par effet PRE sera en conséquence plus faible et il faudra ajouter dans certains cas du SG1 libre pour réguler la polymérisation.^{85, 87} Une hypothèse similaire peut être faite dans le cas de l'acrylate de *tert*-butyle étant donné que ce monomère présente une constante d'équilibre encore plus faible que l'*AnBu*. A ce jour, aucune donnée n'est disponible pour l'acrylate d'isobornyle.

Un autre concept important est la vitesse d'addition croisée (B sur A) notée V_{CA} ainsi que la vitesse de propagation du second bloc à partir du macro-amorceur V_P . Pour cela il est important de connaître le schéma réactionnel ci-dessous

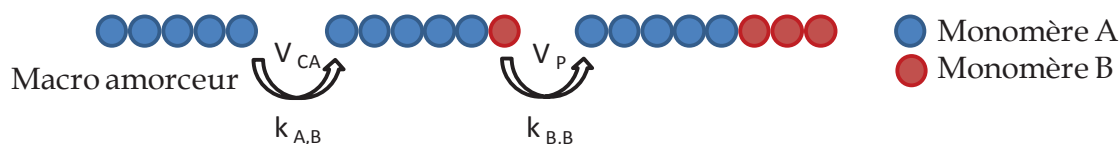


Figure 14: représentation des vitesses d'addition croisée V_{ca} et de propagation V_p et des constantes associées $k_{A,B}$ et $k_{B,B}$

Gnanou et *al.* ont étudié théoriquement l'évolution de ces vitesses dans le cas de la copolymérisation du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle.⁹⁰ La conclusion fut la suivante : avec un macro-amorceur à base d'acrylate (c'est-à-dire lorsque l'acrylate est polymérisé en premier), V_P devient supérieure à V_{CA} lorsque qu'il reste environ 4% du macro-amorceur. La propagation du second monomère est donc favorisée tardivement dans la réaction entraînant une consommation complète du premier bloc. A contrario, lorsque le macro-amorceur est à base de styrène, la vitesse de propagation de l'*AnBu* devient supérieure à celle d'addition croisée lorsqu'il reste environ 50% de macro-amorceur PS. Par conséquent, il y aura un nombre important de macro-amorceur résiduel dans le mélange car l'addition de monomère d'*AnBu* est favorisée lorsqu'il reste encore une grande quantité du bloc amorceur.

Les deux phénomènes ont bien évidemment une grande conséquence sur la formation de copolymère diblocs puisque la présence d'homopolymère peut être néfaste pour la nano structuration envisagée dans la suite de ce travail. De cette étude, il ressort qu'il est plus judicieux de polymériser l'*AnBu* en premier car cela n'entraîne que 1 à 2% de chaînes mortes et peu de macro-amorceur résiduel.⁹⁵ Les constantes de vitesse des autres monomères indiquent qu'un comportement similaire pourrait être observé et de ce fait, chaque synthèse de copolymère diblocs se fera par la polymérisation du monomère acrylate puis par réamorçage du bloc acrylate par du styrène.

B-III.2.2 Synthèse de copolymères diblocs poly(acrylate)-*b*-polystyrène

Lors de ces travaux de thèse, plusieurs copolymères diblocs à base d'acrylate et de styrène ont été synthétisés dans le but de comparer soit l'influence de la température de transition vitreuse sur la formation des films nid d'abeille (structures 1 à 3, Figure 15, Tableau 4, Tableau 6 et Tableau 9), soit l'influence du paramètre de Flory-Huggins χ sur l'élaboration de film hiérarchiquement structuré (structure 1 et 2, Figure 15, Tableau 4, Tableau 6 et Tableau 9).

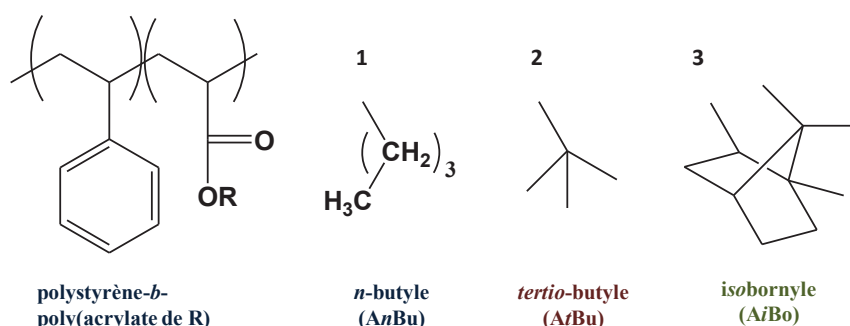


Figure 15- Structure chimique des différents copolymères diblocs synthétisés. R = 1 pour PAnBu-*b*-PS, 2 pour PAtBu-*b*-PS et 3 pour PAiBo-*b*-PS

La synthèse de copolymère diblocs à base de l'acrylate de *n*-butyle et de styrène par NMP a fait l'objet de plusieurs études.^{83, 89, 96} En parallèle, la synthèse de copolymère PS-*b*-PAtBu⁹⁷ ou d'homopolymère de PAtBu⁹⁸⁻¹⁰⁰ a également été explorée par plusieurs équipes. En conséquence, la synthèse de copolymères diblocs de type PS-*b*-PAnBu ou PS-*b*-PAtBu ne fera pas l'objet dans le cadre de ce chapitre d'une étude approfondie, au contraire de la synthèse de copolymères diblocs à base de styrène et d'acrylate d'isobornyle. En effet, la polymérisation de ce monomère par NMP n'a fait l'objet que d'une seule étude en utilisant l'hydroxy-TEMPO comme amorceur¹⁰¹ et sera donc traitée en détail dans la sous partie « B-III.2.2.3 Synthèse et caractérisation des copolymères de PAiBo-*b*-PS ».

B-III.2.2.1 Synthèse et caractérisation des copolymères de PAnBu-*b*-PS

La synthèse d'une série de trois copolymères ayant des compositions et des masses molaires différentes a été réalisée. Les conditions expérimentales pour la synthèse par NMP de chacun des blocs constituant les copolymères sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 3- Conditions expérimentales pour la synthèse des copolymères de PAnBu-*b*-PS par NMP en masse à 115°C en utilisant le BlocBuilder® comme amorceur.

Ref	Synthèse du premier bloc polyacrylate					Synthèse du copolymère diblocs			
	[AnBu] ₀	[I] ₀ ^a	[SG1] ₀	Temps	Conv	[S] ₀	[I] ₀ ^b	Temps	Conv
	<i>mol L⁻¹</i>	<i>mol.L⁻¹</i>	<i>/[I]₀</i>	<i>h</i>	<i>%</i>	<i>mol L⁻¹</i>	<i>mol L⁻¹</i>	<i>H</i>	<i>%</i>
P1	7.0	7.2 × 10 ⁻³	0.05	4	60	8.7	8.7 × 10 ⁻³	6	60
P2	7.0	7.2 × 10 ⁻³	0.05	4	60	8.7	8.7 × 10 ⁻³	9	74
P2b	7.0	2.3 × 10 ⁻²	0.05	2	37	8.7	8.7 × 10 ⁻³	6.5	70

^a [I]₀ = [BlocBuilder®]₀ pour la synthèse du premier bloc. ^b [I]₀ = [PAnBu]₀ pour la synthèse des copolymères diblocs.

Les caractéristiques de chaque copolymère sont rassemblées dans le Tableau 4. Afin d'étudier l'influence du pourcentage de la phase élastomérique de PnBA (T_g ~ -50°C) sur la formation des films nid d'abeille, des copolymères avec des fractions massiques de 60 à 25% en PAnBu ont été synthétisés.

Tableau 4- Données physico-chimiques des copolymères de PAnBu-*b*-PS synthétisés par NMP.

Ref	M _{n, théo} ^a (g/mol)	M _n ^b (g/mol)	M _w /M _n	Wt % nBA:S ^b	T _g 1 ^c (°C)	T _g 2 ^c (°C)	N ^d	χ _N à 25°C
P1	126 500	89 350	1,37	62 : 38	-52	102	740	33
P2	141 400	110 470	1,38	52 : 48	-47	106	940	42
P2b	88600	84 000	1,32	24 : 76	-52	104	635	25

^a M_{n, théo} = M_{Alcox.} + ([M]₀/[A]₀)*conv*M_M. ^b Masse molaire moyenne en nombre déterminée à partir d'une calibration PS par CES dans le THF. ^c Pourcentage massique déterminé par RMN ¹H du copolymère précipité. ^d Températures de transition vitreuse mesurées par DSC (voir Chapitre E, p213). ^e Le degré de polymérisation a été évalué à partir de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (M_{n exp}).

Nous pouvons remarquer que les masses molaires théoriques sont toujours supérieures aux masses molaires expérimentales. Ceci pourrait s'expliquer par la différence de volume hydrodynamique entre les monomères acrylates et le styrène qui sert de base pour la calibration. Cependant, les paramètres de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) du PS et du PAnBu sont proches [6], validant ainsi l'utilisation d'une calibration PS pour une

[6] Dans le THF à 30°C : K_{PS} = 11.4 10⁻⁵ dL.g⁻¹, R_{PS} = 0.715 (102. Hutchinson, R. A.; Paquet, D. A.; McMinn, J. H.; Fuller, R. E., Measurement of free-radical propagation rate coefficients for ethyl, butyl, and isobutyl methacrylates by pulsed-laser polymerization. *Macromolecules* **1995**, 28, (11), 4023-4028.) et K_{PAnBu} = 12.2 10⁻⁵ dL.g⁻¹, R_{PAnBu} = 0.700 (103. Lyons, R. A.; Hutovic, J.; Piton, M. C.; Christie, D. I.; Clay, P. A.; Manders, B. G.; Kable, S. H.; Gilbert, R. G., Pulsed-Laser Polymerization Measurements of the Propagation Rate Coefficient for Butyl Acrylate. *Macromolecules* **1996**, 29, (6), 1918-1927.

détermination correcte des masses molaires. Une deuxième raison pouvant expliquer cette différence sont les réactions de transfert au PAnBu pouvant avoir lieu lorsque des masses molaires élevées sont visées. Notons que la différence est plus importante pour les copolymères P1 et P2 (degrés de polymérisation théoriques des blocs de PAnBu, $DP_n(\text{AnBu}) \sim 600$) que pour le copolymère P2b ($DP_n(\text{AnBu}) \sim 110$). Gaborieau *et al.* ont observé ce phénomène de transfert conduisant à des branchements pour des PAnBu synthétisés par NMP et de masse molaire élevée.¹⁰⁴ Il a été montré que ces réactions de transfert sont moins importantes en PRC qu'en polymérisation radicalaire conventionnelle.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Les différentes fractions massiques permettront également de comparer, à produit χN supérieur à 10 et relativement constant (25 à 40) les différentes morphologies obtenues. Le paramètre χ entre le PAnBu et le PS, $\chi_{\text{PAnBu/PS}}$ a pu être évalué par les données disponibles dans la littérature. En effet, le paramètre χ peut être estimé par la relation suivante :

$$\chi_{AB} = \frac{v}{RT} \times (\delta_A - \delta_B)^2 \quad \text{Eq. 5}$$

avec v le volume de monomère moyen ($v = (v_A v_B)^{1/2}$) et δ le paramètre de solubilité. Ce paramètre de solubilité comprend trois contributions : δ_d , la contribution des forces dispersives, δ_p l'interaction dipôle/dipôle et δ_h l'interaction des liaisons hydrogènes.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Eq. 6}$$

Ruzette *et al.* ont déterminé ces paramètres pour l'acrylate de *n*-butyle et le styrène : $\delta(\text{PS}) = 18,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$, $\delta(\text{PAnBu}) = 17,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ pour $v(\text{PS}) = 98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $v(\text{PAnBu}) = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ En utilisant l'équation 5, nous pouvons déduire la valeur de χ en fonction de la température : $\chi_{\text{PAnBu/PS}} = 11,9/T$. Pour la détermination du produit χN reportée dans le Tableau 4, une température de 25°C a été choisie, car elle correspondra à la température d'élaboration des films nid d'abeille. A cette température, le paramètre χ estimé à partir de l'équation 5 est égal à 0,04.

B-III.2.2.2 Synthèse et caractérisation des copolymères de PAtBu-b-PS

Tout comme pour la série des PAnBu-*b*-PS, plusieurs copolymères diblocs à base d'acrylate de *tertio*-butyle ont été synthétisés. Les conditions expérimentales pour la synthèse par NMP de ces copolymères sont rassemblées dans le Tableau 5.

Tableau 5- Conditions expérimentales pour la synthèse des copolymères de PA t Bu- b -PS par NMP en masse à 115°C en utilisant le blocbuilder® comme amorceur.

Synthèse du premier bloc polyacrylate						Synthèse du copolymère diblocs			
Ref	[AtBu] ₀ <i>mol L⁻¹</i>	[I] ₀ ^a <i>mol.L⁻¹</i>	[SG1] ₀ /[I] ₀	Temps <i>h</i>	Conv %	[S] ₀ <i>mol L⁻¹</i>	[I] ₀ ^b <i>mol L⁻¹</i>	Temps <i>H</i>	Conv %
P3	6.8	7.1 × 10 ⁻³	0.07	5	40	8.7	8.9 × 10 ⁻³	9	30
P4	6.8	1.4 × 10 ⁻²	0.04	5	20	8.7	5.7 × 10 ⁻³	4	35

^a [I]₀ = [BlocBuilder®]₀ pour la synthèse du premier bloc. ^b [I]₀ = [PA t Bu]₀ pour la synthèse des copolymères diblocs.

Les caractéristiques macromoléculaires des copolymères sont rassemblées dans le Tableau 6. Les fractions massiques en acrylate ont été fixées respectivement à 65 et 40% pour le copolymère P3 et P4. Remarquons dans ce cas (et contrairement aux copolymères à base d'AnBu) que les masses molaires théoriques sont relativement proches des masses molaires expérimentales malgré l'utilisation d'une calibration PS pour leur détermination. Ceci illustre un degré de branchement plus faible pour le PA t Bu que pour le PAnBu. Ce phénomène a été observé par Sato *et al.* puisque aucune réaction de transfert n'avait été détectée par RMN ¹³C pour la polymérisation radicalaire de l'AtBu, même à 80% de conversion.¹¹⁰

Tableau 6- Données physico-chimiques des copolymères de PA t Bu- b -PS synthétisés par NMP.

Ref.	M _{n,théo} (g/mol)	M _n ^a (g/mol)	M _w /M _n	Wt % AtBu:S ^b	T _g , 1 ^c (°C)	T _g , 2 ^c (°C)	N ^d	χ _N à 25°C
P3	79 000	81 470	1,40	65 : 35	45	103	690	90
P4	74 000	68 800	1,35	40 : 60	45	101	630	81

^a Masse molaire moyenne en nombre déterminée à partir d'une calibration PS par CES dans le THF. ^b Pourcentage massique déterminé par RMN ¹H du copolymère précipité. ^c Température de transition vitreuse mesurée par DSC (voir détails chapitre E, p214). ^d Le degré de polymérisation a été évalué à partir de la masse molaire moyenne en montre expérimentale (M_{n exp}).

Notons que des degrés de polymérisation relativement voisins ont été choisis entre les copolymères P1 à P4 afin de comparer l'influence de la valeur de χ sur la séparation de phase dans les films nid d'abeille. Dans ce cas également, la valeur du paramètre χ_{PA t Bu/PS} a été évaluée par l'équation 5, sachant que δ(PS) = 18,2 (MPa)^{1/2}, δ(PA t Bu) = 16,4 (MPa)^{1/2}, v(PS) = 98 cm³.mol⁻¹, v(PA t Bu) = 100 cm³.mol⁻¹.^{109, 111} La relation directe entre χ et la température est alors : χ_{PA t Bu/PS} = 38,6/T. L'incompatibilité entre les blocs de PA t Bu et de PS est donc plus forte qu'entre le PAnBu et le PS d'un facteur 3.

B-III.2.2.3 Synthèse et caractérisation des copolymères de PAiBo-b-PS

Dans l'état actuel des recherches sur la synthèse de polymères par PRC, peu de publications traitent de la polymérisation de l'acrylate d'isobornyle (AiBo) par NMP. Ce monomère est souvent comparé au PS ou au poly(méthacrylate de méthyle) (PMAM) du fait d'une température de transition vitreuse voisine (94°C pour l'AiBo contre 100°C pour le PS et 105°C et le PMAM). L'hydrophobicité de ce polymère en fait également son attrait. Des études antérieures sur la (co)polymérisation de ce monomère par RAFT,¹¹² ATRP,¹¹²⁻¹²⁷ photo polymérisation¹²⁸⁻¹³⁰ ou par polymérisation radicalaire conventionnelle par thermique¹³¹ ont été recensées. En 2004, Appelt *et al.* ont étudié la copolymérisation de ce monomère avec du styrène par NMP en utilisant le TEMPO-OH.¹⁰¹ Ce seul travail sur la polymérisation en voie nitroxyde a montré une diminution constante de la vitesse de copolymérisation si la concentration en AiBo augmentait. De plus, aucune copolymérisation n'a été réalisée pour des fractions molaires supérieures à 50%.

Compte tenu de notre intérêt pour ce polymère qui possède donc une T_g plus élevée que le PA*n*Bu et le PA*t*Bu, ce qui nous permettra d'évaluer l'impact de cette T_g sur la formation des films nid d'abeille, et compte tenu de l'absence de publication sur sa synthèse par le BlocBuilder®, nous avons procédé à une étude plus approfondie de la polymérisation des copolymères à blocs de PiBoA-*b*-PS par NMP. Après validation du protocole de synthèse de ces copolymères une nouvelle série de synthèses a été effectuées pour obtenir des copolymères diblocs de plus forte masse molaire qui seront utilisés pour l'élaboration des films nid d'abeille.

Les conditions expérimentales relatives au développement de la synthèse des copolymères sont recensées dans le Tableau 7.

Tableau 7- Conditions expérimentales et résultats des synthèses des copolymères de PAiBo-*b*-PS réalisées à 115°C partir du BlocBuilder®.

Expt	Poly- mère	[iBoA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[S] ₀ (mol.L ⁻¹)	[I] ₀ (mol.L ⁻¹)	[SG1] ₀ /[I] ₀ (%)	Temps (min)	Conv (%)	M _{n,théo} (g.mol ⁻¹)	M _n CES, PS Calib. (a) (g.mol ⁻¹)	M _w / M _n	M _n CES, MALLS [dn/dc] (b) (g.mol ⁻¹)
1	PAiBo	4,75	-	9,5 10 ⁻²	8,4	210	53	5940	3980	1,30	5600 [0.100]
2	PAiBo- <i>b</i> -PS	-	8,74	1,5 10 ⁻² (c)	-	195	40	29900	33180	1,26	32 690 [0.177]
3	PAiBo	4,75	-	9,5 10 ⁻³	4,5	270	53	61190	31060	1,57	57650 [0.104]
4	PAiBo	4,75	-	9,6 10 ⁻³	8,5	360	58	59880	27630	1,45	55970 [0.104]
5	PAiBo- <i>b</i> -PS	-	8,74	5,5 10 ⁻³ (d)	-	660	53	147350	95200	1,36	132 740 [0.157]

^a Masse molaire moyenne en nombre déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF. ^b M_n déterminée par CES avec détection MALLS. ^c Macroamorceur de l'expt 1. ^d Macroamorceur de l'expt 4.

Un premier polymère de PAiBo (Expt 1, Tableau 7) de faible M_n, nous a permis de caractériser l'extrémité de chaîne du premier bloc de PAiBo afin de définir le caractère vivant des chaînes. Pour cela, l'homopolymère de PAiBo, précipité dans le méthanol a été analysé par RMN du phosphore (³¹P) en présence d'un étalon interne en quantité bien définie, la diéthyle phosphite (Figure 16). Ainsi, par l'intermédiaire de l'intégration du signal attribué au phosphore de l'alcoxyamine utilisée comme amorceur à 24.2 ppm (I_A) et celui du phosphore de l'étalon interne à 5,1 et 9,3 ppm (I_B), nous avons pu déterminer par la relation ci dessous que 82% des chaînes de PiBoA étaient fonctionnalisées par le SG1.

$$X (\%) = \frac{I_A}{I_B} * \frac{n_{\text{étalon}}}{n_{\text{Polymère}}} \quad \text{Eq. 7}$$

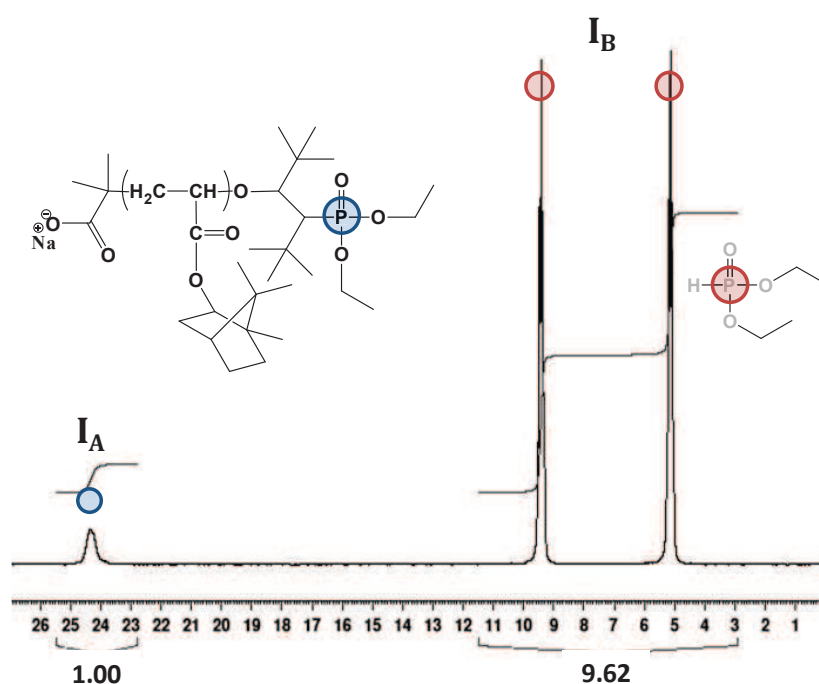


Figure 16- Spectre RMN du phosphore (^{31}P) de l'homopolymère PiBoA de l'expérience 1 avec $n_{\text{Polymère}} = 1,93 \cdot 10^{-5}$ mol et $n_{\text{diéthyle phosphite}} = 1,53 \cdot 10^{-4}$ mol dans CDCl_3 .

Un deuxième copolymère a été synthétisé (Expt 5, Tableau 7) à partir d'un premier bloc de PAiBo (Expt 4, Tableau 7), mais cette fois-ci de plus forte masse molaire. En effet, des copolymères de fortes masses molaires sont toujours synthétisés afin de favoriser la séparation de phase par l'intermédiaire d'un produit χN élevé. Les deux tracés permettant de vérifier le caractère contrôlé de la polymérisation sont représentés Figure 17 et Figure 18.

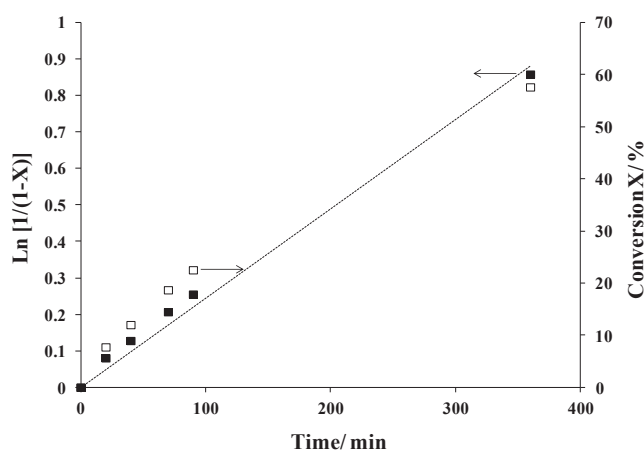


Figure 17- Evolution du logarithme de $1/(1-X)$ (axe primaire) et de la conversion (axe secondaire) en fonction du temps pour l'expérience 4, Tableau 7.

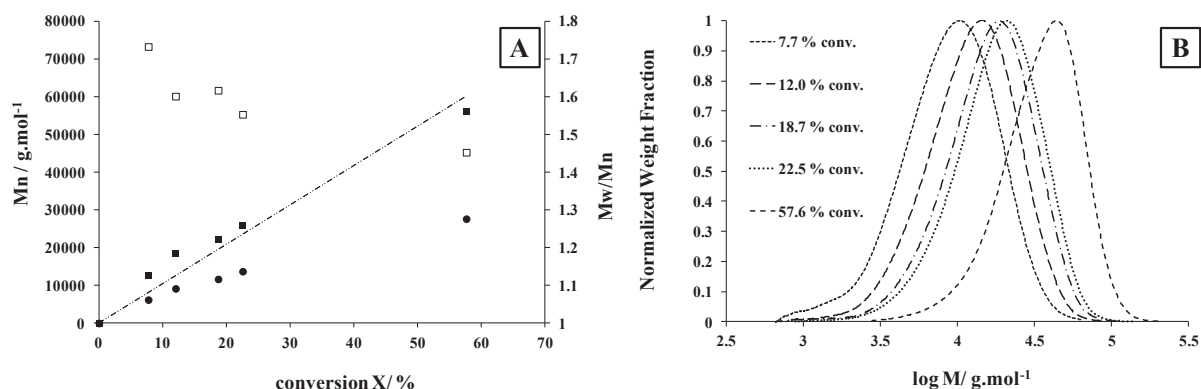


Figure 18- Evolution de M_n issue d'une calibration PS (●), de la diffusion de la lumière multi-angles MALLS (■) (axe primaire) et de l'indice de polymolécularité (□, axe secondaire) en fonction de la conversion pour l'expérience 4 (A) et représentation des chromatogrammes CES-THF des différents prélèvements pour l'expérience 4, Tableau 7 (B).

Les évolutions linéaires du logarithme de $1/1-X$ en fonction du temps et de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion conduisent à la conclusion que la polymérisation de l'AiBo amorcée par le BlocBuilder® est contrôlée. Compte tenu de la différence de volume hydrodynamique entre le styrène et l'acrylate d'isobornyle, nous avons constaté qu'une analyse par diffusion de la lumière était nécessaire afin de rendre compte de la masse molaire réelle des chaînes (Tableau 7 et Figure 18). Pour cela, nous avons mesuré expérimentalement la valeur de l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) pour l'homopolymère de PAiBo et les copolymères diblocs PAiBo-*b*-PS (Tableau 7).

La synthèse du premier bloc de PAiBo a nécessité une optimisation des conditions opératoires. En effet, des polymérisations ont été effectuées avec deux quantités différentes en SG1, à savoir 4% (Expt 3, Tableau 7) et 8% (Expt 4, Tableau 7). Compte tenu de la dispersité, le meilleur contrôle a été obtenu pour la quantité la plus élevée en contre radical. Aussi, l'extension du premier bloc de PAiBo (Expt 4, Tableau 7) par le styrène (Expt 5, Tableau 7) montre un réamorçage raisonnablement efficace des chaînes avec l'absence d'épaulement sur le pic du copolymère (Figure 19).

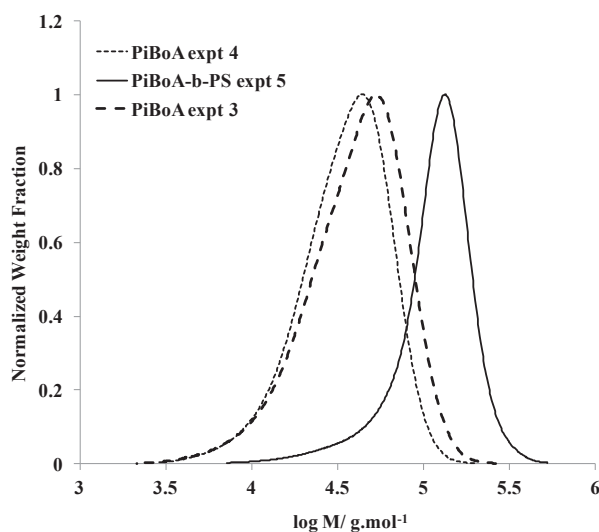


Figure 19- Chromatogrammes CES-THF du macro amorceur de PAiBo (expt 3) et du copolymère diblocs correspondant PAiBo-*b*-PS (expt 4).

Après validation des protocoles de synthèse de copolymères de PAiBo-*b*-PS de fortes masses molaires, nous avons synthétisé une série de trois copolymères avec des pourcentages massiques en PAiBo différents (de 55 à 25%) permettant d'évaluer l'influence de ce pourcentage sur l'élaboration des films nid d'abeille. Les conditions expérimentales pour la synthèse des copolymères diblocs par NMP sont rassemblées dans le Tableau 8.

Tableau 8- Conditions expérimentales et conversions finales de la synthèse des copolymères de PAiBo-*b*-PS réalisées à 115°C à partir du blocbuilder®.

Ref	Synthèse du premier bloc polyacrylate					Synthèse du copolymère diblocs			
	[AiBo] ₀	[I] ₀ ^a	[SG1] ₀ /[I] ₀	Time	Conv	[S] ₀	[I] ₀ ^b	Time	Conv
	mol L ⁻¹	mol.L ⁻¹		h	%	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	h	%
P5	4,75	9,6 × 10 ⁻³	8,5 × 10 ⁻²	6	58	8,7	5,5 × 10 ⁻³	11	53
P6	4,75	1.5 × 10 ⁻²	11,9 × 10 ⁻²	5	61	8,7	8,0 × 10 ⁻³	12	51
P7						8,7	2,0 × 10 ⁻³	8	48

^a [I]₀ = [BlocBuilder®]₀ pour la synthèse du premier bloc. ^b [I]₀ = [PAiBo]₀ pour la synthèse des copolymères diblocs.

De plus, les caractéristiques physico-chimiques de ces copolymères sont indiquées dans le Tableau 9.

Tableau 9- Caractéristiques finales des copolymères de PiBoA-*b*-PS synthétisés par NMP.

Ref.	$M_{n,theo}$ (g/mol)	M_n (g/mol) ^a	M_n (g/mol) [dn/dc] ^b	M_w/M_n	Wt % <i>i</i> BoA:S ^c
P5	147 350	95 200	132 740	1,25	55 :45
P6	94 550	85 420	-	1,36	40 :60
P7	151 100	148 000	-	1,32	25 : 75

^a Masse molaire moyenne en nombre déterminée à partir d'une calibration PS par CES dans le THF. ^b Masse molaire moyenne en nombre déterminée par CES THF détection MALLS ^c Pourcentage massique déterminé par RMN ¹H du copolymère précipité.

Dans le cas de ces copolymères, étant donné que le PiBoA est un polymère peu étudié, aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour l'évaluation du paramètre de Flory-Huggins. De plus la température de transition vitreuse étant proche pour les deux phases, elle n'a pas pu être déterminée individuellement (voir thermogramme chapitre E, p215)

B-III.3 Influence de la température de transition vitreuse sur la formation des films nid d'abeille

A partir des trois types de copolymères diblocs synthétisés (PA_{*n*}Bu-*b*-PS, PA_{*t*}Bu-*b*-PS et PA_{*i*}Bo-*b*-PS), l'influence de la température de transition vitreuse (T_g) de la phase acrylate sur la formation des films en nid d'abeille a ensuite été étudiée. Dans une étude antérieure à nos travaux, Connal *et al.* ont étudié l'effet de la T_g de différents polymères linéaires sur la formation de film nid d'abeille et ont conclu que les polymères comme le polydiméthylesiloxane (PDMS), le poly(acrylate d'éthyle) (PAE) et le poly(acrylate de méthyle) (PMA) qui possèdent des T_g inférieures à la température ambiante ne conduisent pas à la formation de films poreux. ¹³² Dans le cas du PDMS, aucune précipitation n'est observée lors du procédé BF alors que dans les autres cas, la précipitation a bien lieu mais la structure est perdue dans le temps.

Un film nid d'abeille se présente sous la forme d'une « tâche » circulaire d'environ deux centimètres de diamètre (Figure 20). L'épaisseur du film varie selon qu'une seule ou plusieurs couches de pores sont formées.

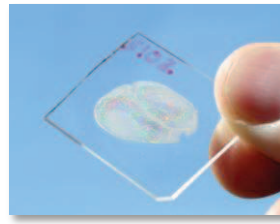


Figure 20- Photographie d'un film nid d'abeille typique sur une lame de verre

Il existe plusieurs façons pour conclure quant à la qualité d'un film nid d'abeille, c'est-à-dire quant à la qualité du réseau formé par les pores. Le premier est visuel, un ordre élevé du réseau de pores conduit à une diffraction de la lumière, donnant lieu à des phénomènes d'iridescence (Figure 21). La diffraction laser, l'imagerie par microscopie optique associée à une transformée de Fourier de l'image ou encore la MFA constitue les techniques utilisées pour conclure sur la qualité des films nid d'abeille.

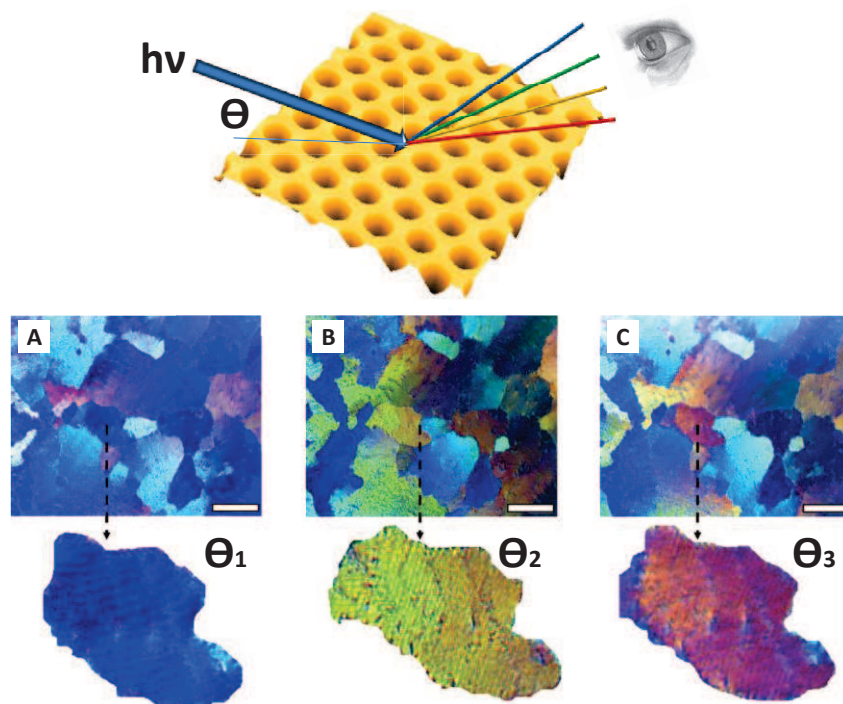


Figure 21- Diffraction de la lumière blanche incidente par un film nid d'abeille (P4) avec différents angles d'incidence ($\theta_1 = 60^\circ$, $\theta_2 = 45^\circ$, $\theta_3 = 30^\circ$).

Dans cette partie, nous avons essayé de voir si la température de transition vitreuse (T_g) pouvait influencer la qualité des films nid d'abeille. Pour cela, et pour chaque film nid d'abeille élaboré, une étude par imagerie à microscopie optique a été faite. Plus

précisément, pour estimer la qualité des films nid d'abeille, chaque image a été analysée par une décomposition de Voronoï. Cette analyse mathématique, permet d'estimer la distribution de la distance entre pores, mais aussi la qualité du réseau hexagonal des pores en déterminant le nombre de plus proches voisins autour de chaque pore. Ces images ainsi que les diagrammes de Voronoï se trouvent Figure 22 à Figure 29. Notons que pour chaque film, les conditions d'élaboration se trouvent être les mêmes, à savoir, une humidité de 40% à 21°C, un flux d'air de 2 L/min, une solution de copolymère dans le CS₂ à 5 g/L et un volume de solution déposée sur une plaque de verre de 100 µL. Le détail du protocole d'élaboration des films se trouve dans le chapitre E (p237).

Dans un premier temps, nous pouvons conclure quant à l'effet de pourcentage de chaque phase pour les trois séries de copolymères. En effet, pour les copolymères P_nBA-*b*-PS (P1 à P3) les images de microscopie optique et leurs analyses montrent clairement l'influence du pourcentage de la phase styrénique sur la formation des films nid d'abeille (Figure 22, Figure 23, Figure 24).

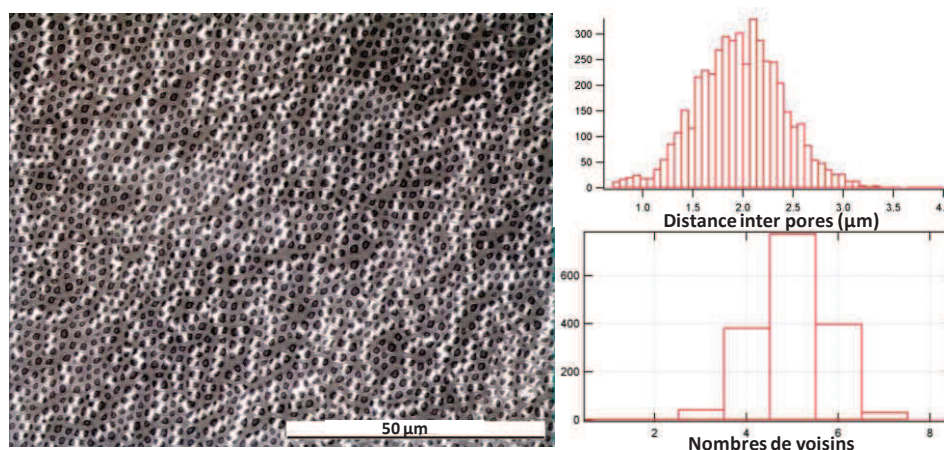


Figure 22- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir du copolymère de PAnBu-*b*-PS (P1, 38% de PS). Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS₂, humidité relative de 40%, température de 21°C (gauche). Distribution de la distance inter-pores et répartition du nombre de voisin de chaque centre obtenues par analyse mathématique de Voronoï (droite).

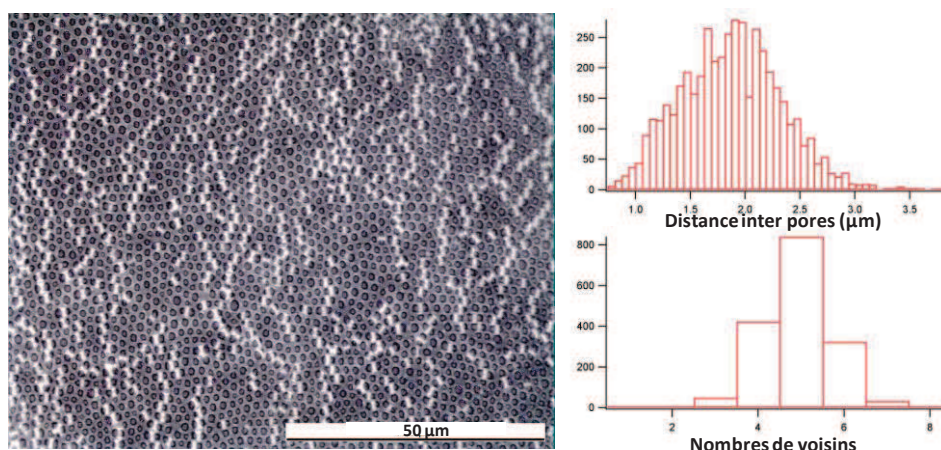


Figure 23- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir du copolymère de PAnBu-*b*-PS (P2, 48% de PS). Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS₂, humidité relative de 40%, température de 21°C (gauche). Distribution de la distance inter-pores et répartition du nombre de voisin de chaque centre obtenues par analyse mathématique de Voronoï (droite).

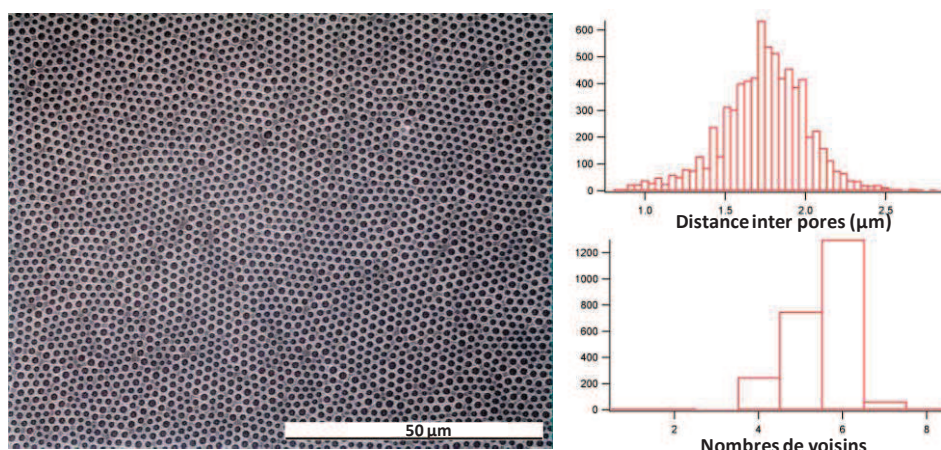


Figure 24- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir du copolymère de PAnBu-*b*-PS (P2b, 76% de PS). Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS₂, humidité relative de 40%, température de 21°C (gauche). Distribution de la distance inter-pores et répartition du nombre de voisin de chaque centre obtenues par analyse mathématique de Voronoï (droite).

Les images de microscopie optique révèlent pour les copolymères P1 et P2 possédant des fractions massiques en PS de 38 et 48 % respectivement, que la forme des pores n'est pas sphérique (Figure 22, Figure 23). Ce phénomène pourrait être attribué à un fluage partiel à température ambiante du copolymère possédant une phase acrylate élastomérique majoritaire, qui provoque la déformation des pores.¹³³ De plus, l'arrangement hexagonal des pores n'est pas marqué et présente de forte inhomogénéité. En effet, l'analyse par décomposition de Voronoï montre dans les deux cas une forte proportion de centre à cinq

voisins. Cette proportion étant plus importante que celle pour six voisins. La distribution de la distance pores à pores est dans les deux cas centrée sur 2 μm et relativement large. Dans le cas du copolymère P2b, qui possède 76% de PS, l'ordre est fortement amélioré ainsi que la forme sphérique des pores. En effet, l'analyse mathématique montre une forte proportion de centres à six voisins et une distribution étroite de la distance inter pores, centrée sur 1,7 μm (Figure 24). Ceci révèle l'importance d'une forte proportion en phase polystyrène, moins polaire et de transition vitreuse élevée, pour la formation de film nid d'abeille. Cette observation est également valable pour la série des copolymères à base d'acrylate de *tert*-butyle (P3 et P4, Figure 25 et Figure 26 respectivement).

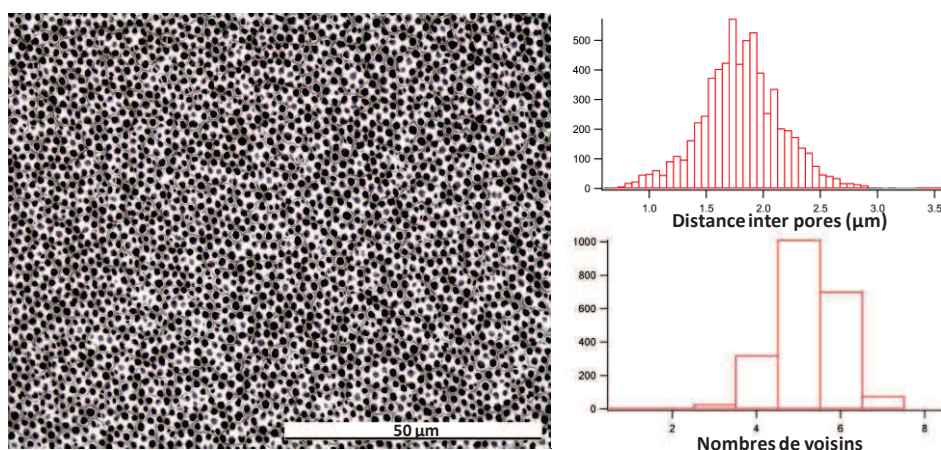


Figure 25- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir des copolymères de PA*t*Bu-*b*-PS (P3, 35% de PS). Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS₂, humidité relative de 40%, température de 21°C (gauche). Distribution de la distance inter-pores et répartition du nombre de voisin de chaque centre obtenues par analyse mathématique de Voronoï (droite).

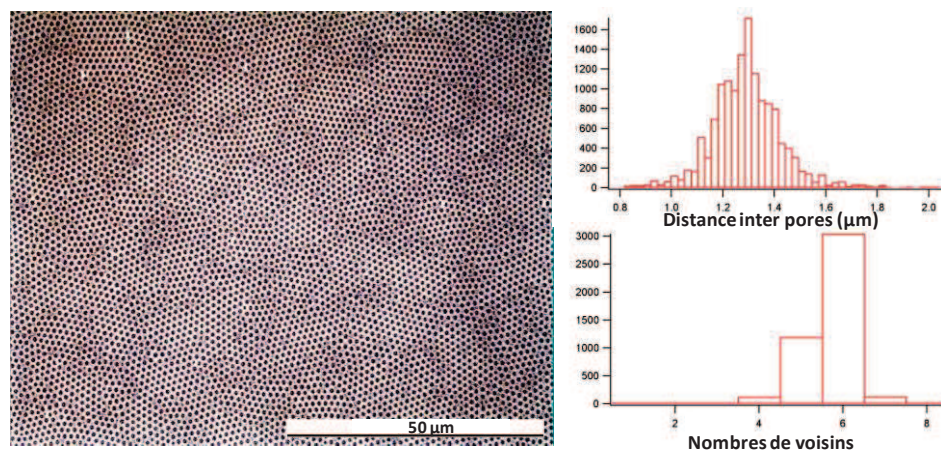


Figure 26- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir des copolymères de PA*t*Bu-*b*-PS (P4, 60% de PS). Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS₂, humidité relative de 40%, température

de 21°C (gauche). Distribution de la distance inter-pores et répartition du nombre de voisin de chaque centre obtenues par analyse mathématique de Voronoï (droite).

En effet, les films HC élaborés à partir du copolymère P4 ayant un pourcentage massique en PS de 60% révèle un ordre hexagonal des pores parfait au contraire de son homologue possédant une proportion en PS plus faible (P3, 35% PS). Pour le copolymère P4, les analyses Voronoï révèlent une distribution de la taille des pores très étroite centrée sur 1,3µm et un nombre de six voisins très important (Figure 26). Au contraire, pour le nid d'abeille le moins organisé (P3) le nombre de voisins le plus important pour les centres est de 5, signifiant que le réseau hexagonal est fortement perturbé (Figure 25). Dans ce dernier cas, nous pouvons voir que similairement aux copolymères P1 et P2, les pores ne sont pas sphériques sur toute la surface. Ceci ne peut donc être attribué à un fluage du copolymère étant donné que le PA t Bu a une T_g supérieure à la température ambiante. Une autre raison plausible est la non stabilisation des gouttelettes d'eau lors du procédé d'évaporation de la solution, découlant d'une tension interfaciale trop faible. Ce phénomène ayant déjà été observé par Fukuhira *et al.*.¹³⁴ Dans cette étude, plusieurs tensioactifs avec des balances hydrophiles/lipophiles différentes avaient été utilisés pour la formation de films HC. La conclusion fut que plus la fraction hydrophobe était importante plus l'ordre et la sphéricité des pores étaient améliorés du fait d'une tension interfaciale plus importante.

Pour la série des copolymères de PA i Bo-*b*-PS (P5 à P7), une tendance peut également être observée. Dans ce cas, il semblerait que plus la proportion en PA i Bo augmente, plus l'arrangement hexagonal adopté par les pores est régulier (Figure 27 à Figure 29).

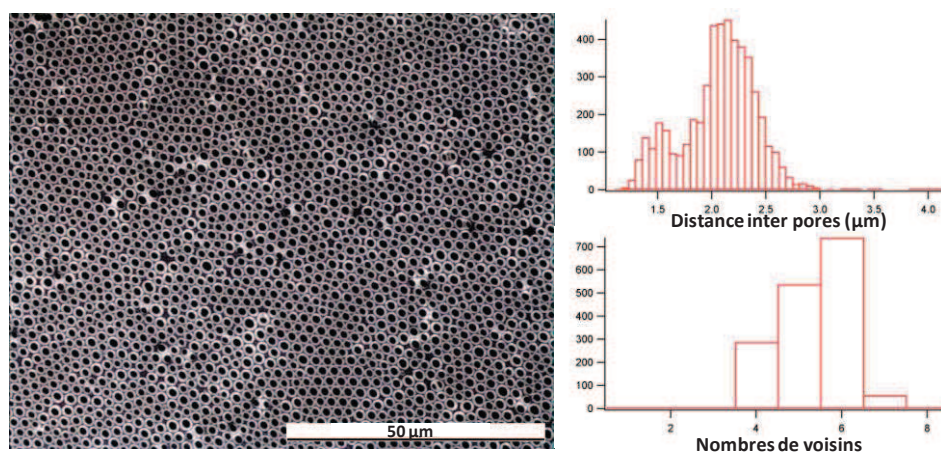


Figure 27- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir des copolymères de PAiBo-*b*-PS (P5, 45% de PS). Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS₂, humidité relative de 40%, température de 21°C (gauche). Distribution de la distance inter-pores et répartition du nombre de voisin de chaque centre obtenues par analyse mathématique de Voronoï (droite).

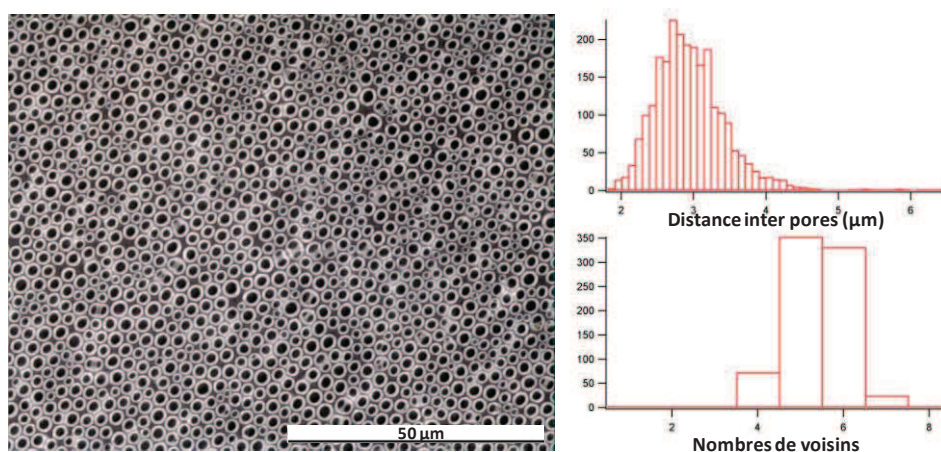


Figure 28- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir des copolymères de PAiBo-*b*-PS (P6, 60% de PS). Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS₂, humidité relative de 40%, température de 21°C (gauche). Distribution de la distance inter-pores et répartition du nombre de voisin de chaque centre obtenues par analyse mathématique de Voronoï (droite).

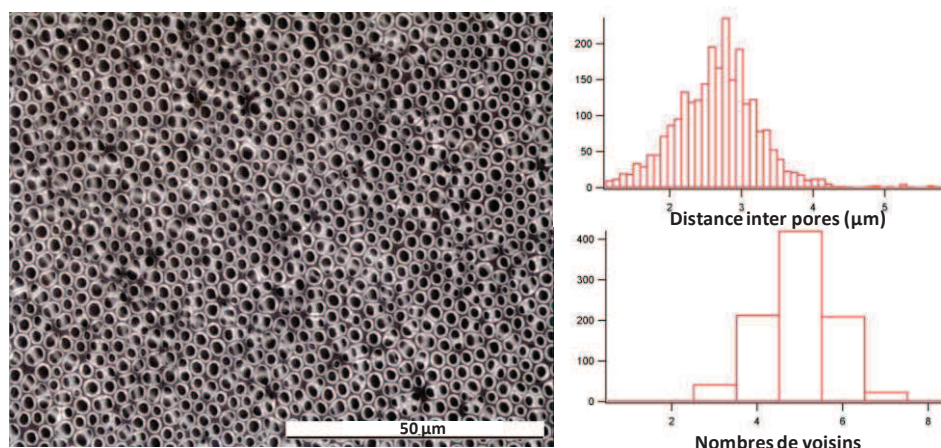


Figure 29- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir des copolymères de PAiBo-*b*-PS (P7, 75% de PS). Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS_2 , humidité relative de 40%, température de 21°C (gauche). Distribution de la distance inter-pores et répartition du nombre de voisin de chaque centre obtenues par analyse mathématique de Voronoï (droite).

En effet, le copolymère P5 avec 55% de PAiBo présente une qualité du réseau hexagonal plus importante que pour les copolymères P6 et surtout P7 possédant respectivement 40 et 25% de PAiBo pour lesquels les centres ont majoritairement (P6) ou très majoritairement (P7) cinq voisins. Cependant, la distribution de la taille inter pores, monomodale pour les films P6 et P7, présente une bimodalité pour le copolymère P5. Le réseau hexagonal semble donc être amélioré avec une proportion plus élevée en PiBoA mais pas l'homogénéité en taille de pore. Même si le PAiBo semble avoir un caractère hydrophobe plus marqué que le PS (angle de contact goutte d'eau sur une surface de : PS $\sim$ PA*t*Bu $\sim$ 75° et de PAiBo $\sim$ 85°), ceci ne peut être la simple raison du phénomène observé étant donné qu'à masse molaire égale ($M_n = 15\,000\text{ g/mol}$) un homopolymère de PS linéaire permet la formation d'un film nid d'abeille mieux structuré (Figure 30).

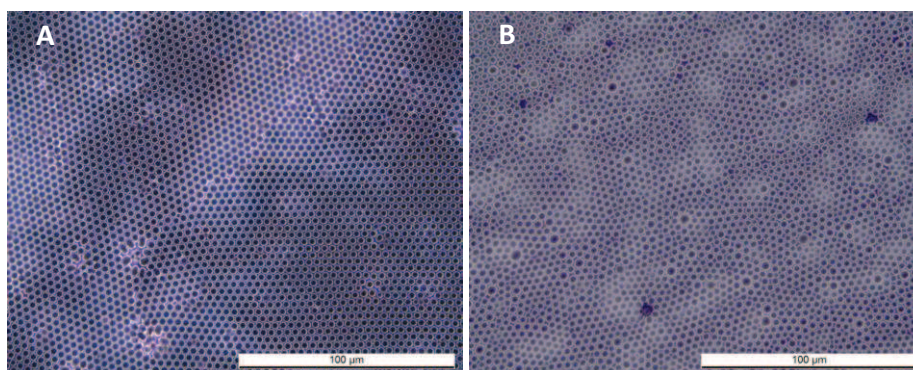


Figure 30- Images de microscopie optique des films nid d'abeille réalisés à partir d'un homopolymère de PS (A) et de PAiBo (B) de $M_n = 15\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Conditions d'élaboration : solution à 5 g/L dans le CS_2 , humidité relative de 40%, température de 21°C.

La Figure 30 montre l'élaboration de film nid d'abeille à partir des homopolymères de PS et de PAiBo synthétisés par NMP à partir du BlocBuilder® et présentant donc une extrémité acide carboxylique $-\text{COOH}$ polaire. Il est à rappeler que cette extrémité de chaîne polaire est essentielle pour la formation des films structurés à partir d'homopolymère de masse molaire d'environ 10 à 20 000 g/mol grâce à la formation de micelles inverses dans le CS_2 .^{133, 135} En effet, les mêmes films réalisés à partir du PS synthétisé par ATRP ne présentant pas d'extrémité de chaîne $-\text{COOH}$ ne montrent pas de structuration de pores.

Ce qu'il faut retenir de cette étude sur la formation de films nid d'abeille à partir de copolymères ayant des phases acrylates de natures différentes est qu'il n'y a pas d'effet flagrant de la T_g sur la qualité du film étant donné que des tendances similaires ont été observées pour les copolymères de PAnBu-b-PS et de PAtBu-b-PS à savoir qu'une fraction élevée en PS permet l'élaboration de film de qualité. En effet cette observation, couplée à des résultats provenant de la littérature, tend à montrer que la qualité du réseau formé par les pores et d'autant plus élevée que la tension interfaciale est grande car elle permet une meilleure stabilisation des gouttelettes d'eau. Les copolymères de PAiBo-b-PS montrent une tendance inverse étant donné que les films les plus réguliers sont obtenus pour des fractions en phase acrylate (PAiBo) élevées. Néanmoins, dans ce dernier cas, le PAiBo présente un caractère hydrophobe supérieur à celui du PS. Une étude de l'influence de la composition des copolymères sur la tension interfaciale et donc sur la stabilisation des gouttelettes d'eau pourrait permettre sans doute d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes régissant la qualité d'un film nid d'abeille. Pour réaliser ces mesures, il faudra néanmoins surmonter la difficulté expérimentale de l'évaporation rapide du solvant. Comme dans bien des études, il est possible dans cette partie de conclure sur certaines tendances mais il est important de garder en tête que chaque système polymère/solvant peut

conduire à des conclusions différentes. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre A, d'autres paramètres comme la tension interfaciale ou la capacité du polymère à précipiter rapidement à l'interface peuvent intervenir et de ce fait, la généralisation des tendances n'est pas possible.

B-III.4 Etude de la nano structuration des copolymères en films continus

Pour l'étude de la structuration hiérarchique des films nid d'abeille, nous avons choisi les copolymères P1, P2 à base d'acrylate de *n*-butyle et les copolymères P4 et P5 à base d'acrylate de tertio butyle. Etant donné que l'incompatibilité entre le bloc de PA*t*Bu et le PS est plus importante ($\chi = 0,13$ à 25°C) que dans le cas du PA*n*Bu ($\chi = 0,04$ à 25°C), nous allons pouvoir directement observer l'influence de ce paramètre de Flory-Huggins sur la ségrégation des copolymères à blocs lors du procédé BF.

Dans un premier temps, et avant d'étudier la hiérarchisation des films, nous avons élaboré des films dits continus, c'est-à-dire qui ne présentent pas de pores (cf élaboration dans le Chapitre E). Pour chaque polymère, un film continu est créé et la ségrégation de phase des copolymères à blocs est étudiée à l'équilibre thermodynamique après un traitement thermique à 120°C au dessus de la T_g des deux blocs (cf élaboration dans le Chapitre E). Cette première approche nous permet de montrer la capacité d'un copolymère à se ségréger et de ce fait de l'utiliser pour l'élaboration de film nid d'abeille doublement structuré. Dans ce cas, la nano-structuration des films (nature de la morphologie) a été caractérisée à la fois par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) et par Microscopie à Force Atomique (MFA). La description des techniques de caractérisation ainsi que de préparation des films se trouvent dans le Chapitre E (p237-242).

- PA*n*Bu-*b*-PS, copolymères P1 et P2 - Les spectres de DNPA du copolymère diblocs P1 sont représentés Figure 31. Après un traitement thermique à 120°C (au dessus de la température de transition vitreuse des deux blocs), une nano structuration de type cylindrique est révélée par la présence de trois ordres de diffusion à q^* , $\sqrt{4}q^*$ et $\sqrt{7}q^*$ (q^* étant le vecteur d'onde dans l'espace réciproque ^[7]). Le spectre de DNPA d'un film continu non traité thermiquement, permettant de se rapprocher dans ce cas des conditions d'élaboration d'un film nid d'abeille, révèle un premier ordre de diffusion avec un pic large à $q^* = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et un second « pic » plus large aux alentours des $2q^*$ indiquant une séparation de phase mais avec un

^[7] $q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin(\theta)$ avec λ , longueur d'onde et θ l'angle de diffusion

degré d'ordre plus faible que pour le film ayant atteint l'équilibre thermodynamique.

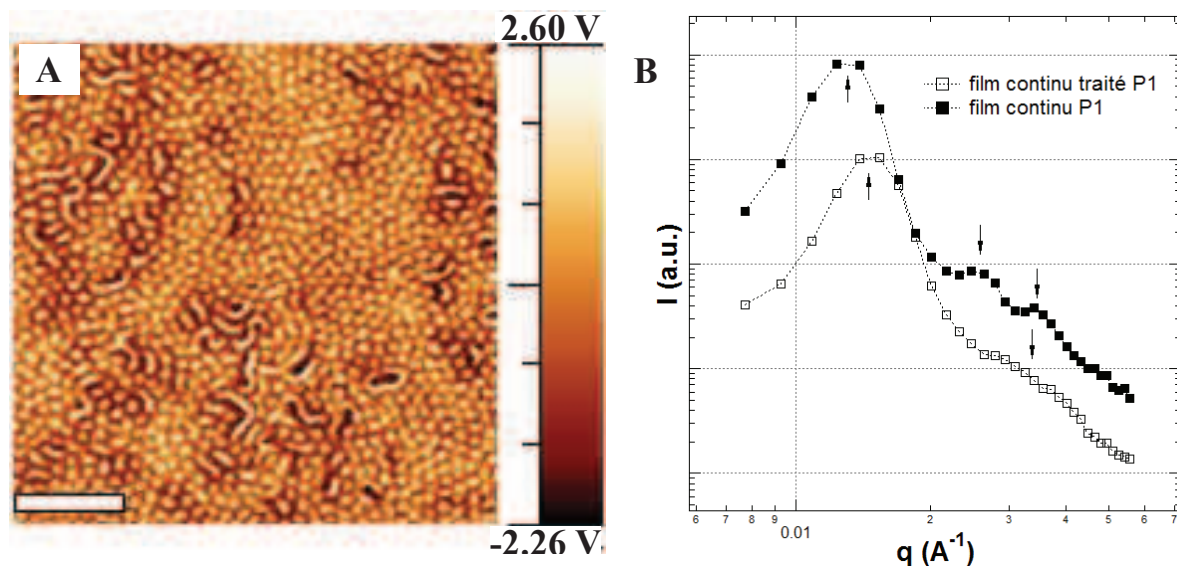


Figure 31- Image de MFA en mode tapping et en contraste de phase du film continu de PA₇Bu-*b*-PS (P1) (A, barre échelle 500 nm) et courbes de diffusion de neutron aux petits angles du film continu correspondant (B).

Dans ce dernier cas, le pic de premier ordre est localisé à $q^* = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance inter-cylindres dans l'espace direct de 55,3 nm.⁸ L'image de MFA correspondante (Figure 31) est en accord avec la DNPA étant donné qu'une distance de $65 \pm 5 \text{ nm}$ a été mesurée, signifiant que l'ordre de grandeur de la nanostructure est maintenu. Compte-tenu de la composition du copolymère, les cylindres sont composés de la phase minoritaire de PS (38%) alors que la matrice est composée de PA₇Bu (62%). Le diagramme de phase théorique décrit précédemment ne prévoit pas de phase cylindrique pour ce type de composition mais comme nous avons pu le voir dans la partie II, la distribution des masses molaires de chacun des blocs du copolymère peut modifier la symétrie du diagramme de phase et expliquer une telle déviation à la théorie.

⁸ La distance de corrélation est déterminée par la relation de Bragg : $d_{\text{Bragg}} = 2\pi/q^*$

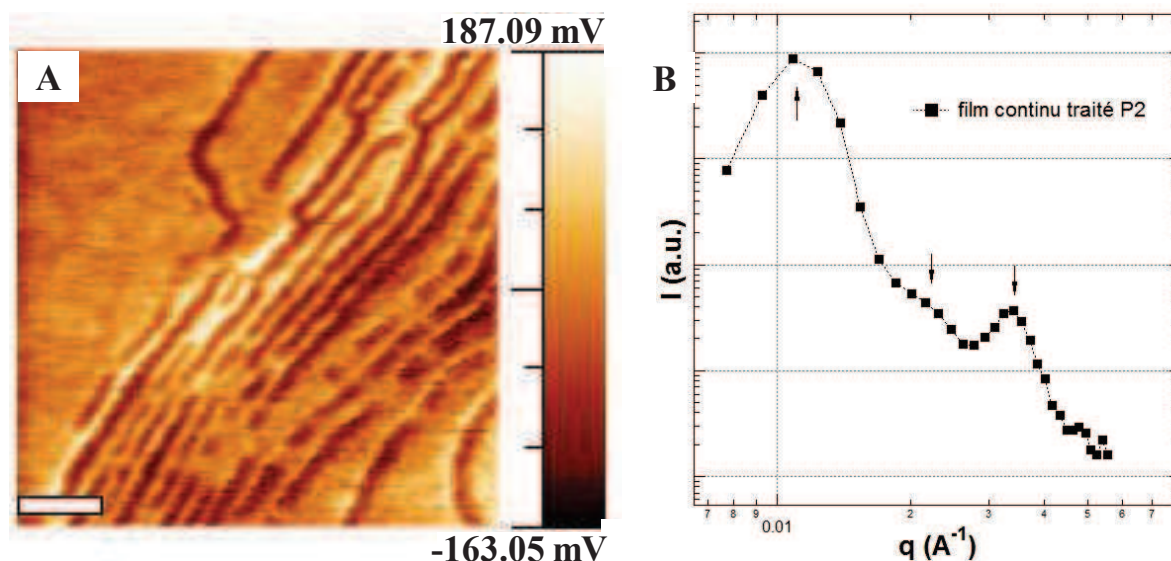


Figure 32- Image de MFA en mode tapping et en contraste de phase du film continu de PAnBu-*b*-PS (P2) (A, barre échelle 500 nm) et courbes de diffusion de neutron aux petits angles du film continu correspondant (B).

Les courbes de DNPA pour le copolymère P2 sont représentées Figure 32. Le film traité thermiquement fait apparaître un pic de premier ordre à $q^* = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$ ainsi que deux ordres supplémentaires à $2q^*$ et $3q^*$. Cet enchaînement peut être caractéristique (extinction de pics exclue) d'une phase lamellaire avec une périodicité de 58 nm. Les images de MFA tendent à corroborer ces informations de DNPA (Figure 32).

- PA*t*Bu-*b*-PS, copolymères P3 et P4 - Comme discuté auparavant, nous avons également étudié la nano-structuration des copolymères diblocs à base d'acrylate de *tert*-butyle. Les résultats de la DNPA pour le copolymère P3 et P4 sont représentés en Figure 33. Le spectre du film continu élaboré à partir du copolymère P3 (65% PA*t*Bu et 35% PS) révèle un pic de premier ordre à $q^* = 0,93 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$ et deux ordres supplémentaires à $2q^*$ et $3q^*$, potentiellement caractéristiques d'une phase lamellaire avec une période de 67,5 nm.

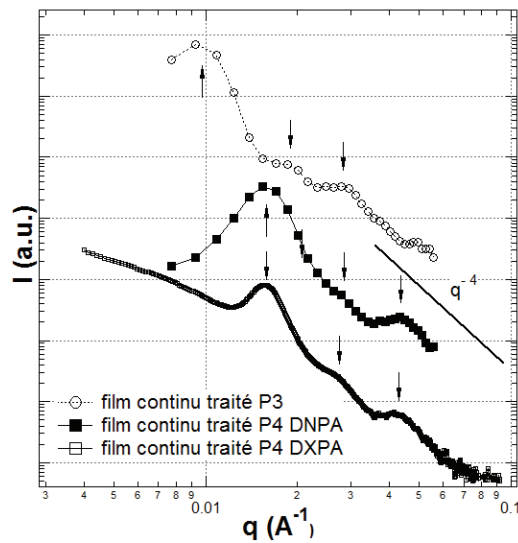


Figure 33- Spectres de DNPA et DXPA des films continus P3 et P4

Les images AFM (non représentées ici) n'ont fait apparaître aucune structuration du copolymère en surface. Ceci peut être attribué soit au faible contraste obtenu en MFA du fait de la T_g comparable des deux phases soit à l'orientation préférentielle d'une des deux phases à l'interface polymère/air comme cela a déjà été observé pour des films de poly(styrène)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) PS-*b*-PMAM.¹³⁶ La courbe DNPA du copolymère P4 (40% PA*t*Bu et 60% PS) présentant une fraction en PA*t*Bu plus faible a également fait ressortir trois ordres de diffusion. La position du premier pic, soit $q^* = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, ainsi que la position des deux autres pics à $\sqrt{3}q^*$ et $\sqrt{7}q^*$ permettent de conclure quant à la morphologie de la ségrégation ainsi qu'à la distance de corrélation. Dans le cas présent, une morphologie de type hexagonale cylindrique et une distance de corrélation de 41 nm sont déduits pour ce copolymère.^[9, 10] Dans ce cas également, aucune structuration n'a été observée par MFA.

*Dans cette partie, la nanostructuration des copolymères diblocs a été étudiée par DNPA, DXPA et MFA. Les données relatives aux trois techniques, nous ont permis de conclure quant à la nature de la morphologie. Les informations à retenir de cette étude sur la nano structuration des copolymères diblocs de PAnBu-*b*-PS et de PA*t*Bu-*b*-PS sont tout d'abord le fait que ces copolymères présentent une ségrégation de phase conduisant à des morphologies de types cylindriques (P1 et P4) ou lamellaires (P2 et P3). Dans le cas du copolymère P1 une déviation à la théorie a été observée. Dans le cas des*

[9] Pour une phase de type hexagonale cylindrique, la distance inter-cylindre $d = 4\pi/(\sqrt{3}q^*)$

[10] Dans la publication correspondante à ces travaux, une structuration de type lamellaire avait été avancée compte tenu des résultats de DNPA. L'affinement de la position des pics sur le spectre de DXPA ainsi que les images de MET nous ont permis d'identifier la morphologie réelle pour ce copolymère.

copolymères à base de PAtBu aucune nano-séparation de phase n'a pu être observée par MFA résultant du faible contraste entre les deux phases (T_g proches) ou de l'orientation préférentielle d'une des phases. Comme attendu, les traitements thermiques favorisent fortement la nano-structuration des copolymères. Dans ce cas, des ordres supérieurs (jusqu'au troisième) ont été obtenus par DNPA et DXPA, nous permettant ainsi d'identifier la nature de la morphologie. Néanmoins, la présence d'un pic de structure sur les films n'ayant pas subi de recuit thermique laisse envisager la possibilité de créer une seconde structuration au sein des murs des films nid d'abeille par auto-assemblage spontané des copolymères pendant le procédé rapide (environ 1 minute) de « figure de souffle » (trad. Breath Figure).

B-III.5 Etude de la structuration hiérarchique

Cette partie constitue le cœur de ces travaux de thèse à savoir l'élaboration de surface hiérarchiquement structurées. Pour cela la technique d'élaboration des films nid d'abeille permettant la formation de films poreux présentant un arrangement hexagonal a été intimement associée à l'utilisation de copolymères diblocs capable de s'auto-associer pour créer une séparation de phase à l'échelle du nanomètre. Ces copolymères ont été présentés précédemment et sont de type PAnBu-*b*-PS (P1, P2) ou PAtBu-*b*-PS (P4, P5). Tout comme les films continus, ces films ont été caractérisés par DNPA et MFA afin de caractériser la structuration à l'échelle du nanomètre et par microscopie optique pour caractériser la qualité du réseau de pores. La transformée de Fourier des images de microscopie optique a aussi été utilisée comme un outil simple visant à conclure sur la qualité du réseau. Nous avons noté dans la partie précédente l'importance d'un recuit thermique visant à atteindre l'équilibre thermique de nano séparation de phase. Une question légitime pourrait alors se poser à ce niveau : pourquoi ne pas appliquer un traitement thermique au film HC hiérarchiquement structuré afin d'améliorer l'organisation de la nano séparation de phase ?

Ce traitement thermique, qui doit permettre le mouvement des chaînes de polymères, s'effectue à une température qui est de ce fait au dessus de la T_g des deux blocs du copolymère mais en dessous de la température d'ordre/désordre T_{ODT} . Dans le cas des copolymères étudiés, la T_g la plus haute est celle du PS avec une température de 104 °C. Un traitement thermique à 120 °C a été effectué sur un film nid d'abeille du copolymère P5 de PtBA-*b*-PS, afin de voir l'impact de ce traitement sur la structure poreuse du film nid d'abeille (Figure 34).

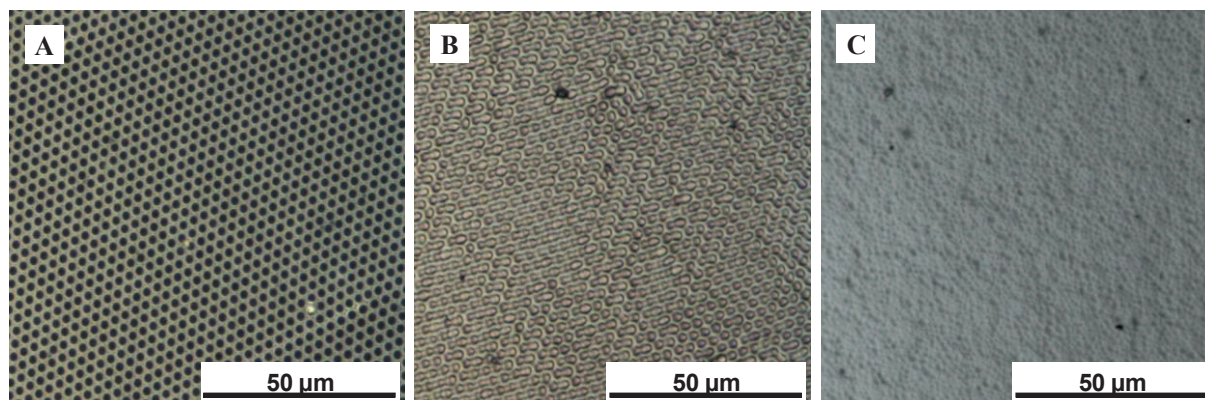


Figure 34- Images de microscopie optique d'un film HC de PtBA-*b*-PS (P5) avant traitement thermique (A), après 3h (B) et 10h (C) de traitement thermique à 120°C sous vide.

Comme nous pouvons l'observer, au bout de trois heures, la structure en nid d'abeille est en partie perdue, laissant place à des lignes de pores connectées. Après dix heures de traitement thermique, un film continu est obtenu. Ce type de traitement est donc à proscrire et la séparation de phase doit apparaître dans le temps imparti à la fabrication du film nid d'abeille, qui est de l'ordre d'une minute. Ceci constitue bien évidemment la difficulté majeure pour l'élaboration des films doublement structurés. La Figure 35 montre bien l'importance d'un traitement thermique sur la relaxation des chaînes. En effet, nous avons soumis les films nid d'abeille formés à partir des copolymères P1 et P2 à une rampe en température et nous avons suivi l'évolution de la position en vecteur d'onde du pic de structure en fonction de la température.

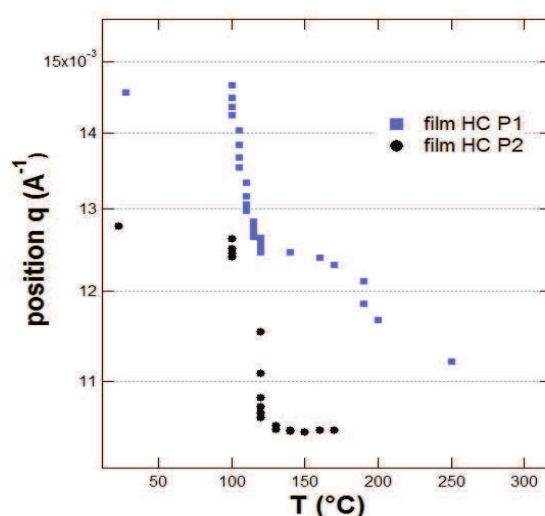


Figure 35- Position du premier pic de structure de DNPA obtenu pour les films HC P1 et P2 en fonction de la température

Nous pouvons observer qu'une fois la température de transition vitreuse du PS (100°C, la plus haute) atteinte, les chaînes commencent à se relaxer, faisant déplacer la position du pic vers les petits vecteurs d'onde. Ce déplacement est relativement important, ce qui confirme bien que l'équilibre thermodynamique n'est pas établi au sein des films nid d'abeille. Une remarque similaire peut être faite pour un traitement par voie solvant. En effet, l'exposition à des vapeurs d'un bon solvant des deux phases, leur permettant une certaine mobilité, entraîne également la destruction des films nid d'abeille. Les effets de cisaillement peuvent être une cause plausible de cette évolution. En effet, dans le cas des films nid d'abeille, les chaînes de polymères sont étirées (dû au cisaillement du polymère entre les gouttelettes d'eau), mais étendues le long de l'interface entre les deux phases (Figure 36-A). Au contraire, à l'état d'équilibre thermodynamique, ou les phénomènes de cisaillements sont effacés, les chaînes sont étendues mais cette fois-ci perpendiculairement à l'interface (Figure 36-B). Dans ce cas, il est attendu que la distance mesurée dans le cas des films nid d'abeille (d_1) est plus faible que dans le cas du film traité par voie solvant (d_2).

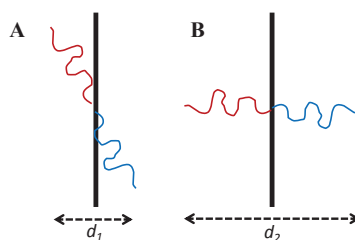


Figure 36- Schématisation de l'arrangement des chaînes le long de l'interface entre les deux domaines dans le cas d'un film nid d'abeille (A) et d'un film à l'état d'équilibre thermodynamique (B)

- **PAnBu-*b*-PS, copolymères P1 et P2** - Dans un premier temps, nous pouvons observer que les films nid d'abeille présentent un réseau de pores relativement ordonné à longue distance avec la présence sur la transformé de Fourier de tâches de diffraction (Figure 37-A). Les spectres de DNPA du film nid d'abeille ^[11] élaboré à partir du copolymère P1 (62% PAnBu et 38% PS) présente un ordre unique à $q^* = 1,47.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ qui correspond à une distance de corrélation dans l'espace direct de 42.7 nm si l'hypothèse d'une morphologie de type cylindrique est faite, par similitude à celle observée pour le film continu. ^[12] La présence d'un

^[11] Pour la diffusion de neutrons, l'intensité diffusée par un seul film nid d'abeille s'est révélée très faible. Pour cela, chaque analyse DNPA s'est faite sur un empilement de 20 films permettant ainsi d'améliorer l'intensité diffusée.

^[12] Dans ce cas : pour une phase de type cylindrique, la distance inter-cylindre $d = 4\pi/(\sqrt{3}q^*)$

seul ordre peut être interprétée comme un ordre liquide et la pente en q^{-4} aux grands q dans le régime de Porod indique la présence d'une interface nette entre les domaines (Figure 37-C).

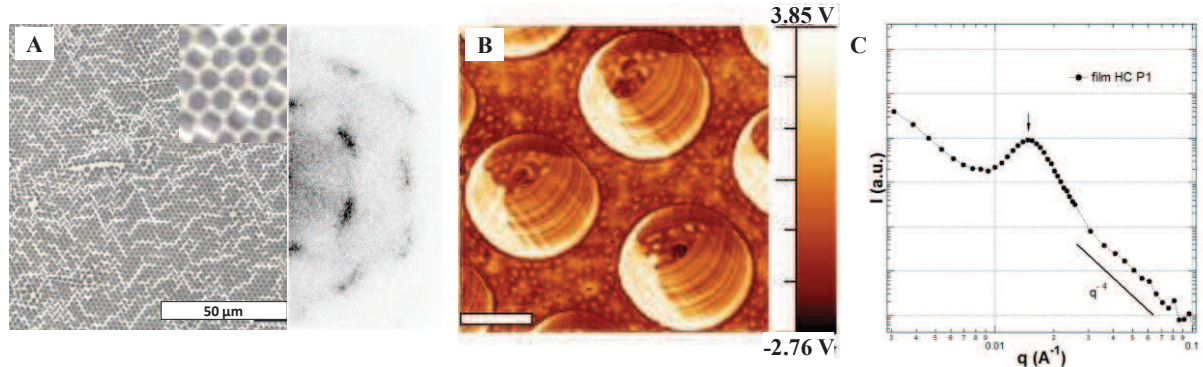


Figure 37- Image de microscopie optique et transformé de Fourier correspondante (A), image de MFA en contraste de phase (P1) (B, barre échelle 500 nm) et courbes de diffusion de neutrons aux petits angles (C) pour un film nid d'abeille élaboré à partir du copolymère de PAnBu-*b*-PS.

De plus, l'image de MFA de ce film HC montre des points blancs dans une matrice plus sombre (Figure 37-C). Ces points blancs ont été attribués à des cylindres de PS orientés perpendiculairement à la surface alors que la matrice est constituée de PAnBu, par analogie aux observations faites pour le film continu, avec des conditions d'observation identiques en MFA (même pointe, mêmes conditions expérimentales). La distance entre les cylindres est de 65 ± 5 nm. Une différence d'environ 20 nm est donc observée entre les images MFA et la DNPA. Ceci peut être attribué au fait que l'imagerie MFA ne permet l'accès qu'à une distance inter-cylindres en surface alors que la DNPA fournit une distance dans tout le volume. Une certaine orientation des cylindres peut aussi expliquer cette différence. Aux alentours des pores, les cylindres semblent suivre la courbure de ces derniers, montrant un effet des gouttelettes d'eau sur l'orientation de la ségrégation de phase (Figure 37). Aussi, nous pouvons également observer que les cylindres semblent s'orienter perpendiculairement à la surface étant donné qu'aucun cylindre n'est observé sur sa longueur. Pour le copolymère diblocs P2, de composition différente (52% PAnBu et 48% PS), la microscopie optique et la transformée de Fourier correspondante révèlent un réseau poreux ordonné avec la présence de tâches de diffraction (Figure 38-A). Pour la nanostructuration, un seul ordre de diffusion a été également observé à $q^* = 1,31.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ avec une pente en q^{-4} dans le régime de Porod caractéristique de l'interface franche entre les domaines. L'analyse de DNPA montre donc dans ce cas aussi une ségrégation entre les phases de PAnBu et de PS, ce qui est corroboré

par l'observation de l'image MFA (Figure 38). En effet, une morphologie de type « chou fleur » (phase lamellaire frustrée) a été observée. Une distance de corrélation de 48 nm a été déterminée par la position du pic du premier ordre de DNPA et dans le cadre d'une hypothétique phase lamellaire. [13]

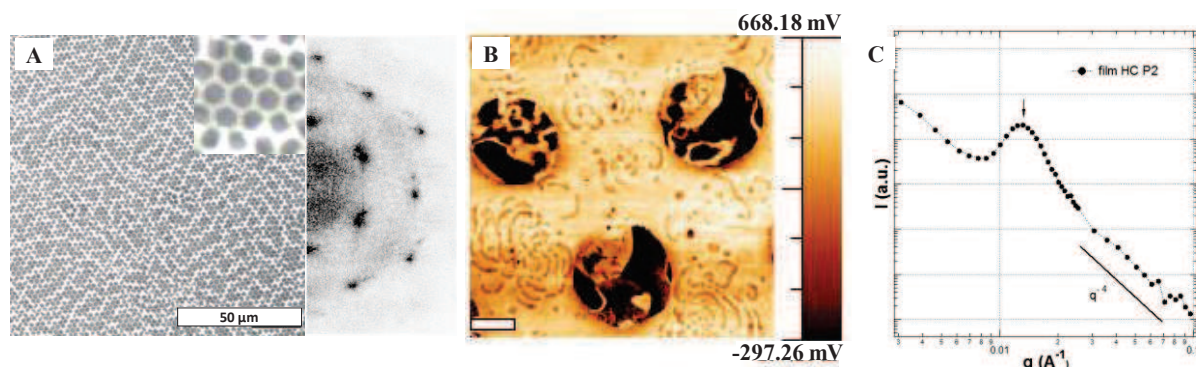


Figure 38- Image de microscopie optique (A) et de MFA en contraste de phase (B, barre échelle 500 nm) du film nid d'abeille de PAnBu-*b*-PS (P2) et courbes de diffusion de neutron aux petits angles (C).

- PA*t*Bu-*b*-PS, copolymères P3 et P4 - Dans le cas du copolymère P3 (65% PA*t*Bu et 35% PS), la structuration du film nid d'abeille révèle un ordre partiel à courte distance du réseau de pores, avec la présence d'anneaux de diffusion sur la transformée de Fourier de l'image de microscopie optique (Figure 39-A). Pour la nanostructuration, deux ordres de diffusion ont été observés pour la première fois pour un film HC, mettant ainsi en évidence l'influence du produit χN . En effet, ce copolymère P3 présente le produit le plus élevé de la série des copolymères ($\chi N = 90$, Tableau 6). Le premier ordre est localisé à $q^* = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et le second à $2q^*$ (Figure 39-C).

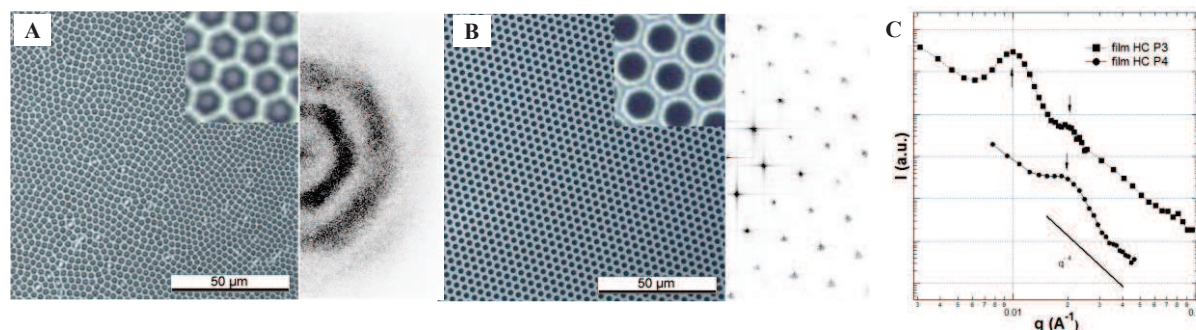


Figure 39- Images de microscopie optique des films nid d'abeille obtenus pour les copolymères P3 (A) et P4 (B) et les transformées de Fourier correspondantes. Spectres de DNPA des films HC P3 et P4 (C).

[13] Dans ce cas, la distance entre lamelles est donnée par $d = 2\pi/q^*$

Ces deux pics révèlent clairement une ségrégation entre les deux phases avec un degré d'ordre élevé. Compte-tenu de la nature de la structuration obtenue par DNPA pour le film continu correspondant, la structuration au sein des murs du film en nid d'abeille semble être de type lamellaire avec une distance de corrélation de 63 nm. Le copolymère P4, qui possède une fraction en P t BA (40% P A t Bu et 60% PS) moins importante a permis l'élaboration d'un film nid d'abeille avec un réseau hexagonal formé par les pores très marqué et donc de grande qualité. La transformée de Fourier témoigne de cette qualité avec des tâches de diffraction bien nettes et la présence de plusieurs ordres de diffraction (Figure 39-B). Ce film nid d'abeille a également été analysé par DNPA. Dans ce cas, et avec un produit χN légèrement moins élevé ($\chi N = 81$, Tableau 6), un seul ordre de diffusion a été obtenu à $q^* = 1,93 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance de corrélation de 32,5 nm dans l'hypothèse d'une morphologie de type lamellaire. Notons que comme mentionné précédemment, la position du pic est décalé vers les petits angles. Dans les deux cas, et similairement aux films continus, aucune structuration n'a été observée par MFA. Comme vu précédemment, les deux T_g proches conduisant à un faible contraste entre les deux phases ou une orientation préférentielle d'une de ces dernières peuvent être responsables de ceci.

Pour remédier à ce problème d'observation, nous avons réalisé des images de microscopie électronique à transmission (MET) sur des sections de films nid d'abeille formés à partir du polymère P3 et P4 (Figure 40 et Figure 41). La préparation des échantillons ainsi que la description de l'appareil utilisé se trouvent dans le Chapitre E (p240). Pour l'analyse MET des échantillons, une collaboration avec Pr. Janne Ruokolaïnen de l'université d'Aalto en Finlande a été mise en place grâce au réseau ESF (*trad. European Science Foundation*). Ces images MET permettent clairement de comprendre dans le cas du copolymère P3 pourquoi aucune structuration à l'échelle du nanomètre n'avait été observée étant donné qu'une des deux phases de la structure lamellaire se positionne préférentiellement à l'interface polymère/air. Elles révèlent également une phase lamellaire parfaitement structurée, démontrant que le procédé Breath Figure n'est pas un obstacle à la formation de nanostructure dans le volume des films nid d'abeille.

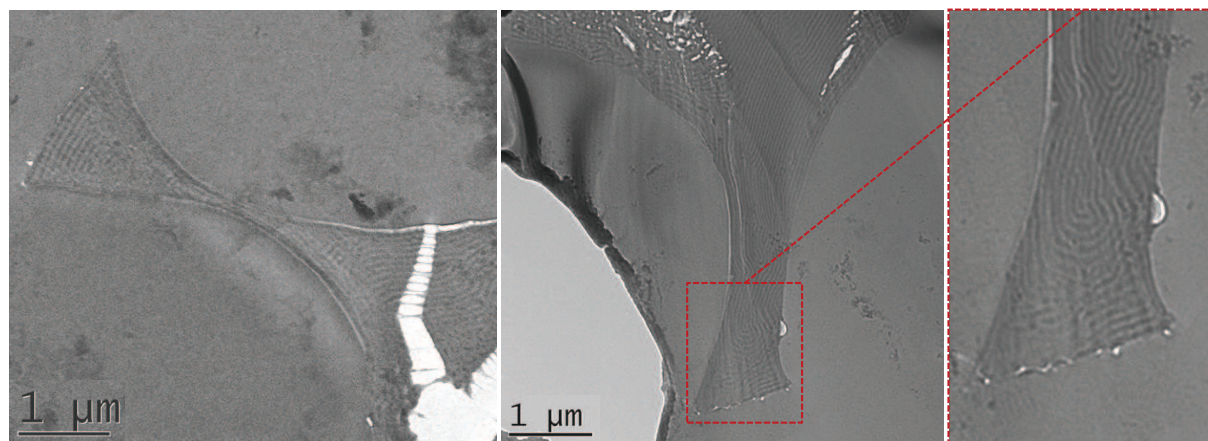


Figure 40- Images de MET de la section d'un film nid d'abeille obtenu à partir du copolymère P3

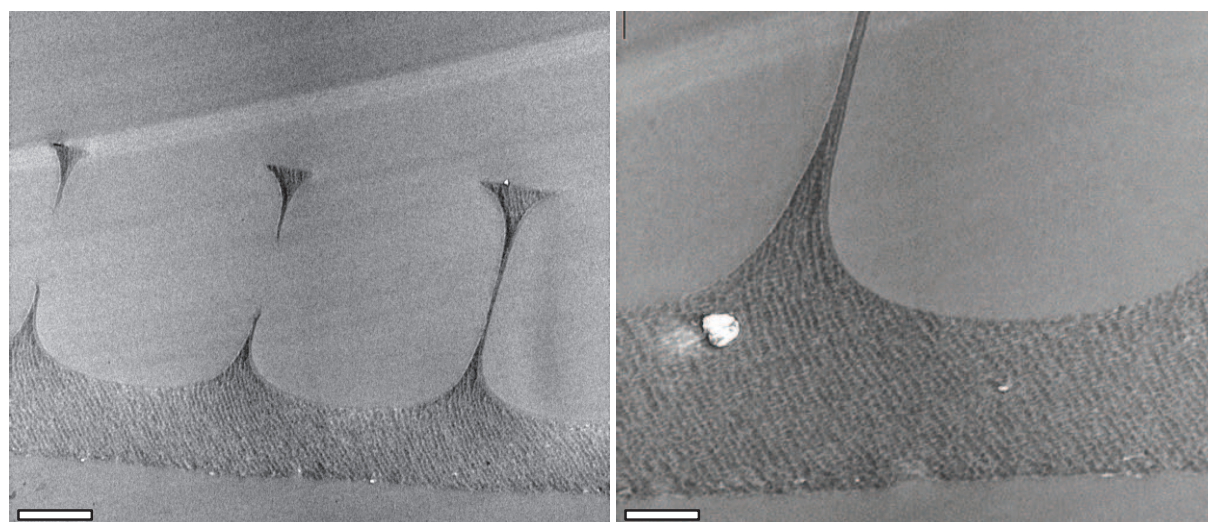


Figure 41- Images de MET de la section d'un film nid d'abeille obtenu à partir du copolymère P4

Les images MET de la section (épaisseur typique de 70 nm) d'un film nid d'abeille formé à partir du copolymère P4 permettent de lever tous les doutes quant à la morphologie adoptée. En effet, rappelons que les spectres DNPA à la fois du film continu et du film nid d'abeille permettaient difficilement d'identifier la nature de cette morphologie, du fait de la largeur des pics de diffusion. Le spectre de DXPA du film continu P4 révélait quant à lui une ségrégation de type cylindrique. La MFA n'avait pas permis d'observer une quelconque ségrégation à la surface du film nid d'abeille. La structuration hiérarchique de ce copolymère P4, et il faut le souligner, révèle une organisation particulièrement élevée aux deux échelles. En effet les films nid d'abeille possèdent un réseau de pores parfaitement organisé et ceci sur une grande surface (quelques cm², Figure 39-B) mais également une séparation de phase de type cylindrique parfaitement orientée, perpendiculairement à la surface comme le montre

les images MET (Figure 41). Bien entendu, le PAAfBu est la plupart du temps utilisé comme précurseur de polyacide acrylique (PAA). Nous pouvons alors imaginer la formation de surface hiérarchiquement structurée avec des cylindres de PAA orientés normalement à la surface. Ces surfaces pourraient alors être utilisées comme membrane comme il en a déjà pu être le cas pour des films en nid d'abeille. En effet, en 2012, Wan *et al.* ont élaboré des membranes à partir de nid d'abeille formé à partir de polystyrène-*b*-poly(méthacrylate de N,N diméthyleaminoéthyle).¹³⁷ La structuration à l'échelle nano obtenue dans nos travaux pourrait alors permettre une fonctionnalité supplémentaire.

Les copolymères avec des phases acrylates étudiés dans cette partie ont permis d'étudier l'importance de paramètres tels que la température de transition vitreuse ou encore le produit χN sur l'élaboration de ces films doublement structurés. Nous venons en effet de voir que malgré un temps d'élaboration des films nid d'abeille rapide (typiquement de l'ordre d'une minute) ainsi que l'impossibilité d'appliquer un traitement thermique à ces derniers, une nano séparation de phase peut apparaître au sein des murs des films nid d'abeille. Ce résultat est à souligner puisque il constitué le challenge initial du projet de thèse, i-e savoir si il était possible de structurer les murs des films HC avec des copolymères coil-coil durant le procédé Breath Figure. Ainsi, les résultats très encourageant nous ont permis d'envisager l'étude de matériaux semblables avec des copolymères diblocs possédant d'autres fonctionnalités (cf Chapitre C).

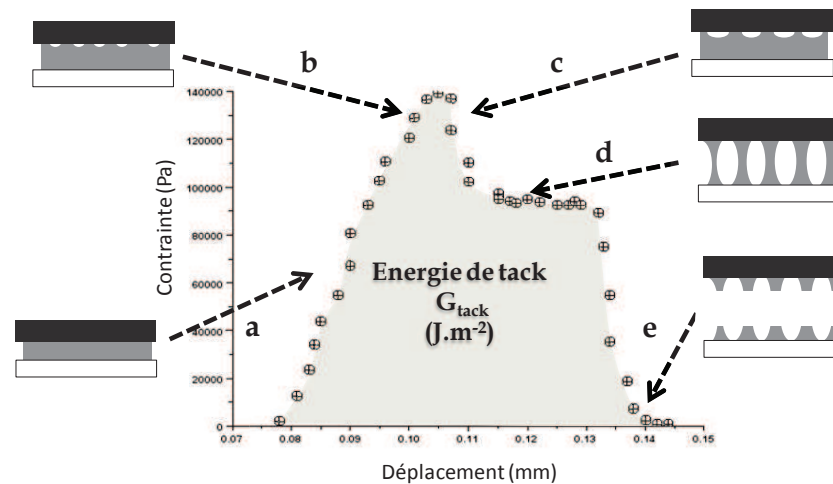
B-III.6 Perspectives : mise en évidence des propriétés d'adhésion des films doublement structurés

La partie précédente a permis de mettre en évidence l'importance de la présence d'un bloc de PS pour la formation de film HC organisés. Les copolymères à base de PAnBu présentent quant à eux un potentiel applicatif certain. En effet, le PAnBu possède des propriétés d'adhésion bien connues de nos jours^[14]. Cette phase élastomérique est caractérisée par un faible module du plateau caoutchoutique G_N° du fait d'une masse molaire d'enchevêtrement M_e élevée ($G_N^\circ = \rho RT / M_e$). Compte tenu des compétences transverses du laboratoire en chimie mais aussi en physique des polymères, nous avons pu tester les propriétés d'adhésion des films nid d'abeille à base de copolymère PAnBu-*b*-PS à l'aide d'un test de pégosité.

^[14] Thèse de doctorat de Nicolas Jullian, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2009.

B-III.6.1 Principe du test de pégosité : étude de la courbe de tack

La pégosité définit le caractère collant ou le pouvoir d'adhérence d'un matériau. Le test de « probe tack » repose sur la mise en contact à une pression donnée et pendant un temps donné d'un poinçon rigide cylindrique avec un film adhésif déposé sur un substrat puis de la rétraction à vitesse constante de ce dernier en mesurant la force nécessaire à cette rétraction. Le pégosimètre (voir description dans le chapitre E, p243) permet de mesurer au cours de la traction, la force nécessaire à la rupture du système adhésif/substrat en fonction du déplacement du poinçon (courbe de tack). La grandeur caractéristique et représentative de cette rupture est l'énergie de « tack » G_{tack} , qui représente l'aire sous la courbe contrainte = f(déformation) (Figure 42).



L'appareil de mesure utilisé était équipé d'une caméra rapide afin d'observer les phénomènes liés à la déformation de l'adhésif tels que la cavitation et la digitation et ainsi de les corroborer avec les zones caractéristiques de la courbe de tack (Figure 42). Ces zones caractéristiques sont : (a) déformation homogène de l'adhésif, la contrainte augmente linéairement en fonction de la déformation ; (b) création de cavités, sortie du régime linéaire ; (c) croissance latérale des cavités, la contrainte diminue et plus cette pente est faible plus la propagation est rapide. Cette phase est très dépendante de la rhéologie de l'adhésif ; (d) plateau de contrainte, les cavités croissent normalement à la surface. C'est la phase de fibrillation, qui est due à la présence de bulles. Cette fibrillation continue jusqu'au moment où l'air environnant pénètre au sein des cavités ; (e) Rupture cohésive ou adhésive de l'adhésif.

B-III.6.2 Apport des films nid d'abeille de PAnBu-*b*-PS

Dans cette étude d'adhésion, deux cas ont été étudiés : dans le premier, le film de PAnBu-*b*-PS, qu'il soit continu ou sous forme de nid d'abeille, est utilisé en tant qu'adhésif (B-III.6.2.1). Dans le second cas, le film (continu ou HC également) sert de support pour un adhésif (B-III.6.2.2). Cet adhésif, en l'occurrence un film d'homopolymère de PAnBu linéaire de faible masse molaire ($M_n = 8\,000\text{ g/mol}$) est déposé directement sur le film de copolymère. Les courbes de tack ont été étudiées dans les deux cas. Ces tests de pégosité ont été réalisés lors du stage de Master II de Cédric Giraudet. Bien entendu il s'agit ici de présenter des résultats préliminaires et d'ouvrir la réflexion sur l'adhésion des films poreux de type nid d'abeille, chose qui n'a pas encore été étudiée.

B-III.6.2.1 Film HC en tant qu'adhésif

Notons que pour ces tests d'adhésion, nous avons retenu le copolymère P1 pour l'élaboration des films nid d'abeille car ce copolymère possède la plus haute fraction en PAnBu. Les courbes de tack pour des films continus élaborés à partir du copolymère P1, permettent d'obtenir une énergie de tack $G_{\text{cont}} = 1,8 \pm 0,7\text{ J.m}^{-2}$. Leurs homologues poreux présentent, au vu de l'incertitude, une énergie de tack comparable $G_{\text{HC}} = 2,6 \pm 0,8\text{ J.m}^{-2}$. Ces résultats signifient que malgré une surface de contact réduite du fait de la présence des pores, l'énergie tackifiante reste présente et du même ordre qu'un film continu.

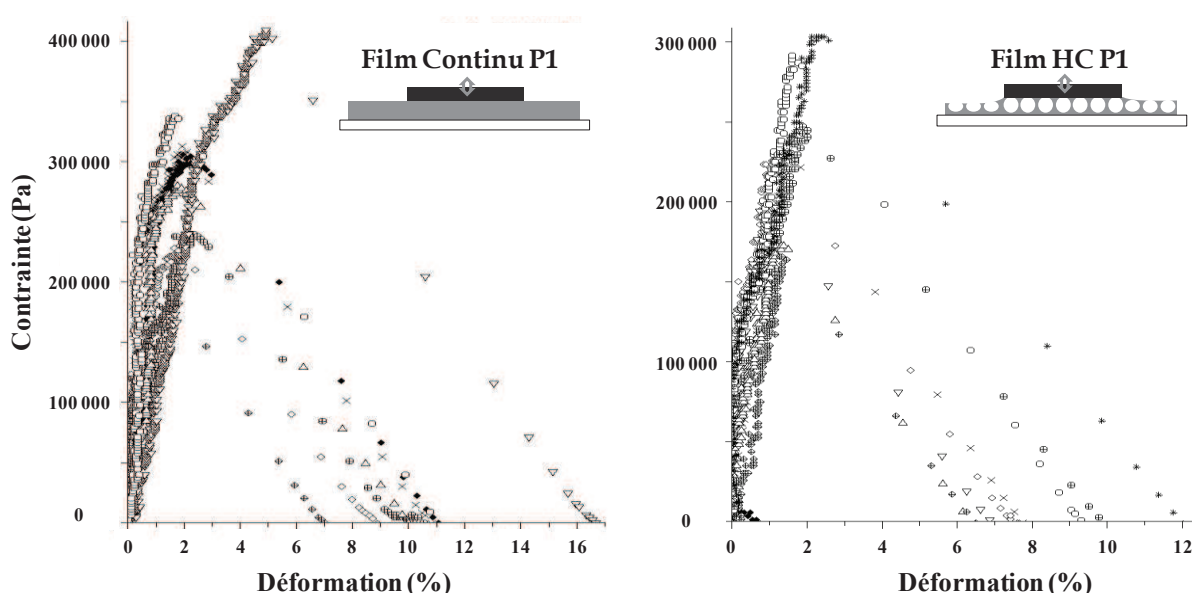


Figure 43- Courbes de tack pour les films continus (7 courbes pour 7 mesures) (gauche) et pour les films nid d'abeille (8 courbes pour 8 mesures). Tests réalisés avec une contrainte initiale de 40N pendant 200 sec et une vitesse de retrait du poinçon de $50\text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$.

D'un point de vue purement scientifique, nous pouvons alors avancer le fait que la surface poreuse est plus « efficace » en termes d'adhésion étant donné qu'à surface plus faible, elle fournit une adhésion comparable (après normalisation par la surface efficace).

B-III.6.2.2 Film HC en tant que substrat pour un adhésif

Dans cette deuxième étude, le film nid d'abeille (ou le film continu) sert de substrat pour un adhésif. Cet adhésif est un homopolymère de PAnBu ($M_n = 8000$ g/mol) de faible poids moléculaire afin d'être en dessous de la masse molaire d'enchevêtrement, signifiant un comportement purement visqueux. Dans une expérience type, l'homopolymère est donc déposé sur le film HC (ou continu), puis la mesure est effectuée.

Dans un premier temps, nous avons, dans le cas du film HC, essayé de connaître le comportement de cet homopolymère à la surface du film poreux. En d'autres termes, est-ce que le PAnBu est à même de venir remplir les pores (régime de Wenzel) ou un régime de type Cassie Baxter s'applique. Ces modèles, expliqués en détail dans le chapitre C, postulent que sur une surface rugueuse, un liquide peut venir épouser parfaitement la surface (Wenzel) ou alors vient se poser sur la rugosité (Cassie Baxter). Ceci ayant bien entendu une influence sur l'adhésion. Pour cela, nous avons procédé à une étude préalable de mesures des angles de contact d'une goutte de PAnBu sur un film continu et sur un film HC.

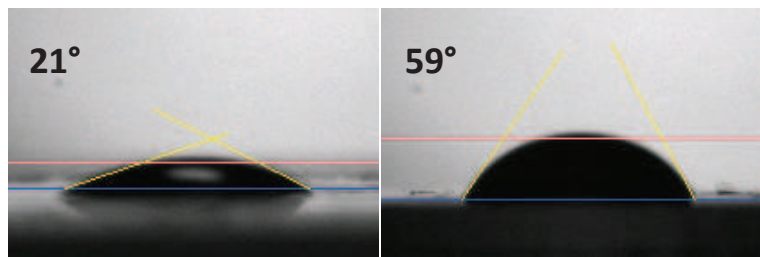


Figure 44- Image de microscopie optique d'une goutte de PAnBu ($M_n = 8000$ g/mol) déposée sur un film continu (gauche) et un film HC (droite)

L'angle de contact mesuré sur le film simple $\theta_{\text{cont}} = 21^\circ$ est plus faible que celui obtenu pour le film poreux $\theta_{\text{HC}} = 59^\circ$. Une augmentation de la rugosité entraîne donc une augmentation de l'angle de contact, significatif d'un régime de Cassie Baxter. Ainsi, par la connaissance de ces deux angles, nous pouvons, par application de la loi de Cassie Baxter, estimer la fraction de solide ϕ_{Pol} .

$$\varphi_{Pol} = \frac{(\cos \theta_{HC}) + 1}{(\cos \theta_{cont}) + 1} \quad Eq.8$$

La fraction de solide trouvée par l'intermédiaire de cette relation ($\varphi_{Pol} = 0,80$) est plus grande que celle obtenue à partir d'une image de microscopie électronique à balayage du film HC ($\varphi_{Pol} = 0,55$)¹⁵. Ceci signifie que le modèle de Cassie Baxter ne peut pas réellement s'appliquer, s'expliquant par un mouillage, partiel du film HC par l'homopolymère de PAnBu.

De plus, les énergies de tack mesurées dans cette deuxième expérience, sont également comparables compte-tenu des incertitudes ($G_{cont} = 3,5 \pm 0,4 \text{ J.m}^{-2}$ contre $G_{HC} = 2,9 \pm 0,8 \text{ J.m}^{-2}$). Une observation très intéressante a été faite lors de ces expériences. En effet, grâce à une caméra rapide placée sous l'échantillon, nous avons pu voir l'évolution du liquide depuis le début de la phase de retrait du poinçon (Figure 45). Dans le cas du film continu, un régime de digitation est observé. La digitation tient son origine de l'air qui rentre par les bords de l'échantillon lors du processus de décollement. Au contraire, ce phénomène de digitation n'est pas observé dans le cas du film HC. Un changement de régime est donc induit par la texturation de la surface.

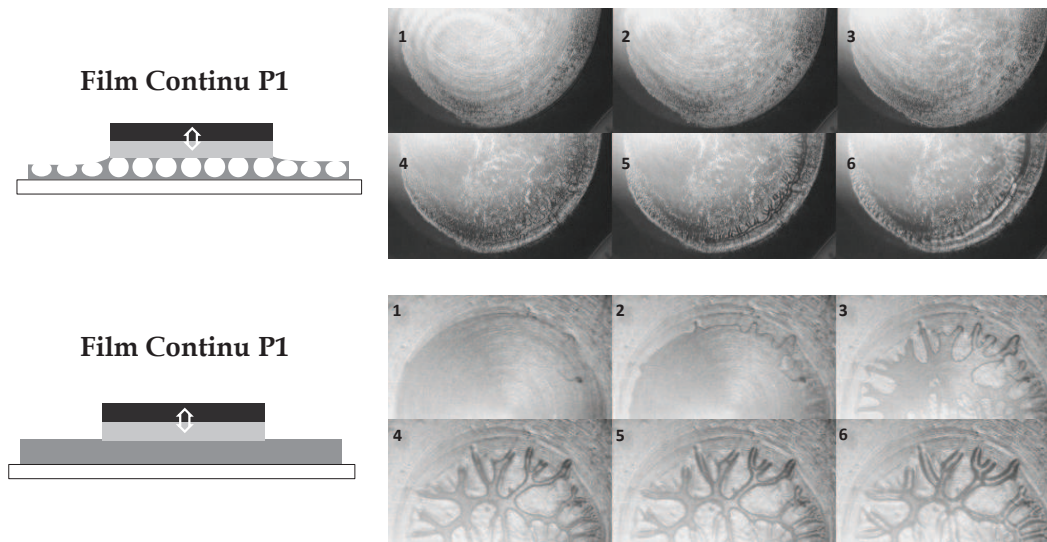


Figure 45- Images obtenues par une caméra de l'évolution des échantillons au cours de la phase de retrait des expériences de tack.

¹⁵ Nous estimons alors dans ce cas l'aire des pores sur l'aire totale du film par simple géométrie

Ces résultats préliminaires sur l'étude de l'adhésion des films nid d'abeille de PAnBu-b-PS sont encourageants bien qu'ils nécessitent un approfondissement pour la compréhension des phénomènes qui entre en jeu et qui pourrait expliquer par exemple ce phénomène de changement de régime (de la digitation pour le film continu à la cavitation pour le film nid d'abeille) lors de la phase de décollement.

B-IV. Conclusion

Ce chapitre B, dédié à l'élaboration de surface hiérarchiquement structuré fait intervenir plusieurs aspects de la chimie et physique des polymères. La chimie, de par l'utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides à permis la synthèse de copolymères diblocs bien définis de masse molaire élevée et de différentes natures : *PnBA-b-PS*, *PtBA-b-PS* et *PiBoA-b-PS*. Si ces copolymères se différencient par la nature de leur phase acrylate, ils ont été utilisés dans un premier temps pour étudier l'influence de la température de transition vitreuse et de la fraction massique en chacun des blocs sur la formation des films en nid d'abeille. Dans un second temps, nous avons abordé l'introduction d'une seconde structuration à l'échelle du nanomètre par l'intermédiaire de la séparation de phase pouvant avoir lieu pour les copolymères diblocs. Pour cela, et à partir des copolymères à base d'acrylate de *n*-butyle et de *tert*-butyle, l'influence du produit χN (caractérisant l'incompatibilité entre les deux blocs) sur l'obtention de structure hiérarchique à également été étudiée. Les films hiérarchiquement structurés possédant une phase élastomérique de type poly(acrylate de *n*-butyle) ont permis l'étude des propriétés d'adhésion particulières conférées à la fois par la texturation et la composition des films. Ainsi nous avons pu montrer par des tests préliminaires de pégeosité que les films poreux à base de *PAnBu-b-PS* permettaient l'augmentation de l'adhérence par unité de surface par rapport à un film continu non texturé. Même si l'homogénéité des matériaux reste à améliorer, ces premières recherches sur l'adhésion de film hiérarchiquement structurés entrouvrent de nouvelles perspectives dans l'élaboration d'adhésif. De plus, nous avons pu obtenir à partir d'un copolymère dibloc *PA t Bu-b-PS* une structuration hiérarchique avec un niveau d'ordre particulièrement élevé aux deux échelles (micromètre et nanomètre) malgré la rapidité du processus d'élaboration des films. Pour ces copolymères, la phase acrylate, précurseur d'acide acrylique pourrait permettre d'envisager l'élaboration de membranes techniques.

B-V. Références

1. Leibler, L., THEORY OF MICROPHASE SEPARATION IN BLOCK CO-POLYMERS. *Macromolecules* **1980**, 13, (6), 1602-1617.
2. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., BLOCK COPOLYMER THERMODYNAMICS - THEORY AND EXPERIMENT. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, 41, 525-557.
3. Bates, F. S.; Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Forster, S.; Rosedale, J. H.; Almdal, K.; Mortensen, K., FLUCTUATIONS, CONFORMATIONAL ASYMMETRY AND BLOCK-COPOLYMER PHASE-BEHAVIOR. *Faraday Discussions* **1994**, 98, 7-18.
4. Fredrickson, G. H.; Bates, F. S., Dynamics of block copolymers: Theory and experiment. *Annual Review of Materials Science* **1996**, 26, 501-550.
5. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block copolymers - Designer soft materials. *Physics Today* **1999**, 52, (2), 32-38.
6. Flory, P. J., Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, (8), 660-661.
7. Huggins, M. L., Solutions of long chain compounds. *Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, (5), 440-440.
8. Matsen, M. W.; Bates, F. S., Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **1996**, 29, (4), 1091-1098.
9. Segalman, R. A., Patterning with block copolymer thin films. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2005**, 48, (6), 191-226.
10. Darling, S. B., Directing the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (10), 1152-1204.
11. Matsen, M. W.; Bates, F. S., Origins of complex self-assembly in block copolymers. *Macromolecules* **1996**, 29, (23), 7641-7644.
12. Matsen, M. W.; Bates, F. S., Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *Journal of Chemical Physics* **1997**, 106, (6), 2436-2448.
13. Leibler, L.; Benoit, H., THEORY OF CORRELATIONS IN PARTLY LABELED HOMOPOLYMER MELTS. *Polymer* **1981**, 22, (2), 195-201.
14. Hong, K. M.; Noolandi, J., THE EFFECT OF POLYDISPERSITY ON THE MICROPHASE SEPARATION OF A BLOCK COPOLYMER SYSTEM. *Polymer Communications* **1984**, 25, (9), 265-268.

15. Benoit, H.; Hadziioannou, G., SCATTERING-THEORY AND PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS WITH VARIOUS ARCHITECTURES IN THE HOMOGENEOUS BULK STATE. *Macromolecules* **1988**, 21, (5), 1449-1464.
16. Burger, C.; Ruland, W.; Semenov, A. N., POLYDISPERSITY EFFECTS ON THE MICROPHASE-SEPARATION TRANSITION IN BLOCK COPOLYMERS. *Macromolecules* **1990**, 23, (13), 3339-3346.
17. Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A., Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, (9), 875-893.
18. Cooke, D. M.; Shi, A. C., Effects of polydispersity on phase behavior of diblock copolymers. *Macromolecules* **2006**, 39, (19), 6661-6671.
19. Matsen, M. W., Polydispersity-induced macrophase separation in diblock copolymer melts. *Physical Review Letters* **2007**, 99, (14).
20. Matyjaszewski, K.; Spanswick, J., Controlled/living radical polymerization. *Materials Today* **2005**, 8, (3), 26-33.
21. Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K., Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, (10), 2083-2134.
22. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K., Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (1), 93-146.
23. Olivier, A.; Meyer, F.; Raquez, J. M.; Damman, P.; Dubois, P., Surface-initiated controlled polymerization as a convenient method for designing functional polymer brushes: From self-assembled monolayers to patterned surfaces. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, (1), 157-181.
24. Siegwart, D. J.; Oh, J. K.; Matyjaszewski, K., ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, (1), 18-37.
25. Gregory, A.; Stenzel, M. H., Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature's building blocks. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, (1), 38-105.
26. Beija, M.; Charreyre, M. T.; Martinho, J. M. G., Dye-labelled polymer chains at specific sites: Synthesis by living/controlled polymerization. *Progress in Polymer Science* **2011**, 36, (4), 568-602.

27. Szwarc, M., LIVING POLYMERS. *Nature* **1956**, 178, (4543), 1168-1169.
28. Muller, A. H. E.; Zhuang, R. G.; Yan, D. Y.; Litvinenko, G., KINETIC-ANALYSIS OF LIVING POLYMERIZATION PROCESSES EXHIBITING SLOW EQUILIBRIA .1. DEGENERATIVE TRANSFER (DIRECT ACTIVITY EXCHANGE BETWEEN ACTIVE AND DORMANT SPECIES) - APPLICATION TO GROUP-TRANSFER POLYMERIZATION. *Macromolecules* **1995**, 28, (12), 4326-4333.
29. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Wang, J. S., CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATIONS - THE USE OF ALKYL IODIDES IN DEGENERATIVE TRANSFER. *Macromolecules* **1995**, 28, (6), 2093-2095.
30. Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B., Reverse iodine transfer polymerization of methyl acrylate and n-butyl acrylate. *Macromolecules* **2005**, 38, (15), 6299-6309.
31. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M., LIVING RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLATES BY ORGANOCOBALT PORPHYRIN COMPLEXES. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, (17), 7943-7944.
32. Arvanitopoulos, L. D.; Greuel, M. P.; Harwood, H. J., LIVING FREE-RADICAL POLYMERIZATION USING ALKYL COBALOXIMES AS PHOTOINITIATORS. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1994**, 208, 402-POLY.
33. Debuigne, A.; Poli, R.; Jerome, C.; Jerome, R.; Detrembleur, C., Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects. *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, (3), 211-239.
34. Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C. L.; Berge, C. T.; Fryd, M., NARROW POLYDISPERSITY BLOCK-COPOLYMERS BY FREE-RADICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF MACROMONOMERS. *Macromolecules* **1995**, 28, (15), 5381-5385.
35. Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules* **1998**, 31, (16), 5559-5562.
36. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living radical polymerization by the RAFT process. *Australian Journal of Chemistry* **2005**, 58, (6), 379-410.
37. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, 62, (11), 1402-1472.

38. Fischer, H., The persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3581-3610.
39. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K., CONTROLLED LIVING RADICAL POLYMERIZATION - ATOM-TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF TRANSITION-METAL COMPLEXES. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (20), 5614-5615.
40. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., POLYMERIZATION OF METHYL-METHACRYLATE WITH THE CARBON-TETRACHLORIDE DICHLOROTRIS(TRIPHENYLPHOSPHINE)RUTHENIUM(II) METHYLALUMINUM BIS(2,6-DI-TERT-BUTYLPHENOXIDE) INITIATING SYSTEM - POSSIBILITY OF LIVING RADICAL POLYMERIZATION. *Macromolecules* **1995**, 28, (5), 1721-1723.
41. Haddleton, D. M.; Crossman, M. C.; Dana, B. H.; Duncalf, D. J.; Heming, A. M.; Kukulj, D.; Shooter, A. J., Atom transfer polymerization of methyl methacrylate mediated by alkylpyridylmethanimine type ligands, copper(I) bromide, and alkyl halides in hydrocarbon solution. *Macromolecules* **1999**, 32, (7), 2110-2119.
42. Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. H., Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (4), 674-680.
43. Matyjaszewski, K.; Shipp, D. A.; Wang, J. L.; Grimaud, T.; Patten, T. E., Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **1998**, 31, (20), 6836-6840.
44. Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., Optimization of atom transfer radical polymerization using Cu(I)/tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a catalyst. *Macromolecules* **2000**, 33, (23), 8629-8639.
45. Shipp, D. A.; Wang, J. L.; Matyjaszewski, K., Synthesis of acrylate and methacrylate block copolymers using atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **1998**, 31, (23), 8005-8008.
46. Teodorescu, M.; Matyjaszewski, K., Atom transfer radical polymerization of (meth)acrylamides. *Macromolecules* **1999**, 32, (15), 4826-4831.
47. Wang, X. S.; Armes, S. P., Facile atom transfer radical polymerization of methoxy-capped oligo(ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature. *Macromolecules* **2000**, 33, (18), 6640-6647.

48. Xia, J. H.; Matyjaszewski, K., Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization using multidentate amine ligands. *Macromolecules* **1997**, 30, (25), 7697-7700.
49. Delaude, L.; Delfosse, S.; Richel, A.; Demonceau, A.; Noels, A. F., Tuning of ruthenium N-heterocyclic carbene catalysts for ATRP. *Chemical Communications* **2003**, (13), 1526-1527.
50. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F., Kharasch addition and controlled atom transfer radical polymerisation (ATRP) of vinyl monomers catalysed by Grubbs' ruthenium-carbene complexes. *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, (31), 5689-5693.
51. Matyjaszewski, K.; Wei, M. L.; Xia, J. H.; McDermott, N. E., Controlled/"living" radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes. *Macromolecules* **1997**, 30, (26), 8161-8164.
52. Teodorescu, M.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., Halide anions as ligands in iron-mediated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2000**, 33, (7), 2335-2339.
53. Wakioka, M.; Baek, K. Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., Possibility of living radical polymerization of vinyl acetate catalyzed by iron(I) complex. *Macromolecules* **2002**, 35, (2), 330-333.
54. Ng, Y. H.; di Lena, F.; Chai, C. L. L., Atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate mediated by iron(II) chloride in the presence of polyethers as both solvents and ligands. *Macromolecular Research* **2012**, 20, (6), 552-558.
55. Yu, H. L.; Zhang, Z. B.; Cheng, Z. P.; Zhu, J.; Zhou, N. C.; Zhang, W.; Zhu, X. L., ATRP of Styrene Catalyzed by Elemental Fe(0) and Br₂: An Easy and Economical ATRP Process. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2012**, 50, (11), 2182-2187.
56. Zhang, H. Q.; Schubert, U. S., Iron halide mediated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with n-alkyl-2-pyridylmethanimine as the ligand. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, 42, (19), 4882-4894.
57. Zhang, L. F.; Cheng, Z. P.; Tang, F.; Li, Q.; Zhu, X. L., Iron(III)-Mediated ATRP of methyl methacrylate using activators generated by electron transfer. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, (16), 1705-1713.

58. Duquesne, E.; Habimana, J.; Degee, P.; Dubois, P., Nickel-catalyzed supported ATRP of methyl methacrylate using cross-linked polystyrene triphenylphosphine as ligand. *Macromolecules* **2005**, 38, (24), 9999-10006.
59. Li, P.; Qiu, K. Y., Nickel-mediated living radical polymerization of styrene in conjunction with tetraethylthiuram disulfide. *Polymer* **2002**, 43, (22), 5873-5877.
60. O'Reilly, R. K.; Shaver, M. P.; Gibson, V. C., Nickel(II) alpha-diimine catalysts for the atom transfer radical polymerization of styrene. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, (13), 4417-4420.
61. Champouret, Y.; MacLeod, K. C.; Smith, K. M.; Patrick, B. O.; Poli, R., Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate with Cyclopentadienyl Chromium,beta-Diketimate Complexes: ATRP vs OMRP. *Organometallics* **2010**, 29, (14), 3125-3132.
62. Smith, K. M.; McNeil, W. S.; Abd-El-Aziz, A. S., Organometallic-Mediated Radical Polymerization: Developing Well-Defined Complexes for Reversible Transition Metal-Alkyl Bond Homolysis. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, 211, (1), 10-16.
63. Brandts, J. A. M.; van de Geijn, P.; van Faassen, E. E.; Boersma, J.; van Koten, G., Controlled radical polymerization of styrene in the presence of lithium molybdate(V) complexes and benzylic halides. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 584, (2), 246-253.
64. Maria, S.; Stoffelbach, F.; Mata, J.; Daran, J. C.; Richard, P.; Poli, R., The radical trap in atom transfer radical polymerization need not be thermodynamically stable. A study of the MoX₃(PMe₃)₃ catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (16), 5946-5956.
65. Stoffelbach, F.; Claverie, J.; Poli, R., Atom transfer radical polymerisation of styrene controlled by phosphine-containing coordination compounds of Mo(III)/Mo(IV). *Comptes Rendus Chimie* **2002**, 5, (1), 37-42.
66. Stoffelbach, F.; Poli, R.; Maria, S.; Richard, P., How the interplay of different control mechanisms affects the initiator efficiency factor in controlled radical polymerization: An investigation using organometallic Mo-III-based catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, (15), 3133-3143.
67. Kameda, N., Living radical polymerization of methyl methacrylate with a rhodium(III) complex-organic halide system in dimethyl sulfoxide. *Polymer Journal* **2006**, 38, (6), 516-522.

68. Opstal, T.; Zednik, J.; Sedlacek, J.; Svoboda, J.; Vohlidal, J.; Verpoort, F., Atom transfer radical polymerization of styrene and methyl methacrylate induced by Rh-(cycloocta-1,5-diene) complexes. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2002**, 67, (12), 1858-1871.
69. High, L. R. H.; Holder, S. J.; Penfold, H. V., Synthesis of star polymers of styrene and alkyl (meth)acrylates from a porphyrin initiator core via ATRP. *Macromolecules* **2007**, 40, (20), 7157-7165.
70. Qiu, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., Emulsion polymerization of n-butyl methacrylate by reverse atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **1999**, 32, (9), 2872-2875.
71. Xia, J. H.; Matyjaszewski, K., Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization of styrene initiated by peroxides. *Macromolecules* **1999**, 32, (16), 5199-5202.
72. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K., Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2005**, 38, (10), 4139-4146.
73. Min, K.; Gao, H. F.; Matyjaszewski, K., Preparation of homopolymers and block copolymers in miniemulsion by ATRP using activators generated by electron transfer (AGET). *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (11), 3825-3830.
74. Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K., Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene. *Macromolecules* **2006**, 39, (1), 39-45.
75. Guliashvili, T.; Percec, V., A comparative computational study of the homolytic and heterolytic bond dissociation energies involved in the activation step of ATRP and SET-LRP of vinyl monomers. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2007**, 45, (9), 1607-1618.
76. Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S., Ultrafast synthesis of ultrahigh molar mass polymers by metal-catalyzed living radical polymerization of acrylates, methacrylates, and vinyl chloride mediated by SET at 25 degrees C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (43), 14156-14165.

77. Peng, C. H.; Zhong, M. J.; Wang, Y.; Zhang, Y. Z.; Konkolewicz, D.; Magenau, A. J. D.; Matyjaszewski, K., Supplemental activator and reducing agent: The true role of copper(0) in ATRP. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2011**, 242.
78. Zhang, Y. Z.; Wang, Y.; Matyjaszewski, K., ATRP of Methyl Acrylate with Metallic Zinc, Magnesium, and Iron as Reducing Agents and Supplemental Activators. *Macromolecules* **2011**, 44, (4), 683-685.
79. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., NARROW MOLECULAR-WEIGHT RESINS BY A FREE-RADICAL POLYMERIZATION PROCESS. *Macromolecules* **1993**, 26, (11), 2987-2988.
80. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y., Controlled free-radical polymerization in the presence of a novel asymmetric nitroxyl radical. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, 213, 465-POLY.
81. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3661-3688.
82. Charleux, B.; Lansalot, M.; Vairon, J. P.; Pirri, R.; Tordo, P., Nitroxide-mediated controlled free-radical emulsion polymerization of styrene. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1999**, 218, U412-U412.
83. Farcet, C.; Charleux, B.; Pirri, R., Poly(n-butyl acrylate) homopolymer and poly n-butyl acrylate-b-(n-butyl acrylate-co-styrene) block copolymer prepared via nitroxide-mediated living/controlled radical polymerization in miniemulsion. *Macromolecules* **2001**, 34, (12), 3823-3826.
84. Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. P., Nitroxide-mediated controlled free-radical emulsion polymerization of styrene and n-butyl acrylate with a water-soluble alkoxyamine as initiator. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (45), 6186-6189.
85. Marque, S.; Le Mercier, C.; Tordo, P.; Fischer, H., Factors influencing the C-O-bond homolysis of trialkylhydroxylamines. *Macromolecules* **2000**, 33, (12), 4403-4410.
86. Dufils, P. E.; Petit, C.; Gimes, D.; Beaudouin, E.; Marque, S.; Bertin, D.; Tordo, P.; Guerret, O.; Couturier, J. L., Use of functional alkoxyamines for block copolymers synthesis. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2004**, 227, U401-U401.

87. Robin, S.; Guerret, O.; Couturier, J. L.; Pirri, R.; Gnanou, Y., Synthesis and characterization of poly(styrene-*b*-*n*-butyl acrylate-*b*-styrene) triblock copolymers using a dialkoxyamine as initiator. *Macromolecules* **2002**, 35, (10), 3844-3848.
88. Farcet, C.; Nicolas, J.; Charleux, B., Kinetic study of the nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of *n*-butyl acrylate in aqueous miniemulsions. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2002**, 40, (24), 4410-4420.
89. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y., Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and *n*-butyl acrylate in the presence of an acyclic beta-phosphonylated nitroxide. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (25), 5929-5939.
90. Robin, S.; Gnanou, Y., In 2000; Vol. 768, pp 334-346.
91. Robin, S.; Gnanou, Y., Polystyrene/polyacrylate block copolymer synthesis using an acyclic β -phosphonylated nitroxide. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **1999**, 40, (2), 387-388.
92. Beuermann, S.; Buback, M., Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, (2), 191-254.
93. Beuermann, S.; Paquet, D. A.; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. A., Determination of free-radical propagation rate coefficients of butyl, 2-ethylhexyl, and dodecyl acrylates by pulsed-laser polymerization. *Macromolecules* **1996**, 29, (12), 4206-4215.
94. Dervaux, B.; Junkers, T.; Schneider-Baumann, M.; Du Prez, F. E.; Barner-Kowollik, C., Propagation Rate Coefficients of Isobornyl Acrylate, tert-Butyl Acrylate and 1-Ethoxyethyl Acrylate: A High Frequency PLP-SEC Study. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, 47, (23), 6641-6654.
95. Robin, S.; Gnanou, Y., Triblock copolymers based on styrene and *n*-butyl acrylate by nitroxide-mediated radical polymerization: Problems and solutions. *Macromolecular Symposia* **2001**, 165, 43-53.
96. Tortosa, K.; Smith, J. A.; Cunningham, M. F., Synthesis of polystyrene-block-poly (butyl acrylate) copolymers using nitroxide-mediated living radical polymerization in miniemulsion. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, (12), 957-961.
97. Davis, K. A.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K., Preparation of block copolymers of polystyrene and poly (t-butyl acrylate) of various molecular weights and architectures

by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2000**, 38, (12), 2274-2283.

98. Lessard, B.; Tervo, C.; Maric, M., High-Molecular-Weight Poly(tert-butyl acrylate) by Nitroxide-Mediated Polymerization: Effect of Chain Transfer to Solvent. *Macromolecular Reaction Engineering* **2009**, 3, (5-6), 245-256.

99. Goto, A.; Fukuda, T., Kinetic study on nitroxide-mediated free radical polymerization of tert-butyl acrylate. *Macromolecules* **1999**, 32, (3), 618-623.

100. Becer, C. R.; Paulus, R. M.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S., Optimization of the nitroxide-mediated radical polymerization conditions for styrene and tert-butyl acrylate in an automated parallel synthesizer. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, 44, (21), 6202-6213.

101. Appelt, M.; Schmidt-Naake, G., Stable free-radical copolymerization of styrene with acrylates using OH-TEMPO. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, (5), 637-644.

102. Hutchinson, R. A.; Paquet, D. A.; McMinn, J. H.; Fuller, R. E., Measurement of free-radical propagation rate coefficients for ethyl, butyl, and isobutyl methacrylates by pulsed-laser polymerization. *Macromolecules* **1995**, 28, (11), 4023-4028.

103. Lyons, R. A.; Hutovic, J.; Piton, M. C.; Christie, D. I.; Clay, P. A.; Manders, B. G.; Kable, S. H.; Gilbert, R. G., Pulsed-Laser Polymerization Measurements of the Propagation Rate Coefficient for Butyl Acrylate. *Macromolecules* **1996**, 29, (6), 1918-1927.

104. Gaborieau, M.; Nicolas, J.; Save, M.; Charleux, B.; Vairon, J. P.; Gilbert, R. G.; Castignolles, P., Separation of complex branched polymers by size-exclusion chromatography probed with multiple detection. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1190, (1-2), 215-223.

105. Reyes, Y.; Asua, J. M., Revisiting Chain Transfer to Polymer and Branching in Controlled Radical Polymerization of Butyl Acrylate. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, (1), 63-67.

106. Ahmad, N. M.; Charleux, B.; Farcet, C.; Ferguson, C. J.; Gaynor, S. G.; Hawket, B. S.; Heatley, F.; Klumperman, B.; Konkolewicz, D.; Lovell, P. A.; Matyjaszewski, K.; Venkatesh, R., Chain Transfer to Polymer and Branching in Controlled Radical Polymerizations of n-Butyl Acrylate. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, (23), 2002-2021.

107. Konkolewicz, D.; Sosnowski, S.; D'Hooge, D. R.; Szymanski, R.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; Matyjaszewski, K., Origin of the Difference between Branching in Acrylates Polymerization under Controlled and Free Radical Conditions: A Computational Study of Competitive Processes. *Macromolecules* **2011**, 44, (21), 8361-8373.
108. Ruzette, A. V. G.; Banerjee, P.; Mayes, A. M.; Pollard, M.; Russell, T. P.; Jerome, R.; Slawecki, T.; Hjelm, R.; Thiyagarajan, P., Phase behavior of diblock copolymers between styrene and n-alkyl methacrylates. *Macromolecules* **1998**, 31, (24), 8509-8516.
109. Ruzette, A. V.; Tence-Girault, S.; Leibler, L.; Chauvin, F.; Bertin, D.; Guerret, O.; Gerard, P., Molecular disorder and mesoscopic order in polydisperse acrylic block copolymers prepared by controlled radical polymerization. *Macromolecules* **2006**, 39, (17), 5804-5814.
110. Sato, E.; Emoto, T.; Zetterlund, P. B.; Yamada, B., Influence of mid-chain radicals on acrylate free radical polymerization: Effect of ester alkyl group. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, (14), 1829-1839.
111. Aydin, S.; Erdogan, T.; Sakar, D.; Hizal, G.; Cankurtaran, O.; Tunca, U.; Karaman, F., Detection of microphase separation in poly(tert-butyl acrylate-b-methyl methacrylate) synthesized via atom transfer radical polymerization by inverse gas chromatography. *European Polymer Journal* **2008**, 44, (7), 2115-2122.
112. Inglis, A. J.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C., Ultra-Fast RAFT-HDA Click Conjugation: An Efficient Route to High Molecular Weight Block Copolymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, (21), 1792-1798.
113. Caretti, I.; Dervaux, B.; Du Prez, F. E.; Van Doorslaer, S., The Nature of Cu(II) Species in ATRP: New Insights via EPR. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2010**, 48, (7), 1493-1501.
114. D'Hooge, D. R.; Reyniers, M. F.; Stadler, F. J.; Dervaux, B.; Bailly, C.; Du Prez, F. E.; Marin, G. B., Atom Transfer Radical Polymerization of Isobornyl Acrylate: A Kinetic Modeling Study. *Macromolecules* **2010**, 43, (21), 8766-8781.
115. Wong, E. H. H.; Stenzel, M. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C., Spin Capturing with "Clickable" Nitrones: Generation of Miktoarmed Star Polymers. *Macromolecules* **2010**, 43, (8), 3785-3793.
116. Inglis, A. J.; Barner-Kowollik, C., Visualizing the efficiency of rapid modular block copolymer construction. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, (1), 126-136.

117. Khandelwal, D.; Hooda, S.; Brar, A. S., Configurational sequence determination of poly(isobornyl acrylate) by NMR spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **2011**, 991, (1-3), 24-30.
118. Khandelwal, D.; Hooda, S.; Brar, A. S.; Shankar, R., 1D and 2D NMR studies of isobornyl acrylate - Methyl methacrylate copolymers. *Journal of Molecular Structure* **2011**, 1004, (1-3), 121-130.
119. Rajendrakumar, K.; Dhamodharan, R., Spontaneous Cu(I)Br-PMDETA-Mediated Polymerization of Isobornyl Methacrylate in Heterogeneous Aqueous Medium at Ambient Temperature. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2011**, 49, (10), 2165-2172.
120. Wong, E. H. H.; Stenzel, M. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C., Embedding Multiple Site-Specific Functionalities into Polymer Chains via Nitron-Mediated Radical Coupling Reactions. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2011**, 49, (10), 2118-2126.
121. Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Fossum, E.; Nakagawa, Y., Synthesis of block, graft and star polymers from inorganic macroinitiators. *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, 12, (10-11), 667-673.
122. Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Pyun, J.; Kickelbick, G.; Diamanti, S., Synthesis and characterization of star polymers with varying arm number, length, and composition from organic and hybrid inorganic/organic multifunctional initiators. *Macromolecules* **1999**, 32, (20), 6526-6535.
123. Richard, R. E.; Schwarz, M.; Ranade, S.; Chan, A. K.; Matyjaszewski, K.; Sumerlin, B., Evaluation of acrylate-based block copolymers prepared by atom transfer radical polymerization as matrices for paclitaxel delivery from coronary stents. *Biomacromolecules* **2005**, 6, (6), 3410-3418.
124. Dervaux, B.; Van Camp, W.; Van Renterghem, L.; Du Prez, F. E., Synthesis of poly(isobornyl acrylate) containing copolymers by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, 46, (5), 1649-1661.
125. Jakubowski, W.; Juhari, A.; Best, A.; Koynov, K.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K., Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers. *Polymer* **2008**, 49, (6), 1567-1578.

126. Van Renterghem, L. M.; Lammens, M.; Dervaux, B.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Du Prez, F. E., Design and use of organic nanoparticles prepared from star-shaped polymers with reactive end groups. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (32), 10802-10811.
127. Lammens, M.; Fournier, D.; Fijten, M. W. M.; Hoogenboom, R.; Du Prez, F., Star-Shaped Polyacrylates: Highly Functionalized Architectures via CuAAC Click Conjugation. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, (23), 2049-2055.
128. Cui, Y. Y.; Yang, J. W.; Zeng, Z. H.; Zeng, Z.; Chen, Y. L., Unique morphology and properties study of polyacrylate obtained via frontal photopolymerization. *Polymer* **2007**, 48, (20), 5994-6001.
129. Lopez-Garcia, M. D. C.; Beebe, D. J.; Crone, W. C., Characterization of poly(isobornyl acrylate) as a construction material for microfluidic applications. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, (4), 1894-1902.
130. Voit, W.; Ware, T.; Dasari, R. R.; Smith, P.; Danz, L.; Simon, D.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Gall, K., High-Strain Shape-Memory Polymers. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, (1), 162-171.
131. Zorn, A. M.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C., Synthesis of a Macromonomer Library from High-Temperature Acrylate Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, (23), 2028-2035.
132. Connal, L. A.; Vestberg, R.; Gurr, P. A.; Hawker, C. J.; Qiao, G. G., Patterning on nonplanar substrates: Flexible honeycomb films from a range of self-assembling star copolymers. *Langmuir* **2008**, 24, (2), 556-562.
133. Ghannam, L.; Manguian, M.; Francois, J.; Billon, L., A versatile route to functional biomimetic coatings: ionomers for honeycomb-like structures. *Soft Matter* **2007**, 3, (12), 1492-1499.
134. Fukuhira, Y.; Yabu, H.; Ijiro, K.; Shimomura, M., Interfacial tension governs the formation of self-organized honeycomb-patterned polymer films. *Soft Matter* **2009**, 5, (10), 2037-2041.
135. Billon, L.; Manguian, M.; Pellerin, V.; Joubert, M.; Eterradosi, O.; Garay, H., Tailoring Highly Ordered Honeycomb Films Based on Ionomer Macromolecules by the Bottom-Up Approach. *Macromolecules* **2009**, 42, (1), 345-356.

136. Hamley, I. W., Nanotechnology with soft materials. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, (15), 1692-1712.
137. Wan, L.-S.; Li, J.-W.; Ke, B.-B.; Xu, Z.-K., Ordered Microporous Membranes Templated by Breath Figures for Size-Selective Separation. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, (1), 95-98.

-CHAPITRE C-

Les films nid d'abeille fonctionnalisés par insertion d'une seconde structuration : vers l'élaboration de surface stimuable

C-I. Introduction	120
C-II. Elaboration de structures hiérarchiques à base de PS- <i>b</i> -PAA sensibles au pH	122
C-II.1 Synthèse de copolymères diblocs contenant une phase PEEA, précurseur de PAA	122
C-II.1.1 Présentation et synthèse du monomère	122
C-II.1.2 Synthèse des copolymères diblocs	123
C-II.1.2.1 Stratégie de synthèse	123
C-II.1.2.2 Synthèse des copolymères par ATRP et Cu(0)	125
C-II.1.3 Déprotection des unités PEEA : formation du PAA	127
C-II.2 Nano structuration des copolymères dans les films continus	129
C-II.3 Etude de la double structuration dans les films HC	130
C-II.4 Mouillabilité des films	135
C-III. Vers l'élaboration de films « intelligents » à base d'un copolymère PS- <i>b</i> -P4VP sensible au pH	139
C-III.1 Synthèse de copolymères diblocs contenant une phase sensible au pH par NMP : la 4-VinylPyridine	140
C-III.2 Etude de la structuration des films	142
C-III.3 Mouillabilité des films	145
C-IV. Conclusion	150
C-V. Références	151

C-I. Introduction

« Stimulus » : *lit.* facteur externe ou interne capable de déclencher une réaction donnée. Les matériaux stimulables sont définis comme des matériaux qui présentent des changements physiques, comportementaux relativement important en réponse à des variations des conditions environnementales. On peut alors parler de matériaux intelligents. Les stimuli peuvent être multiples : le pH, la température, un champ électrique ou magnétique ou encore la lumière sont des candidats potentiels. La chimie des polymères œuvre dans l'élaboration de polymères toujours plus fonctionnels et fonctionnalisables. Nous avons vu dans le chapitre B précédent qu'il est possible de former des films nid d'abeille hiérarchiquement structurés par le procédé Breath Figure appliqué à des copolymères diblocs adaptés. Des films aux propriétés d'adhésion particulières ont ainsi été formés. Il s'agit dans le présent chapitre de conférer aux films, toujours par le biais de la hiérarchisation de la matière par les copolymères diblocs, des propriétés de mouillabilité particulière en réponse à un stimulus. L'idée est donc de créer des films nid d'abeille intelligents à partir de copolymères dits amphiphiles, *i-e* contenant un bloc hydrophobe et un bloc hydrophile.

Dans une première partie (C-II), la sensibilité des films nid d'abeille est apportée par une phase de poly(acide acrylique). Le stimulus considéré est donc le potentiel hydrogène (pH). Des travaux précédents sur ce type de système ont révélé la présence d'une seconde porosité non contrôlée lors de l'élaboration des films nid d'abeille. Dans ce travail, une autre approche faisant intervenir la synthèse d'un bloc précurseur du poly(acide acrylique) a donc été considérée pour contourner ce problème. Pour la synthèse de ces copolymères, une technique de polymérisation radicalaire contrôlée impliquant un équilibre redox à température ambiante sera utilisé. Le poly(acide polyacrylique) étant obtenu *in situ* par thermo-dégradation du bloc précurseur, le choix de cette technique de polymérisation réalisée à température ambiante est de ce fait adapté. Dans une deuxième partie (C-III), un autre système basé sur l'utilisation de copolymères amphiphiles à base de poly(4-vinylpyridine) a été étudié. Pour ce système, les copolymères diblocs seront synthétisés par la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Dans ce cas également, la phase hydrophile sera sensible au pH.

Tout comme dans le chapitre précédent, ces matériaux feront l'objet d'une caractérisation complète par microscopie optique, MFA, microscopie électronique à transmission (MET), par DXPA et par DNPA. Bien entendu, afin de valider le comportement stimuable des films nid d'abeille, des mesures d'angles de contact seront effectuées. De plus, l'effet de la rugosité sur la mouillabilité des films sera aussi étudié. La notion de réversibilité, qui définit la capacité des matériaux à revenir dans leur état initial, sera également abordée.

C-II. Elaboration de structures hiérarchiques à base de PS-*b*-PAA sensibles au pH

Dans cette partie, le but final est l'élaboration de films nid d'abeille à partir de copolymères diblocs de poly(styrène)-*b*-poly(acide acrylique) PS-*b*-PAA. Pour ce système, Stenzel *et al.* avaient observé une seconde porosité non contrôlée dans les films HC.¹ Afin de contourner ce problème, notre stratégie consiste à utiliser un copolymère diblocs hydrophobe de poly(styrène)-*b*-poly(acrylate d'éthoxyéthyle) PS-*b*-PAEE, précurseur du PS-*b*-PAA pour la formation des films. Le copolymère PS-*b*-PAA peut alors être obtenu directement au sein du film nid d'abeille par thermo-dégradation de la phase PAEE. La sensibilité au pH sera envisagée par étude de la mouillabilité de la surface structurée au dessus et en dessous du pKa. Compte tenu de cette sensibilité de la phase à la température, une méthode de synthèse des copolymères à température ambiante a du être envisagée et sera décrite dans la partie C-II.1. La formation des films polymères poreux structurés à plusieurs échelles sera abordée dans les parties C-II.1, 2 et 3 et la mouillabilité des films sera étudiée en fonction du pH dans une dernière partie (C-II.4). Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec le Pr. Filip Du Prez et le Dr. Wim Van Camp du groupe « Polymer Chemistry Research » à Ghent en Belgique. Il s'agit d'un projet en cours de développement mais nous avons tout de même choisi de donner ici les premiers résultats en termes de synthèse des copolymères, d'élaboration des surfaces structurées et d'étude de mouillabilité.

C-II.1 Synthèse de copolymères diblocs contenant une phase PEEA, précurseur de PAA

C-II.1.1 Présentation et synthèse du monomère

L'acrylate d'éthoxyéthyle (AEE) est un monomère obtenu par réaction entre l'acide acrylique et l'éther de vinyle éthyle en présence d'acide phosphorique comme catalyseur (Figure 1). Le protocole exact de cette synthèse, qui s'appuie sur les travaux de Van Camp *et al.* est référencé dans le chapitre E.

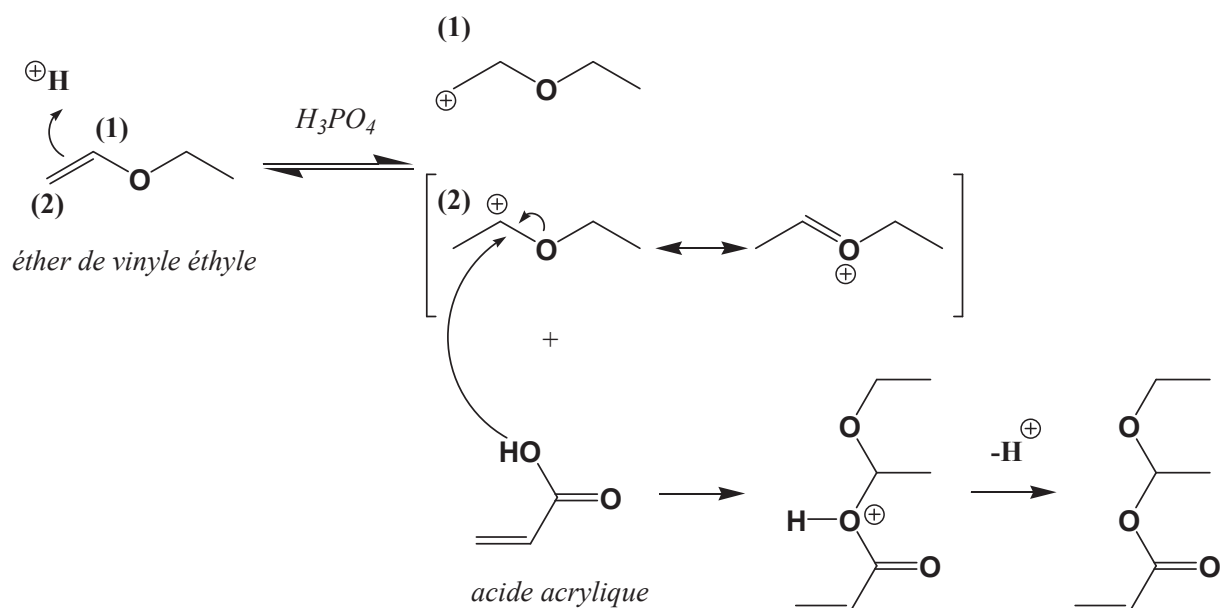


Figure 1- Schéma de synthèse du monomère d'acrylate d'éthoxyéthyle (AEE)

Ce monomère présente un intérêt considérable étant donné que s'il est exposé à une certaine température, il peut se décomposer pour redonner les produits de départ à savoir l'acide acrylique et l'éther de vinyle éthyle (Figure 2). Cet éther qui possède un point d'ébullition bas (bp = 33°C) peut facilement être éliminé sous vide. Les détails du protocole de synthèse de ce monomère ainsi que des caractérisations se trouvent chapitre E (p220).

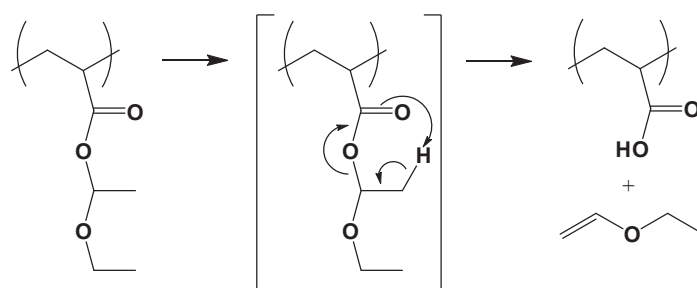


Figure 2- Schéma de déprotection des unités PAEE

C-II.1.2 Synthèse des copolymères diblocs

C-II.1.2.1 Stratégie de synthèse

Si la polymérisation du bloc de PS ne pose aucun problème, celle du bloc de PAEE a fait l'objet d'une réflexion approfondie sur le choix de la technique de polymérisation à utiliser. En effet, le monomère AEE, sensible à la température ne peut pas par exemple être polymérisé par NMP du fait des hautes températures utilisées pour le contrôle des acrylates par cette technique (115°C).² Dans un premier article de 2004, Van Camp *et al.* ont synthétisé plusieurs homopolymères de PAEE et un copolymère de PS-*b*-PAEE par ATRP.³ Dans les

deux cas, la température de polymérisation fut fixée à 50°C et des masses molaires assez faibles ont été synthétisées ($< 10\,000\text{ g.mol}^{-1}$). Dans son manuscrit de thèse, ce même auteur spécifie que pour des masses molaires visées plus élevées, les phénomènes de déprotection (à DP théorique plus élevé), même en petite quantité, stoppent la polymérisation par oxydation du cuivre par l'acide acrylique. En 2005, Hoogenboom *et al.* ont étudié l'influence de la température de polymérisation sur la synthèse du PAEE par RAFT. ⁴ Il en ressort que pour des températures supérieures ou égales à 80°C, les masses molaires n'évoluent pas en fonction du temps. La température optimale de 70°C a permis la synthèse d'homopolymère de PAEE avec un bon contrôle ($M_n = 10\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n < 1,3$). Plus récemment, Stamenovic *et al.* ont synthétisé des homopolymères de PAEE à partir d'un agent RAFT possédant une fonction norbornène à une température de 62 °C. ⁵ Dans ce cas également, seuls des polymères de masses molaires modérées ($M_n \sim 15\,000\text{ g.mol}^{-1}$) ont été synthétisés. Dans notre cas, et afin de faciliter au maximum la séparation de phase des copolymères à blocs, des copolymères diblocs de masses molaires plus élevées doivent être synthétisés pour obtenir un produit χN plus élevé. Comme nous l'avons vu, l'ATRP semble difficile d'utilisation du fait des risques d'oxydation du cuivre pour des degrés de polymérisation visés élevés. Bien entendu, la RAFT pourrait être une bonne alternative mais dans un souci de limiter au maximum l'exposition des unités de PAEE à la température, nous avons choisi d'utiliser un procédé de polymérisation contrôlée de type ATRP à température ambiante et basé sur l'utilisation de cuivre natif (Cu^0). Si l'utilisation de cuivre natif ou d'autre métal de transition en ATRP est connu depuis 1997, ⁶ la synthèse contrôlée de polymère reposant sur l'utilisation de métal à l'état d'oxydation zéro couplée à une température de 25°C a été mise en évidence en 2006 par Percec *et al.* ⁷

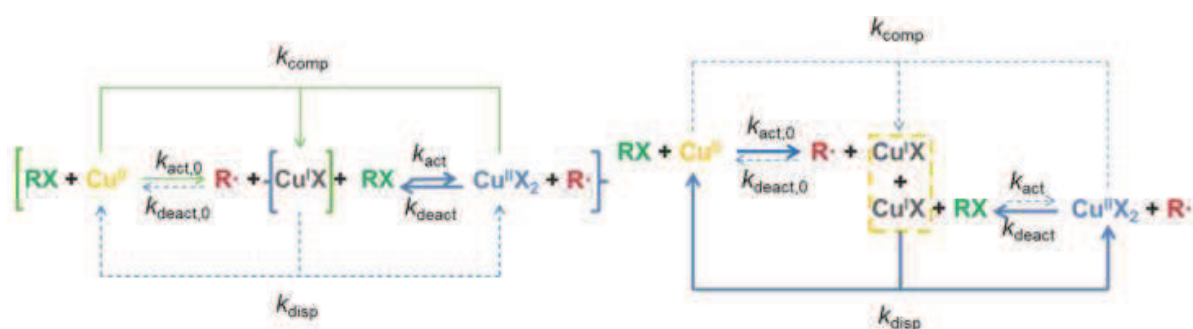


Figure 3- Schémas réactionnels des PRC par SARA (gauche) et SET-LRP (droite) ⁸

Le mécanisme des systèmes de polymérisation basé sur l'utilisation de cuivre natif fait encore débat de nos jours. Deux propositions co-existent: (i) En 2006, Percec propose l'utilisation conjointe du $\text{Cu}(0)$ avec un ligand (Me_6Tren) pour mettre en place la SET-LRP

(pour *Single Electron Transfert-Living Radical Polymerization*) (Figure 3-droite).⁷⁻⁸ Dans le mécanisme proposé par Percec, le Cu(0) est désigné comme seul activateur alors que le désactivateur est le complexe X-Cu^{II}/L. De plus, l'activateur et le désactivateur sont continuellement régénérés pendant la polymérisation par dismutation du complexe Cu^I/L.

(ii) En 2012, Matyjaszewski avance que le Cu⁽⁰⁾ joue le rôle à la fois d'activateur supplémentaire et d'agent de réduction, d'où le nom de SARA (pour *Supplementary Activator and a Reducing Agent*). Dans une revue récente, Matyjaszewski recommande l'utilisation du terme SARA en lieu et place de la SET-LRP car il considère que le mécanisme de transfert d'électron formant un radical anion intermédiaire n'est pas favorable d'un point de vue énergétique.⁸ Néanmoins, l'utilisation de Cu⁽⁰⁾ comme activateur supplémentaire (et/ou comme agent de réduction) présente de nombreux avantages comme la possibilité de travailler à température ambiante, la facilité d'enlever le Cu⁽⁰⁾ solide du milieu, le contrôle de la vitesse de réaction par changement de la surface de cuivre, et économique étant donné qu'un seul atome de Cu⁽⁰⁾ peut avec deux bromes former l'espèce CuBr₂. Cette technique permet de diminuer la quantité de métal de cuivre mais néanmoins pour ce dernier critère, l'ARGET ATRP permet également de diminuer de manière drastique la quantité de catalyseur de cuivre. La polymérisation par le Cu(0) a donc été choisie pour la synthèse des copolymères à blocs comprenant le bloc PAEE thermosensible puisque la polymérisation SARA ou SET-LRP permet une polymérisation relativement rapide des monomères à base acrylates à température ambiante.

C-II.1.2.2 Synthèse des copolymères par ATRP et Cu(0)

Deux copolymères ont été synthétisés afin d'obtenir des compositions massiques différentes en chacune des phases. Dans les deux cas, le premier bloc de polystyrène fut synthétisé par ATRP et l'extension de chaîne réalisée par utilisation de cuivre à l'état d'oxydation zéro. Les conditions de synthèse sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1- Conditions de synthèse des copolymères de PS-*b*-PEEA

Ref	[S] ₀ <i>mol L⁻¹</i>	[I] ₀ ^(a) <i>mol.L⁻¹</i>	[Cat] ^(b) <i>mol.L⁻¹</i>	[L] ₀ ^(c) <i>mol.L⁻¹</i>	Temps <i>h</i>	Conv %
P1	8.7	6.7×10^{-3}	6.8×10^{-3}	6.7×10^{-3}	30	38
P2	8.7	6.7×10^{-3}	6.8×10^{-3}	6.7×10^{-3}	30	41
Ref	[EEA] ₀ <i>mol L⁻¹</i>	[I] ₀ ^(d) <i>mol.L⁻¹</i>	m _{cat} ^(e) <i>g</i>	[L] ₀ ^(f) <i>mol.L⁻¹</i>	Temps <i>h</i>	Conv %
P3^{P1}	4.5	8.0×10^{-3}	2.3×10^{-3}	8.0×10^{-3}	12	24
P4^{P2}	4.5	5.8×10^{-3}	2.3×10^{-3}	8.3×10^{-3}	40	31

^a 2-bromopropionate d'éthyle ; ^b CuBr; ^c N, N, N', N'', N'''-Pentaméthyle-diéthylène-triamine ; ^d PS-Br (P1 ou P2) ; ^e Cu(0) ; ^f Me₆Tren.

Les caractéristiques des homopolymères de PS qui ont été synthétisés par ATRP (P1 et P2, Tableau 1) se trouvent dans le Tableau 2.

Tableau 2- Caractéristiques des homopolymères de PS synthétisés par ATRP.

Ref	Polymère	M _n ^{théo} (g/mol)	M _n ^a (g/mol)	M _w /M _n
P1	PS	51 400	47 200	1.17
P2	PS	55370	49 621	1.27

^a Masse molaire moyenne en nombre déterminée par CES THF à partir d'une calibration PS

Les chromatogrammes des macroamorceurs de PS précurseurs et des copolymères résultant montrent un décalage des pics vers les plus fortes masses molaires indiquant le bon réamorçage des chaînes lors de l'extension des blocs de PS par l'AEE par SET-LRP. Cependant le copolymère dibloc P3 (Tableau 3) fait apparaître une trainée vers les masses molaires plus faibles, caractéristique de la présence de chaînes non réamorçées.

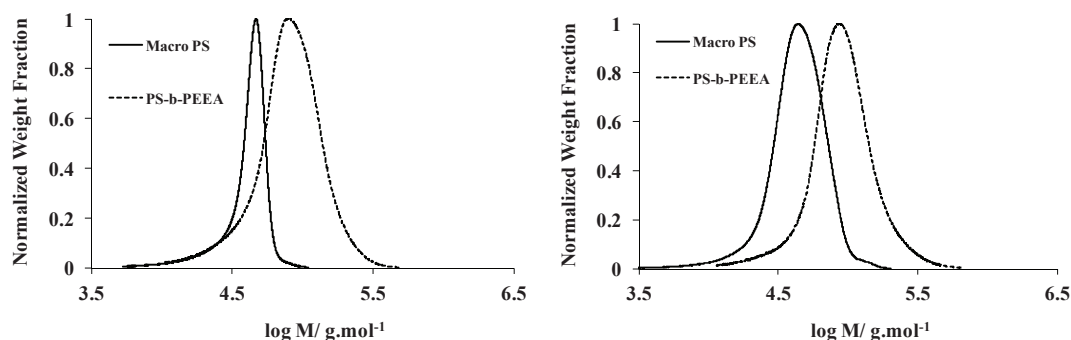


Figure 4- Chromatogrammes SEC DMF des macroamorceurs PS et des copolymères diblocs PS-*b*-PAEE P3 (gauche) et P4 (droite)

De plus, à la fin de chaque synthèse, les analyses RMN des copolymères précipités montrent une préservation du groupement protecteur de la fonction acide acrylique (voir spectre chapitre E, p222). La synthèse de copolymère diblocs de masses molaires élevées avec un bloc PAEE par SET-LRP a donc été validée. Les caractéristiques finales des copolymères sont rassemblées dans le Tableau 3. Notons que les caractérisations CES ont été réalisées dans le DMF étant donné que le THF n'est pas adapté pour ce type de polymère (solubilisation) et surtout compte tenu des risques de déprotections du PEEA dans les colonnes CES qui peut entraîner des interactions avec ces dernières. La présence de sels (LiCl) en CES DMF permet d'écranter ces interactions et donc de protéger les colonnes. Les caractéristiques données dans le Tableau 3 ne font pas apparaître la valeur du pouvoir de ségrégation χ_N étant donné que pour ce système, aucune valeur du paramètre χ n'est disponible dans la littérature.

Tableau 3- Caractéristiques finales des copolymères de PS-*b*-PEEA

Ref	Polymère	$M_n^{\text{théo}}$ (g/mol)	M_n^a (g/mol)	M_w/M_n	Wt % S : AEE ^b	N^c
P3	PS- <i>b</i> -PAEE	72 940	66 300	1.3	68 : 32	650
P4	PS- <i>b</i> -PAEE	88 130	77 720	1.4	60 : 40	855

^a Masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC DMF avec une calibration PMMA. ^b Composition massique déterminée par RMN ¹H

C-II.1.3 Déprotection des unités PEEA : formation du PAA

Lors de la présentation des spécificités du monomères d'AEE, nous avons vu que ce dernier est thermosensible dans le sens où sa déprotection en acide acrylique (AA) est induite par une exposition du monomère à la température (Figure 2). Van Camp *et al.* [1] ont étudié par thermogravimétrie l'influence de la température sur la cinétique de déprotection d'un homopolymère de poly(méthacrylate d'éthoxyéthyle) PMAEE ($M_n = 11\,700\text{ g.mol}^{-1}$) (Figure

[1] Thèse de Wim Van Camp ; University of Ghent, Belgium 2007

5). Il a été observé que plus la température était élevée, plus la déprotection était rapide et quantitative. Néanmoins, à 160°C, une perte de poids supérieure à celle attendue provient de la formation d'anhydride associée à une perte d'eau. Un compromis doit alors être trouvé entre la température et la vitesse de déprotection souhaitée.

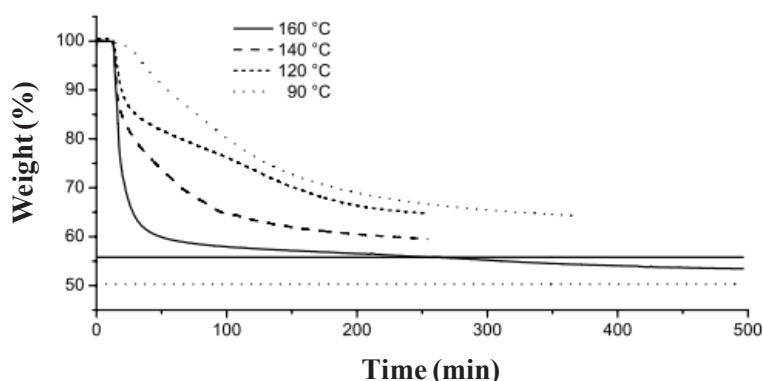


Figure 5- Thermogrammes obtenus pour la déprotection d'un homopolymère de PS-*b*-PMAEE ($M_n = 11\,700$ g/mol). Analyse thermogravimétrique en isotherme à 90, 120, 140 et 160°C sous atmosphère d'azote. ^[1]

Dans notre cas, et comme nous avons pu le mentionner dans le Chapitre B (III-5), aucun traitement thermique ne peut être appliqué aux films si la température dépasse la température de transition vitreuse du polystyrène, qui assure la tenue mécanique des films HC. La déprotection de la phase PEEA devra par conséquent être réalisée à une température inférieure à 100°C pour maintenir l'intégrité du film. Les analyses thermogravimétriques de la déprotection des copolymères P3 et P4 à 90°C (sous azote) sont représentées Figure 6. Pour chacun des deux copolymères, la déprotection n'est pas totale. Pour le copolymère P3 une perte de masse de 7% a été enregistrée contre une perte de masse théorique de 15% en cas de déprotection totale. Cette perte de masse théorique est déterminée par exemple pour le copolymère P3 comme suit : pour ce copolymère le degré de polymérisation théorique en unités EEA $DP_n = 560$ et la conversion finale de 24% conduisent à un degré de polymérisation expérimental ($DP_{n, exp}$) de 135. La perte de masse théorique correspond alors à 135 fois la masse molaire de l'éther de vinyle éthyle ($MW = 72.11$ g/mol) pour une mole de polymère. La perte de masse théorique est alors calculée comme suit :

$$\% = \frac{DP \times M_{\text{ether vinyle éthyle}}}{M_{n, \text{copolymère}}} \quad Eq. 1$$

Le copolymère P4 présente quant à lui une perte de masse de 13% au lieu de 20% pour une déprotection totale. Il paraît donc difficile d'obtenir à cette température de 90°C, une transformation des unités PAEE en PAA de manière quantitative (totale).

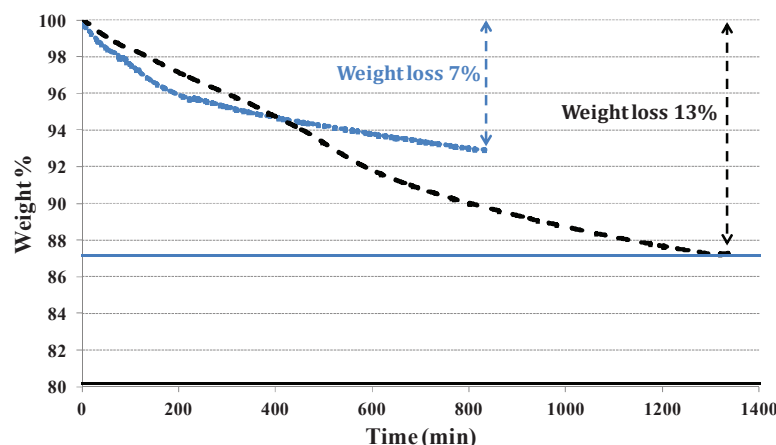


Figure 6- Analyses thermogravimétrique des copolymères de PS-b-PEEA P3 (en noir) et P4 (en bleu) à une température fixe de 90°C. Notons que les lignes bleues et noires correspondent à une déprotection totale théorique.

C-II.2 Nano structuration des copolymères dans les films continus

La démarche suivie pour l'étude de la nanostructuration des copolymères dans les films continus est toujours la même à savoir, en premier lieu l'imagerie par MFA et aussi l'étude par DNPA des films continus (*i-e* qui ne possèdent pas de pores).

- **copolymère PS-b-PEEA P3** - Dans le cas de ce copolymère, la composition massique de 32% en PAEE et de 68% en PS laisse présager une morphologie de type cylindrique (théorie). Les images de MFA en contraste de phase révèlent bien la présence de domaines plus clairs pouvant correspondre à la phase minoritaire de PAEE dans une matrice plus sombre de PS. La distance mesurée sur les images entre deux domaines de PAEE est de 43 nm en moyenne (Figure 7). Les analyses de DNPA sont en cours de réalisation afin d'affirmer ces observations de MFA.

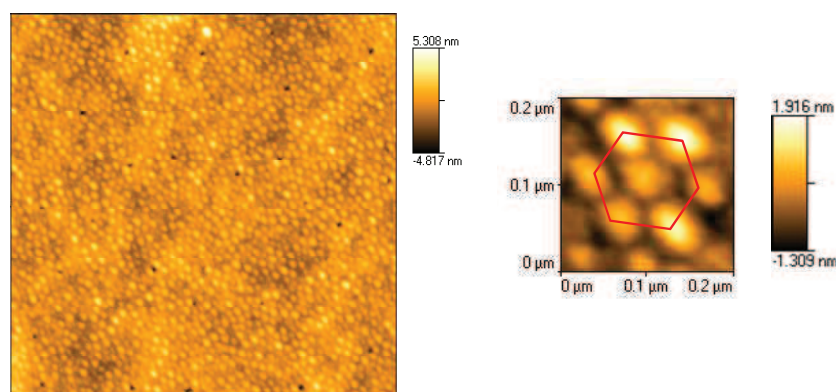


Figure 7- Images de MFA d'un film continu de PS-b-PEEA (P3) obtenue en contraste de phase.

- **copolymère PS-*b*-PEEA P4** - Pour ce copolymère, avec une composition massique de 48% en PAEE et 52% en PS, une phase de type lamellaire est attendue. Comme souvent, pour ce type de morphologie, aucune image de MFA n'a pu être obtenue, afin de révéler cette séparation de phase. Une orientation privilégiée du copolymère parallèlement à la surface ou un contraste trop faible peuvent être à l'origine de cette absence d'observation de structure. Cependant, compte tenu du contraste en phase obtenu pour le copolymère P3, la deuxième hypothèse peut être exclue. La DNPA, bien utile dans ces circonstances n'a pas permis non plus dans le cas de ce copolymère de conclure quant à une éventuelle nanostructuration.. Le spectre de DNPA du film continu ne fait apparaître aucun pic de structure, signe de nanostructuration (Figure 8, o). Une fois déprotégé par un traitement thermique à 90°C pendant 24h, puis exposé au D₂O, le même film continu révèle la présence de deux pics larges et peu intenses (Figure 8, ●).

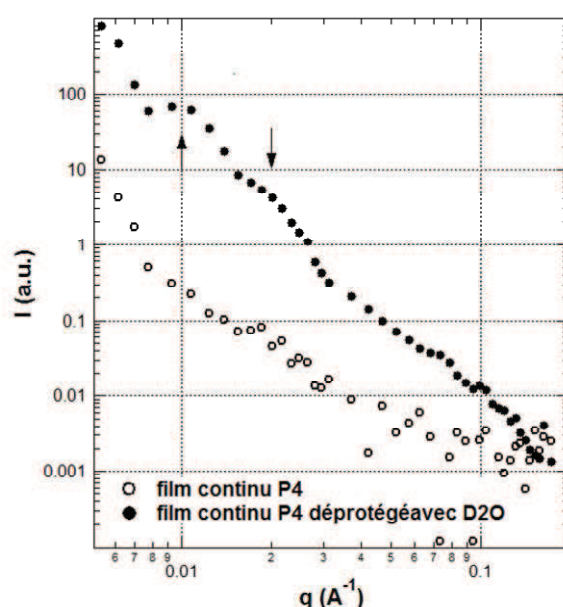


Figure 8- Spectre de DNPA du film continu correspondant au copolymère P4 avant (□) et après déprotection avec une exposition à un mélange D₂O (●)

Le vecteur d'onde $q^* = 0,013 \text{ \AA}^{-1}$ (et $2q^* \sim 0,024 \text{ \AA}^{-1}$) du premier pic de structure correspond à une distance de corrélation de 48 nm ^[2] (Figure 8).

C-II.3 Etude de la double structuration dans les films HC

Les films nid d'abeille élaborés à partir des copolymères P3 et P4 dans le CS₂ (voir détails préparation dans le chapitre E, p237) ont révélé un réseau de pores particulièrement ordonné (Figure 9). Cet ordre a pu être obtenu sur la totalité de la surface d'une plaque de

^[2] La distance de corrélation est déterminée par la relation de Bragg : $d_{\text{Bragg}} = 2\pi/q^*$

microscopie, en faisant un système robuste pour l'élaboration de films nid d'abeille. L'observation de l'iridescence des films est le premier critère permettant de vérifier la qualité du réseau formé par les pores. La microscopie optique, couplée à l'analyse par transformée de Fourier des images permet aussi de révéler la qualité de la structuration des pores au sein du film. Dans le cas des deux copolymères, les images de microscopie optique ainsi que la diffraction laser, avec la présence de plusieurs ordres de diffraction démontrent la qualité des films (Figure 9-A et B).

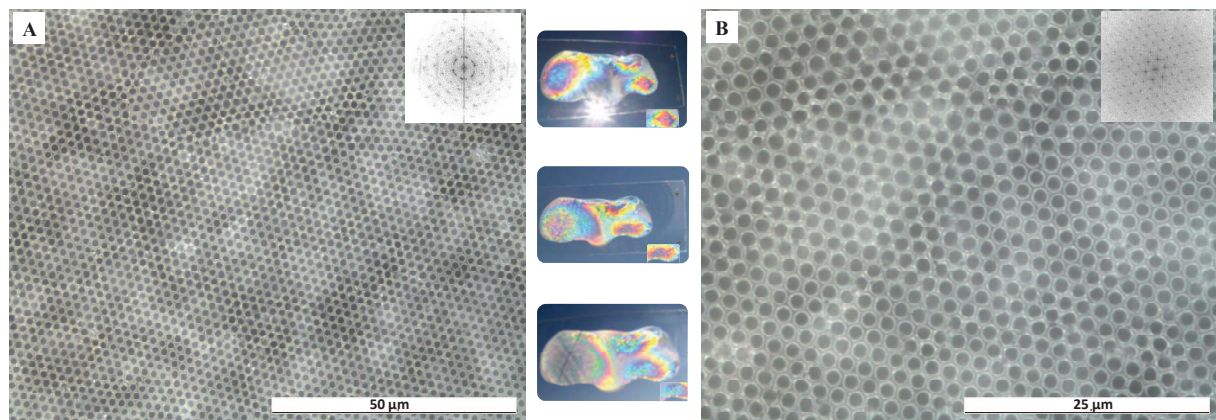


Figure 9- Images de microscopie optique de films nid d'abeille obtenus à partir du copolymère P3 (A) et P4 (B). Les photos du centre représentent l'iridescence du film HC P3 et les fenêtres, les transformées de Fourier des images correspondantes.

Pour les films élaborés à partir des copolymères P3 et P4, le diamètre moyen des pores est de 1,5 µm et la distance inter-pores moyenne de 2,5 µm. La fraction surfacique de polymère pour les deux nids d'abeille a été estimée à partir des images de microscopie optique, par la relation suivante :

$$\varphi_S = \frac{A_{Tot} - A_{Pores}}{A_{Tot}} \quad Eq. 2$$

Avec A_{Tot} , la surface totale du film nid d'abeille et A_{Pores} la surface occupées par le vide des pores. Une fraction $\varphi_S = 0,63$ a été déterminée pour les deux systèmes P3 et P4.

- copolymère PS-*b*-PEEA P3 – Les films nid d'abeille élaborés à partir du copolymère P3 ont également été analysés par DNPA, MFA et MET. Si la diffusion de neutron ne fait apparaître aucun pic de structure, les images de MFA font apparaître des informations intéressantes (Figure 10).

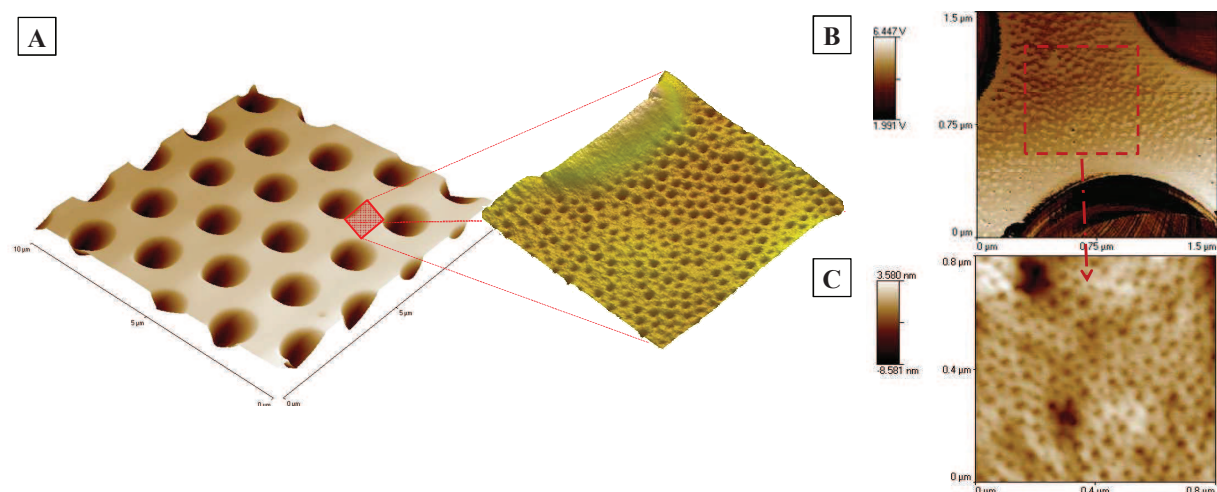


Figure 10- Images de MFA d'un film nid d'abeille de PS-*b*-PEEA P3 obtenues en topographie (gauche) et en mode peak force (droite) (A). Images obtenues en contraste de phase (B) ou en topographie (C)

En effet, les images en topographie et en phase entre les pores du film protégé révèlent la présence d'une structuration à l'échelle du nanomètre. Cette dernière se présente sous la forme d'une « nano rugosité » d'une profondeur de 2-3 nm et d'un diamètre avoisinant 25 nm (Figure 11-B). De par la composition massique du copolymère (68% en PS et 32% en PEEA), nous pouvons attribuer cette nanostructure à une morphologie de type cylindrique. La distance entre ces derniers est d'environ 55 nm (Figure 11-B).

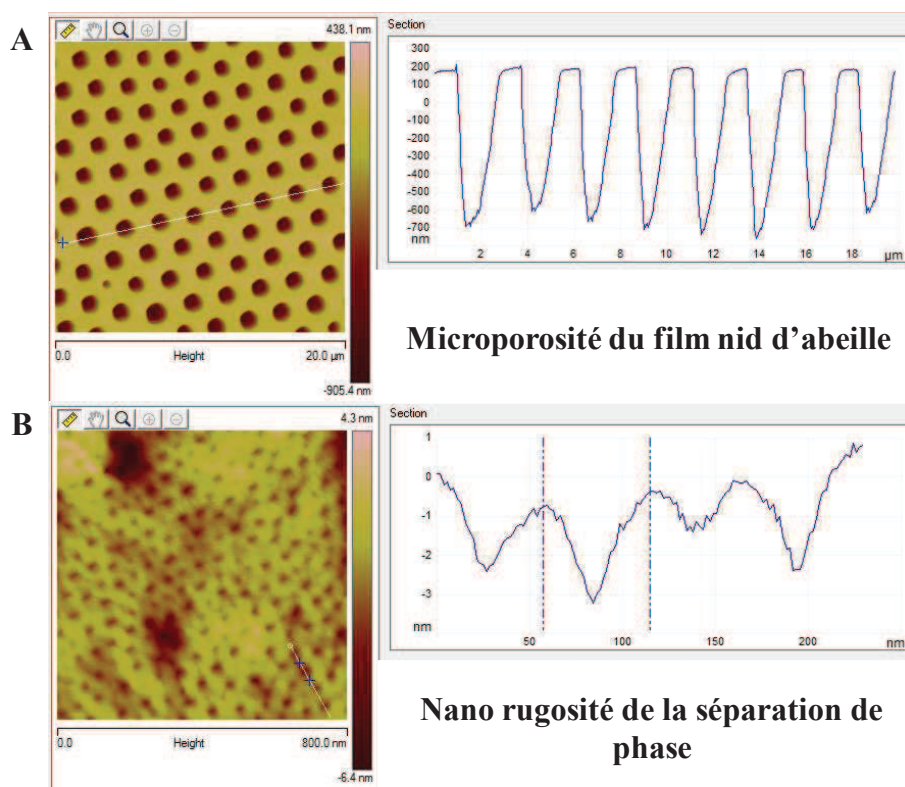


Figure 11- Analyse de l'image de MFA en topographie pour la caractérisation complète du film nid d'abeille P3.

Les spectres de DNPA des films HC révèlent pour les copolymères PS-*b*-PAEE protégés et PS-*b*-PAA déprotégés (avec D₂O) un pic large de diffusion correspondant à un vecteur d'onde de $q^* = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ soit une distance caractéristique de 39 nm ^[3] (Figure 12).

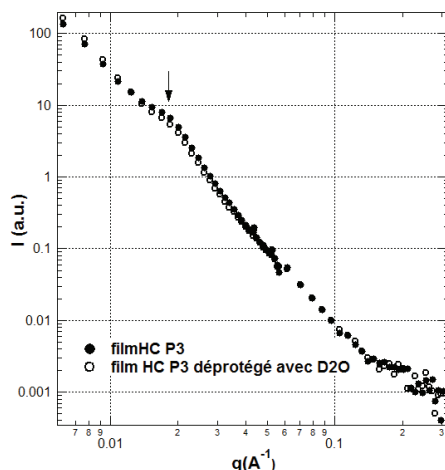


Figure 12- Spectre DNPA du film nid d'abeille avant et après déprotection (avec hydratation D2O) pour le copolymère P3

Ce film nid d'abeille est intéressant du fait de la présence de cette seconde porosité à l'échelle du nanomètre. Compte tenu de cela, les premières études de mouillabilité sur ce système à base de copolymère diblocs de PS-*b*-PAEE ont été effectuées sur les films correspondants (C-II.4 Mouillabilité des films). Notons que les images MET de section du film ne font apparaître aucune structuration dans le volume du film.

- copolymère PS-*b*-PEEA P4 - Pour le copolymère P4 protégé et déprotégé, les images de MFA n'ont pas permis d'observer une ségrégation de phase dans les murs du film nid d'abeille (Figure 13-A).

^[3] Pour une phase de type cylindrique, la distance inter-cylindre $d = 4\pi/(\sqrt{3}q^*)$

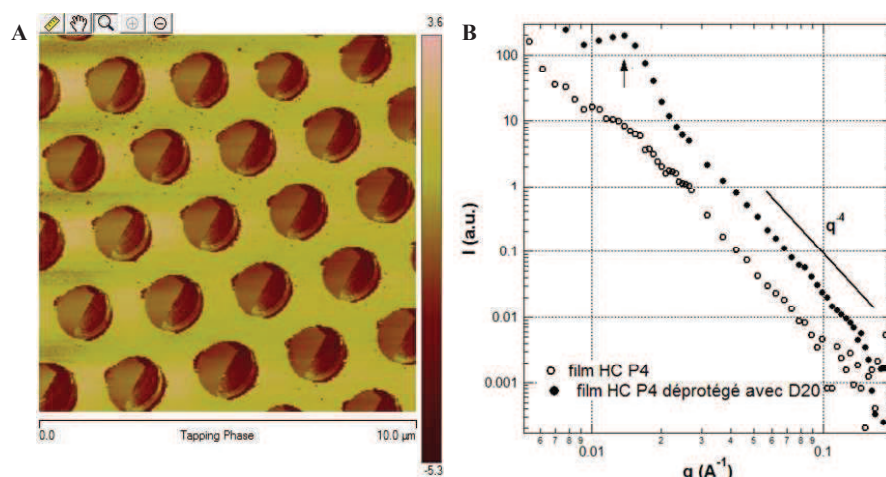


Figure 13- Image de MFA en contraste de phase (A) et spectre de DNPA avant et après déprotection (avec hydratation D_2O) (B) d'un nid d'abeille pour le copolymère P4

L'analyse par DNPA de ce film nid d'abeille révèle un pic de diffusion à $q^* = 0,014 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une distance de corrélation de 45 nm si l'hypothèse d'une phase lamellaire est appliquée (Figure 13) [2]. Cependant, les imageries MFA et MET ne permettent pas d'observer et/ou de conclure quant à une morphologie pour la nanostructuration du copolymère au sein des murs du film HC. L'orientation préférentielle d'une phase lamellaire hypothétique peut expliquer les raisons pour lesquelles rien n'est observé en MFA. Malheureusement, comme dans le cas du copolymère P3, l'imagerie par MET n'a pas permis d'observer de nanostructure dans le volume du film HC.

Le Tableau 4 rassemble les observations faites dans cette partie en termes de nanostructuration des films continus et HC pour chacun des deux copolymères. Pour le copolymère P3 (composition massique de 32% en PEEA) une phase cylindrique a été observé par MFA pour les films continus et HC avec une distance de corrélation de 43 et 55 nm respectivement. La diffusion de neutron, pas encore réalisée pour le film continu, révèle une distance de corrélation de 39 nm pour les films nid d'abeille.

Tableau 4- Récapitulatif des nano structures observées en MFA et DNPA pour les films continus ou HC des copolymères P3 et P4

Copolymère	Méthode d'observation	Film continu	Film HC
P3	MFA	Cylindrique $d = 43 \text{ nm}$	Cylindrique $d = 55 \text{ nm}$
	DNPA	-	$d = 39 \text{ nm}$
P4	MFA	-	-
	DNPA	$d = 48 \text{ nm}$	$d = 45 \text{ nm}$

Pour le copolymère P4 (composition massique de 40% en PEEA), l'imagerie par MFA n'a pas permis l'observation de ségrégation de phase. Cependant, la DNPA a révélé pour les films continus et HC des pics de structures à des distances de corrélation respectivement de 48 et 45 nm.

C-II.4 Mouillabilité des films

Etant donné le caractère pH sensible de la phase poly(acide acrylique) apportée par la déprotection de la phase poly(acrylate d'éthoxyéthyle), nous avons procédé à une étude de mouillabilité des films formés à partir du copolymère P3. La mouillabilité sur des surfaces n'a pas pour seule origine une différence de nature chimique. La texturation en est une autre, l'angle de contact pouvant être modifié par la rugosité d'une surface.⁹⁻¹⁰ Deux modèles permettent de rendre compte de cette variation de l'angle de contact avec la rugosité : le régime de Wenzel¹¹ et le régime de Cassie-Baxter¹² (Figure 14).



Figure 14- Schématisation du régime de Wenzel (gauche) et de Cassie Baxter (droite)¹⁰

Dans le premier régime (Wenzel), le liquide embrasse parfaitement le profil de rugosité et il existe une relation directe entre l'angle de contact apparent θ^* et la rugosité r :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad \text{Eq. 3}$$

Avec θ l'angle de contact de Young, fixé par la nature chimique du solide et r le facteur de rugosité tel que $r = A_{SL}/A_F$ (avec A_{SL} , aire de la surface et A_F , l'aire de la surface projeté sur un plan).⁹

Pour des surfaces hydrophobes ($\theta > 90^\circ$) ou hydrophile ($\theta < 90^\circ$), cette équation de Wenzel prédit bien que l'angle de contact apparent augmente avec la rugosité. Cependant, il existe deux limites à ce modèle pour des surfaces hydrophobes. La première est que, ce modèle prévoit la possibilité d'induire des transitions vers l'angle ultime $\theta^* = 180^\circ$, ce qui n'a jamais été observé dans la littérature. De plus, il est difficilement concevable que le liquide se conforme à une surface pour laquelle il n'a pas d'affinité et pour des rugosités trop élevées, l'énergie nécessaire pour que la goutte suive le profil est très grande devant celle où de l'air est présent. Dans ce cas, le liquide repose sur les sommets des aspérités : c'est le régime de Cassie-Baxter (Figure 14 droite). Dans ce régime, le liquide est seulement en contact avec la

partie supérieure de la rugosité, que l'on définit comme la fraction de surface de contact φ_s . Ce régime obéit à l'équation suivante :

$$\cos \theta^* = -1 + \varphi_s (\cos \theta + 1) \quad Eq. 4$$

Avec φ_s = Aire surface en contact avec le liquide / Aire totale

Dans ce cas, l'angle de contact apparent découle d'une moyenne entre l'angle sur le solide et l'angle sur l'air pondéré par la fraction φ_s . Cette relation est très différente de celle de Wenzel : si elle prévoit également un accroissement de l'angle de contact avec la rugosité, nous pouvons voir que la valeur ultime de 180° ne peut pas être atteinte à cause de la fraction solide supportant la goutte. Cependant en réduisant φ_s , on réduit en même temps la rugosité, jusqu'à une limite où le régime de Cassie n'est plus valable, celui de Wenzel le redevient. Il existe donc des limites à chaque modèle pour définir exactement l'effet de la rugosité sur l'angle de contact apparent.

Pour cette étude de mouillabilité, nous avons suivi une procédure bien précise à savoir qu'avant la mesure de l'angle de contact à un pH donné, le film est plongé dans une solution tampon au pH correspondant, puis séché à l'étuve. La mesure de l'angle de contact se fait avec une goutte de la solution aqueuse du tampon au pH choisi. Le protocole est décrit dans le chapitre E de ce manuscrit (p243). Il s'agit ici de résultats préliminaires. En effet, l'étude sur les copolymères PS-*b*-PAEE est une étude en cours et nécessite un approfondissement certain. Cependant, nous avons choisi d'intégrer quelques résultats dans ce manuscrit afin de montrer les capacités des surfaces élaborées à partir de ces copolymères pH sensibles.

Tout d'abord, l'angle de contact a été mesuré sur un film nid d'abeille de PS-*b*-PAEE (P4) aux pH 3 et 10 (Figure 15-A). Le détail de la préparation des échantillons avant mesure de l'angle de contact se trouve chapitre E (p243). Les résultats donnent une valeur identique de 112° et 110° à pH = 3 et 10 respectivement. A partir de cet angle, nous avons estimé la surface de polymère supposée être en contact avec la goutte d'eau φ_s dans l'hypothèse de la validité du modèle de Cassie-Baxter (équation 3). Cette fraction estimée, $\varphi_s = 0.57$, est à comparer avec celle obtenue par l'intermédiaire de la microscopie optique ($\varphi_s = 0.63$). Les valeurs trouvées par les deux approches, relativement proches, renforce l'hypothèse d'un régime de type Cassie-Baxter du comportement d'une goutte d'eau à la surface du film nid d'abeille aux deux pH.

Après déprotection, la phase PAEE devient le poly(acide acrylique) (PAA) qui possède un pKa d'environ 6,0. A pH = 3 (les unités PAA sont sous forme acide), l'angle de contact mesuré est toujours de 112°, mais il diminue fortement lorsque le film est soumis à une solution de pH basique (Figure 15-B et C). Dans ce cas, les unités PAA sont déprotonées et donc par conséquent fortement hydrophiles. Dans ce cas, l'angle de contact mesuré est de 46°. Cette variation d'angle de contact avec le pH révèle le succès de la déprotection du PAEE en PAA par thermodégradation (symbole Δ sur les figures), au moins en surface du film. Des analyses par RMN et FTIR du film sont en cours pour vérifier et quantifier cette déprotection. Notons que la différence entre l'angle de contact à pH = 3 et 10 est de 65° pour le film HC de PS-*b*-PAA.

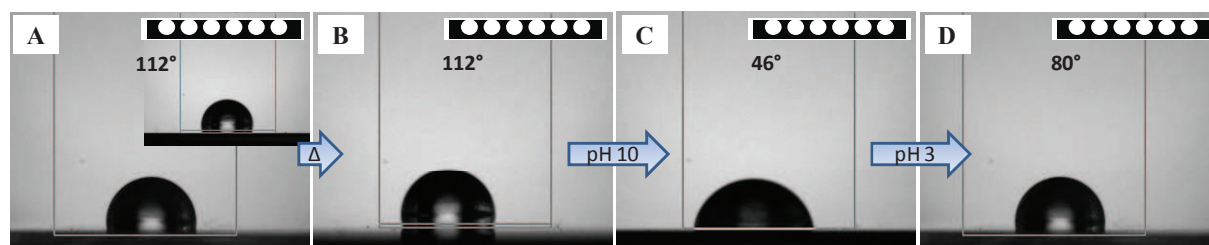


Figure 15- Angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur un film nid d'abeille de PS-*b*-PAEE P3 à pH = 3 (A), et pH = 10 (fenêtre A); sur un film nid d'abeille déprotégé à 90°C pendant 24h (Δ), à pH= 3 (B) et 10 (C) puis exposé à nouveau à pH= 3 (D).

Comme mentionné dans une revue de Quéré *et al.* l'augmentation de la rugosité rend une surface hydrophobe plus hydrophobe et une surface hydrophile plus hydrophile dans le régime de Wenzel.¹⁰ Compte tenu de cela et de la possibilité de former des surfaces plus rugueuses par l'intermédiaire des films nid d'abeille, nous avons procédé à une autre étude de mouillabilité sur des surfaces présentant des « plots ». En effet, le simple pelage de la couche supérieure d'un film nid d'abeille avec un adhésif, permet d'obtenir un réseau de plots organisés (Figure 16). Shimomura *et al.* a été le précurseur dans l'utilisation de cette méthode pour la formation de surface superhydrophobe.¹³⁻²¹

Par augmentation de la rugosité, l'objectif est donc d'augmenter l'écart entre les états hydrophile et hydrophobe. Par conséquent, ces surfaces, à la texturation particulière, ont aussi fait l'objet d'une étude de mouillabilité par mesures d'angles de contact avec une goutte d'eau à différents pH et par le même protocole que pour leurs homologues nids d'abeille. La première observation qui peut être faite est que dans le cas du copolymère protégé PS-*b*-PAEE, l'augmentation de la rugosité entraîne bien une augmentation de l'angle de contact. En effet pour une valeur référence de 85° pour le film continu, un angle de 110° pour le film HC, un angle super hydrophobe de 155° a été observé pour le film possédant les

microplots (Figure 16- A,B et C). Pour les films HC pelés de PS-*b*-PAEE, un angle de contact identique a été obtenu pour les deux pH (Figure 16-C et fenêtre C).

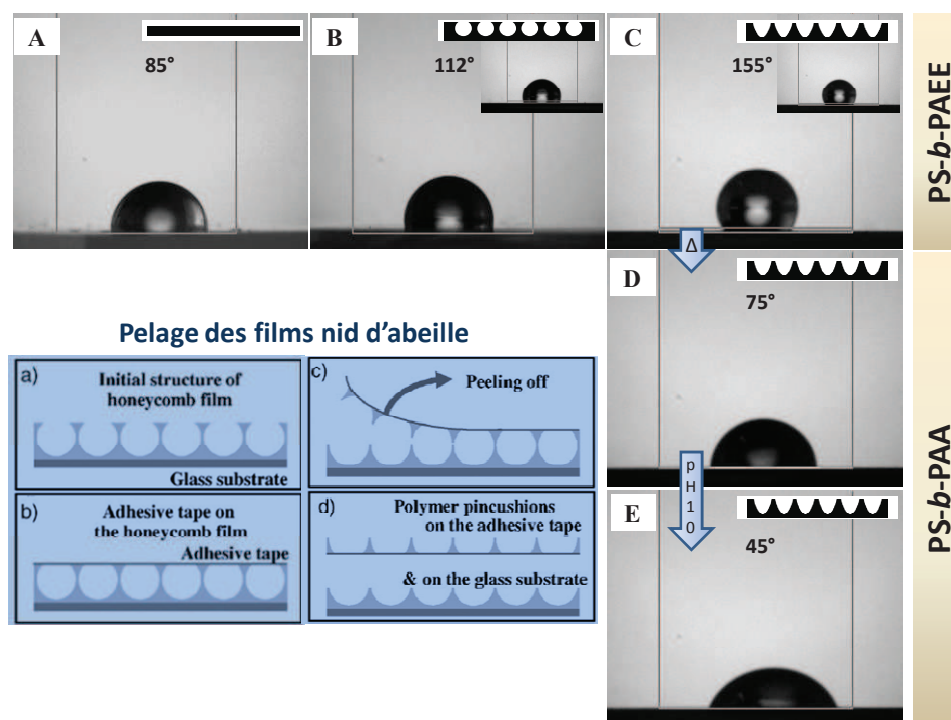


Figure 16- Angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur un film continu (A), nid d'abeille à pH = 3 et 10 (B et fenêtre B) et pelé à pH = 3 et 10 (C et fenêtre C). Angle de contact sur un film pelé et déprotégé (Δ) à pH = 3 (D) et 10 (E).

Après déprotection des unités AEE, l'angle de contact diminue de 155 à 75° à pH = 3. Pour un pH inférieur au pKa du PAA. Ce phénomène n'avait pas été observé dans le cas des films nid d'abeille (Figure 15). Cependant, les unités PAA, plus localisées en extrême surface dans le cas des films pelés peuvent être responsables de cette différence. A pH = 10, l'angle de contact mesuré de 45° montre bien que la déprotection des unités PAEE s'est produite, apportant la sensibilité au pH. Pour les films PS-*b*-PAA, l'écart entre les états à pH = 3 et 10 (30°) est donc plus faible dans le cas des films à rugosité élevée (films pelés) que dans le cas des films nid d'abeille (65°). L'accessibilité des unités PAA, plus élevée dans le cas des films pelés que dans les films nid d'abeille peut expliquer cette différence moins importante, cependant il ne s'agit là que d'une hypothèse.

Nous avons également étudié si les phénomènes de mouillabilité observés sont réversibles. Pour cela, dans le cas des films HC nous avons resoumis le film à une solution à pH 3. L'angle de contact mesuré de 80°, plus faible que la valeur de référence à ce pH (112°) révèle que la réversibilité n'est pas très robuste (Figure 15-D).

Tableau 5- Résumé des angles de contact obtenus pour les films HC et pelés avant et après déprotection par thermodégradation

	PS- <i>b</i> -PAEE		PS- <i>b</i> -PAA		
	pH = 3	pH = 10	pH = 3	pH = 10	pH = 3
Films HC	112°	110°	112°	46°	80°
Films pelés	155°	155°	75°	45°	-

En résumé, l'étude de mouillabilité des films nid d'abeille et pelés formés à partir du copolymère de PS-*b*-PAEE (P3) fait ressortir plusieurs choses intéressantes (Tableau 5). Pour les films nid d'abeille tout d'abord, nous avons vu que quelque soit le pH, l'angle de contact de 112° est conservé avant la déprotection in situ par traitement thermique de la phase PAEE pour former celle de PAA. L'efficacité de la déprotection a été mise en évidence par le changement d'angle de contact entre les pH 3 (112°) et 10 (46°). Même si la réversibilité du phénomène n'est pas robuste, les films nid d'abeille présentent donc un comportement de sensibilité au pH intéressant. Pour les films pelés, un angle super hydrophobe (155°) a été observé pour le film sous la forme PS-*b*-PAEE. Après déprotection des unités de PAEE, l'angle de contact chute à 75° montrant l'efficacité de ce traitement thermique. Un changement d'angle de contact a également été observé entre les pH 3 (75°) et 10 (45°). Ce changement, moins marqué que dans le cas des films nid d'abeille, démontre tout de même le caractère sensible au pH des films pelés. Enfin, notons que pour les deux types de rugosité, la réversibilité des comportements n'a pas pu être observée. Ce travail fait encore l'objet d'étude de mouillabilité/réversibilité, que ce soit sur les films HC ou les films pelés. Aussi, l'imagerie MFA en cellule liquide des films, en fonction du pH pourra permettre de comprendre les phénomènes et de comprendre comment se comporte à la fois le liquide et le film à l'interface.

C-III. Vers l'élaboration de films « intelligents » à base d'un copolymère PS-*b*-P4VP sensible au pH

Récemment, des études sur l'élaboration de films nid d'abeille possédant une sensibilité au pH ont été faites à partir de copolymères à base de poly(acide acrylique) ou encore de poly(acrylamide de N-isopropyle).^{17, 22} Il est important de rappeler que dans ces deux études, et similairement à celle menée précédemment sur l'élaboration de nid d'abeille

de PS-*b*-PAA à partir d'un copolymère diblocs PS-*b*-PAEE précurseur, aucune réversibilité des phénomènes de mouillabilité n'a été observée.

Dans cette étude, nous avons utilisé un autre système possédant une phase sensible au pH et qui de surcroît est bien connue pour sa capacité à se ségréger avec une phase styrénique étant donné l'appartenance de ce couple au régime dit de forte ségrégation : la 4-vinyl pyridine (4VP) qui possède un $pK_a \sim 5,2$ (Figure 17).²³

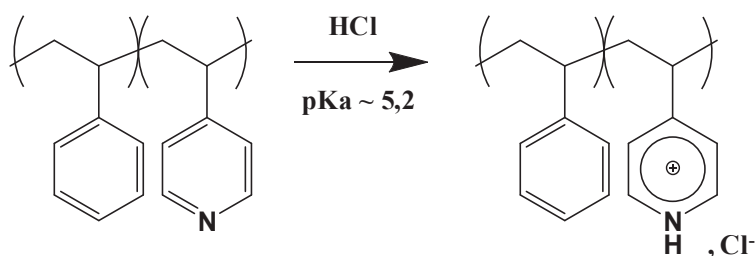


Figure 17- Schéma réactionnel de pronation de la phase P4VP par l'acide chlorhydrique HCl

Dans cette partie, nous allons détailler dans un premier temps la synthèse des copolymères diblocs (C-III.1) puis nous aborderons leur séparation de phase (C-III.2). Dans une deuxième temps nous étudierons la possibilité de fabrication de films hiérarchiquement structurés (C-III.3) et nous analyserons leur propriété de mouillabilité (C-III.4).

C-III.1 Synthèse de copolymères diblocs contenant une phase sensible au pH par NMP : la 4-VinylPyridine

Deux copolymères à blocs ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Cette méthode de polymérisation a fait l'objet d'une description détaillée dans le chapitre B. Aucune étude ne reporte la synthèse de copolymère diblocs de polystyrène-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) par voie nitroxyde. En 1999, Fisher *et al.* ont étudié l'homopolymérisation de la 4VP en présence du TEMPO.²⁴ Zaremski *et al.* ont publié une étude cinétique similaire.²⁵ Chen *et al.* ont étudié en 2004, la copolymérisation statistique du styrène avec la 4VP par NMP également à partir du TEMPO.²⁶ Dans ce travail, deux copolymères de compositions massiques différentes en P4VP ont été synthétisés afin de viser deux nano morphologies différentes, à savoir une phase de type cylindrique pour la composition P1 (30% en P4VP) et une phase de type lamellaire pour le copolymère P2 (45% en P4VP). Les conditions de synthèses sont rassemblées dans le Tableau 6.

Tableau 6- Conditions de synthèse des copolymères par NMP à 115°C.

Synthèse du premier bloc PS				Synthèse du copolymère diblocs					
[S] ₀	[I] ₀ ^(a)	Time	Conv	Ref	[4VP] ₀	[I] ₀ ^(b)	[SG1] ₀ /	Time	Conv
mol L ⁻¹	mol.L ⁻¹	h	%		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	[I] ₀	h	%
9,4	9,4 × 10 ⁻³	5,5	50	P5	9,3	9,2 × 10 ⁻³	5,1	6	25
				P6	4,9 ^(a)	4,9 × 10 ⁻³	5,0	23	63

^a I = BlocBuilder®, ^b I = PS-SG1 et synthèse réalisée dans le diméthyle formamide

Les chromatogrammes correspondant à la synthèse des deux blocs de PS précurseur et aux copolymères diblocs associés sont représentés sur la Figure 18.

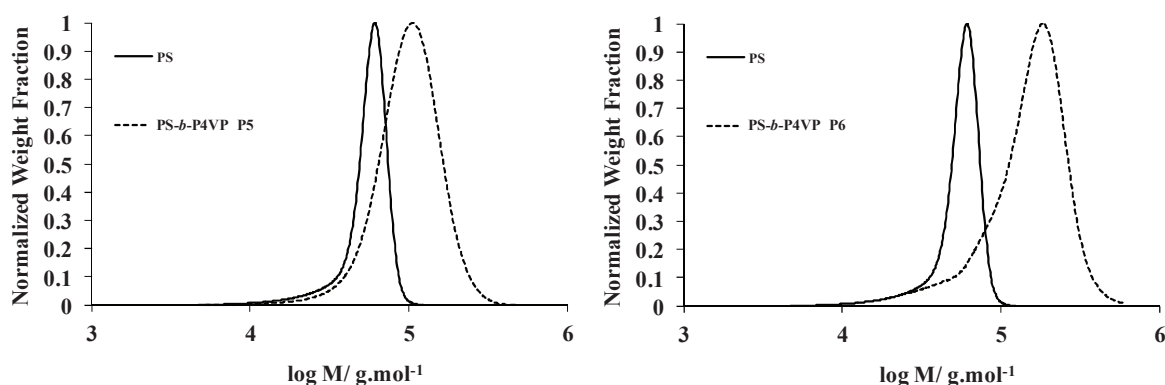


Figure 18- Chromatogrammes CES DFM (calibration PMMA) des premiers blocs et des copolymères diblocs P5 et P6

Les caractéristiques finales des copolymères diblocs PS-*b*-P4VP P5 et P6 se trouvent dans le Tableau 7. Pour la détermination des fractions massiques de P4VP et PS, un spectre RMN est annexé dans le chapitre E à titre d'exemple.

Tableau 7- Caractéristiques finales des copolymères de PS-*b*-P4VP

Ref	Copolymère	M _n théo (g/mol)	M _n ^(a) (g/mol)	M _w /M _n	Wt % 4VP:S ^(b)	N ^(c)	χ _N à 25°C ^(d)
P5	PS- <i>b</i> -P4VP	77 680	64 800	1.2	30 : 70	740	450
P6	PS- <i>b</i> -P4VP	115 400	95 680	1.4	52 : 48	1090	665

^a Masse molaire moyenne en nombre déterminée à partir d'une calibration PMMA par CES dans le DMF. ^b Pourcentage massique déterminé par RMN 1H du copolymère précipité. ^c Le degré de polymérisation a été évalué à partir de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale de chacun des blocs (*M_n*_{exp}). ^d Le choix du paramètre de Flory Huggins est discuté Chapitre E (p217-219).

Notons que le paramètre de Flory-Huggins pour le couple PS/P4VP utilisé dans ce travail (χ = 182/T) pour le calcul du pouvoir de ségrégation provient d'une étude de Eisenberg *et al.*,

dans laquelle ce paramètre est estimé par plusieurs méthodes. ²⁷ Ces différentes méthodes sont décrites en annexe (chapitre E, p217-219).

C-III.2 Etude de la structuration des films

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la double structuration est apportée par le réseau de pores à l'échelle du micron et la séparation de phase du copolymère diblocs à l'échelle du nanomètre au sein des murs du film nid d'abeille. Dans le chapitre A, nous avons également vu que seulement une certaine gamme de solvant permettait l'élaboration de films microporeux. Le disulfure de carbone (CS_2), le plus couramment utilisé, n'a pas permis dans le cas présent la solubilisation des copolymères P5 et P6. Le copolymère P6, le plus riche en P4VP (45%) n'a pas pu être solubilisé dans aucun des solvants utilisés pour la mise en place du procédé BF. Il n'a donc pas pu faire l'objet d'une étude de double structuration et ne sera plus considéré dans la suite de ce chapitre. Le copolymère P5 avec une fraction massique plus forte en PS (70%) a pu être solubilisé dans le chloroforme (CHCl_3). Cependant, l'insolubilité de la phase de P4VP dans le CHCl_3 laisse présager la formation de micelles inverses (*i-e* avec la partie hydrophile au cœur de la micelle) en solution de par la sélectivité du solvant pour la phase PS. Cette sélectivité avait déjà été mise à profit en 1995 par Francois *et al.* pour la formation de film nid d'abeille. ²⁸ Dans ce cas, la phase de polyparaphénylène (PPP) d'un copolymère diblocs (PPP-*b*-PS) présentait également une insolubilité dans le CS_2 , créant une sélectivité pour le PS. A partir de solutions à 5 g/L de copolymère diblocs PS-*b*-P4VP dans le chloroforme, des films nid d'abeille ont pu être élaborés à la fois sur un substrat classique de type verre, mais également directement sur l'eau (Figure 19). Cette technique, développée par Nishikawa *et al.* permet d'obtenir des films autosupportés parfaitement manipulables. ²⁹

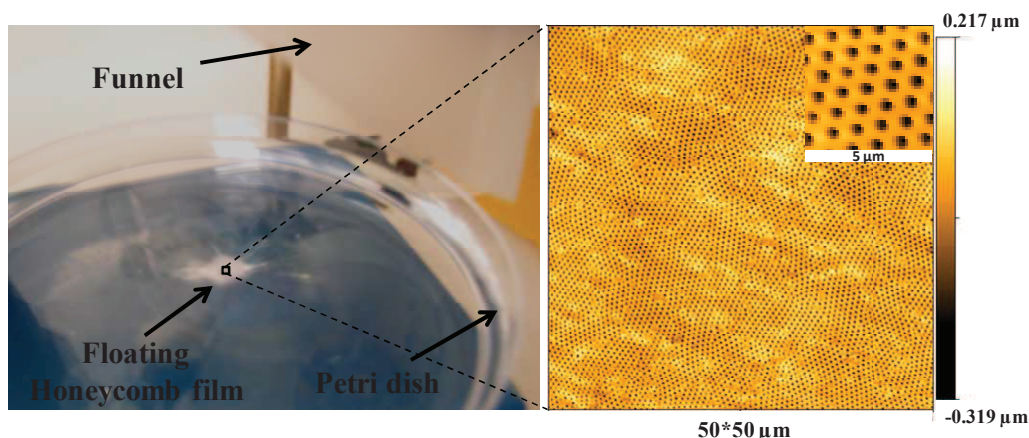


Figure 19- Photographie d'un film nid d'abeille réalisé sur l'eau et image de MFA en mode tapping du film résultant à partir d'un copolymère PS-*b*-P4VP (P5)

Comme pour les autres films, la structure hiérarchique a été caractérisée par MFA, par diffusion de rayon X aux petits angles (DXPA) et par DNPA. Les images de MFA (Figure 20-A et Figure 20-B) du film nid d'abeille, révèlent à la fois un réseau de pores très organisés et une structuration à l'échelle du nanomètre elle aussi parfaitement organisée. En surface, nous observons une structuration hiérarchique très bien définie. Cette spectaculaire séparation de phase, qui, rappelons-le, se met en place dans un temps très court, se manifeste sous la forme de points blancs dans une matrice plus sombre (Figure 20). Ces points blancs sont attribués, en considérant la composition massique du copolymère, à des cylindres de P4VP. La matrice plus sombre est quant à elle composée de PS.

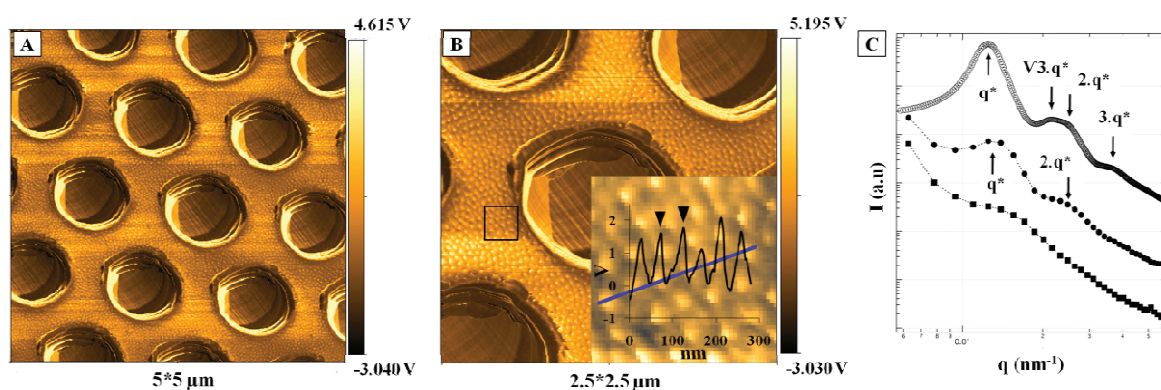


Figure 20- (A et B) : Images de MFA en mode tapping en contraste de phase du film nid d'abeille de PS-*b*-P4VP P5. (C) : Spectres de DXPA du film continu après traitement en voie solvant par le CHCl_3 (o), DNPA du film continu sans traitement (●) et DNPA du film nid d'abeille (■).

L'analyse des images de MFA permettent de remonter à un diamètre de pores moyen de 0,7 μm ainsi qu'à une distance inter-domaines de 50 nm (Figure 20-B fenêtre). Cette distance est à comparer avec celle obtenue par la diffusion de neutrons aux petits angles. A l'équilibre thermodynamique (analyse d'un film continu après traitement en vapeur de CHCl_3), le

spectre de diffusion de rayons X aux petits angles semble révéler à ce stade une structuration de type cylindrique de par la position des pics caractéristiques à q^* , $\sqrt{3}q^*$, $2q^*$ et $3q^*$. Dans ce cas, le vecteur d'onde $q^* = 0,125 \text{ nm}^{-1}$, correspond à une distance de corrélation de 58 nm (voir calcul en note⁴). Le spectre d'un film continu après évaporation de solvant donne quant à lui deux ordres de diffusion à q^* et $2q^*$ avec $q^* = 0,11 \text{ nm}^{-1}$ (Figure 20-C, ●). Un pic large située à un vecteur d'onde dans l'espace réciproque de $q^* = 0,13 \text{ nm}^{-1}$, soit une distance de 48 nm^[4], est observée pour le film HC (Figure 20-C, ■) (avec dans le régime de Porod une pente en q^{-4}). Les images MFA du film HC (Figure 20-A, B) corroborent donc tout à fait le spectre de DNPA. Il est important de noter que pour chacun des spectres de DNPA, étant donné le faible contraste entre les deux phases, les films ont été exposés à un mélange (à pH = 3) de HCl/D₂O. L'hydratation partielle de la phase P4VP par de l'eau deutérée a pour effet d'augmenter le contraste, sans pour autant changer la structure (ce qui a été vérifié expérimentalement). Ceci pouvant être expliqué par la phase rigide de PS qui maintient la structure. Aussi, on peut voir que la position du premier pic est décalée vers les petits q^* (et donc vers les distances plus grandes) en partant du film continu à l'état d'équilibre jusqu'au film nid d'abeille. Comme discuté dans le chapitre B, cet effet peut être la conséquence des forces de cisaillement lors de la formation des films nid d'abeille, qui entraîne l'étirement des chaînes de polymères le long de l'interface entre les deux domaines.

Afin de caractériser la séparation de phase dans le volume du film nid d'abeille, nous avons procédé à des analyses MET de la tranche de ces derniers (Figure 21).

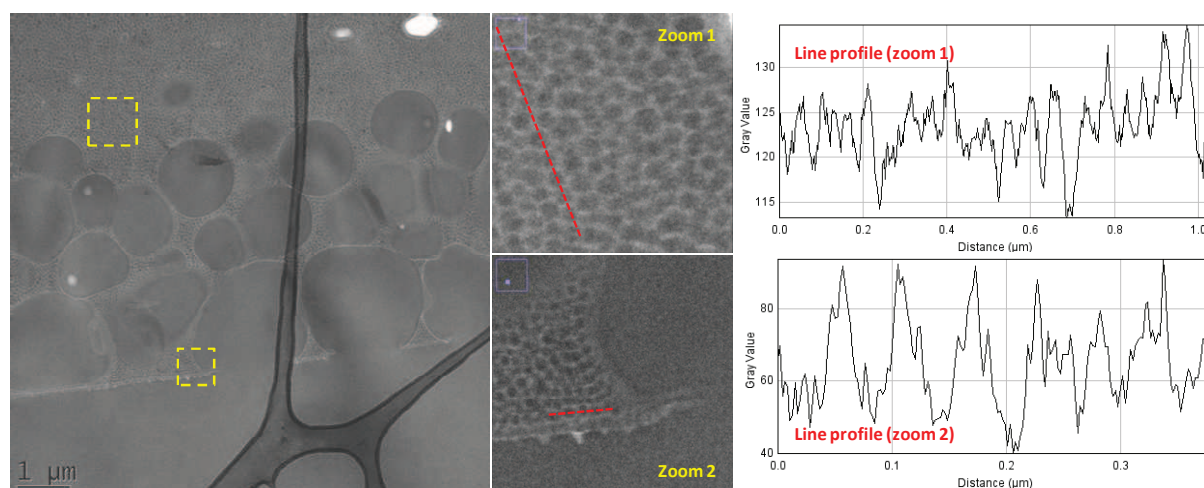


Figure 21- Image MET de la tranche d'un film nid d'abeille de PS-b-P4VP (P3) avec marquage à l'iode.

^[4] Dans ce cas : pour une phase de type cylindrique, la distance inter-cylindre $d = 4\pi/(\sqrt{3}q^*)$

Les images de MET, qui révèlent clairement une séparation de phase entre le PS et la P4VP, font apparaître une structuration de type micelle. En effet, des sphères sombres dans une matrice plus claire sont observées dans la tranche avec un bon contraste obtenu par un marquage à l'iode. L'analyse de deux grossissements a permis de déterminer une distance de 50 nm entre les micelles (zoom 1 et 2, Figure 21). Rappelons que dans le cas de la MFA, une distance inter-domaines de 50 nm avait été mesurée et que le spectre DNPA du film HC avait révélé la présence d'un pic de structure correspondant à une distance de 48 nm. Les données provenant de ces trois techniques sont donc parfaitement en accord. Il faut néanmoins rappeler que pour le film continu traité par voie solvant (CHCl_3), la séquence de pics obtenue (q^* , $\sqrt{3}q^*$, $2q^*$ et $3q^*$) est la signature d'une structure de type cylindrique. Cependant, il faut apporter un bémol à ces résultats pour le film continu étant donné qu'à l'origine, le film a été préparé à partir d'une solution du copolymère dans le DMF, bon solvant des deux phases. Même si le traitement par voie solvant s'est effectué par le chloroforme, la préparation, différente de celle des films HC devait permettre d'atteindre les meilleures conditions pour l'observation de la nanostructure dans son état d'équilibre. C'est en ce sens qu'un solvant de point d'ébullition élevé (153°C) avait été choisi dans ce cas.

Le CHCl_3 , solvant utilisé pour l'élaboration des films nid d'abeille, est un solvant sélectif qui engendre la formation de micelles inverses. Ces hypothèses concernant le comportement du copolymère diblocs en solution sont en cours d'approfondissement par l'intermédiaire d'étude de diffusion de la lumière, mais elles semblent tout à fait plausibles à la vue des résultats obtenus dans le cas du film nid d'abeille final.

C-III.3 Mouillabilité des films

Le PS, phase majoritaire du copolymère servant à élaborer les films étudiés, est nécessaire afin d'apporter l'hydrophobicité requise à la formation des films nid d'abeille, mais également pour conférer au film une tenue mécanique. La P4VP possède quant à elle une constante d'acidité ($\text{pK}_a \sim 5,2$) qui conduit à une hydrophilie du polymère sous forme protonée (Figure 17) et hydrophobe sous forme neutre.²³

Cette phase confère alors au film une sensibilité au pH. Ce caractère a été étudié par mesure d'angles de contact (*Contact Angle*, CA) avec une goutte d'eau. Pour cela, nous avons suivi le même protocole que pour les films de PS-*b*-PAEE. Dans un premier temps, les films sont plongés pendant 1h dans une solution tampon de pH = 9 (ou pH = 3) puis séchés pendant 2h sous vide à température ambiante. L'angle de contact est alors mesuré par dépôt d'une

goutte de cette même solution tampon sur la surface considérée. Les mêmes films sont ensuite plongés dans une solution tampon à pH = 3 (ou pH = 9), séchés, puis une mesure de CA est ensuite faite, et ainsi de suite. Ceci permet de tester la réversibilité du comportement. Les résultats montrent une variation de l'angle de contact de 88° (pH = 9) à environ 70° (pH = 3) représentant un écart de 18° (Figure 22-A) pour le film nid d'abeille. De plus, le système révèle une réversibilité du phénomène sur 3 cycles étant donné que, pour un même film, nous retrouvons toujours l'angle de contact initial. A savoir, pour un film premièrement plongé dans une solution tampon à pH = 9, on retrouve un angle de contact hydrophobe après avoir plongé ce dernier dans une solution acide. En comparaison avec les angles obtenus pour les films continus (70° à pH = 9 et 53° à pH = 3), nous pouvons constater qu'une augmentation de la rugosité engendre l'augmentation des angles de contact, indiquant la validité du modèle de Cassie-Baxter, malgré des angles inférieurs à 90° (cet angle représente la frontière hydrophobe/hydrophile et donc la frontière Cassie Baxter/Wenzel) (Figure 22). La mouillabilité des films nid d'abeille dépend donc de la protonation réversible de la P4VP.

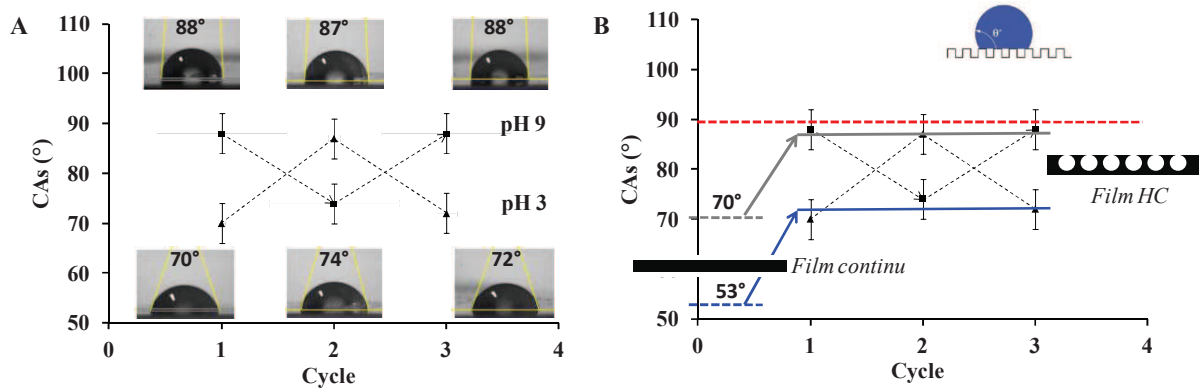


Figure 22- Angles de contact à différents pH obtenus pour un film nid d'abeille formé à partir du copolymère de PS-b-P4VP P1 (A) et récapitulatif des différents angles obtenus pour les films continus et HC (B).

Dans le cas des films nid d'abeille (Figure 22), nous avons essayé de déterminer la nature du régime qui est applicable dans cette situation par évaluation de la fraction solide en faisant l'hypothèse du modèle de Cassie-Baxter et en la comparant à la fraction solide obtenue par analyse d'image de MFA. Par MFA, ϕ_s est déterminée par la relation suivante :

$$\phi_s = \frac{A_{Tot} - A_{pores}}{A_{Tot}} \quad Eq. 2$$

Avec A_{Tot} , la surface totale du film nid d'abeille et A_{Pores} la surface occupées par le vide des pores. Dans ce cas, nous avons trouvé une fraction solide de 0,75. De plus, l'angle de contact

d'un film continu fait à partir du copolymère P5 est de 70° à pH = 9 et de 53° à pH = 3. Ainsi, à partir des angles de contact des films nid d'abeille obtenus aux différents pH, nous avons pu estimer la fraction solide à partir de la relation de Cassie-Baxter ($\cos \theta^* = -1 + \varphi_s (\cos \theta + 1)$). Avec θ angle du film continu et θ^* angle du film HC. Les résultats conduisent à $\varphi_s = 0,77$ à pH = 9 et $\varphi_s = 0,82$ à pH = 3. Ainsi, nous pouvons constater que les résultats obtenus via la relation de Cassie-Baxter et via l'imagerie MFA sont parfaitement en accord à pH = 9, ce qui nous permet de conclure quand à la validité du modèle de Cassie-Baxter dans le cas des films nid d'abeille. A pH = 3, une légère différence est observée ($\varphi_s = 0,82$ par application du modèle contre 0,75 par MFA). Cette différence indique qu'à ce pH basique, le contact entre la surface de polymère et l'eau est plus important. Cette observation semble logique étant donné qu'à ce pH, la P4VP est hydrophile et « attire » en quelque sorte la goutte d'eau, augmentant ainsi la surface de contact. Le régime de Cassie-Baxter ne peut pas dans ce cas expliquer seul ce comportement et un état intermédiaire entre les régimes de CB et Wenzel semblerait plus plausible. Comme nous l'avons vu, l'écart entre les angles de contact à pH = 3 et 9 des films nid d'abeille de PS-*b*-P4VP n'est pas très important. Cependant, nous pouvons imaginer qu'une augmentation de la rugosité des films peut exacerber les comportements du film en fonction du pH.

Comme nous l'avons vu pour les films PS-*b*-PAEE, les films nid d'abeille permettent facilement de former des surfaces présentant une rugosité plus importante par simple pelage (C-II.4 Mouillabilité des films). Nous avons donc pelé les films HC de PS-*b*-P4VP afin d'obtenir des films possédant des plots organisés en hexagones (Figure 23).

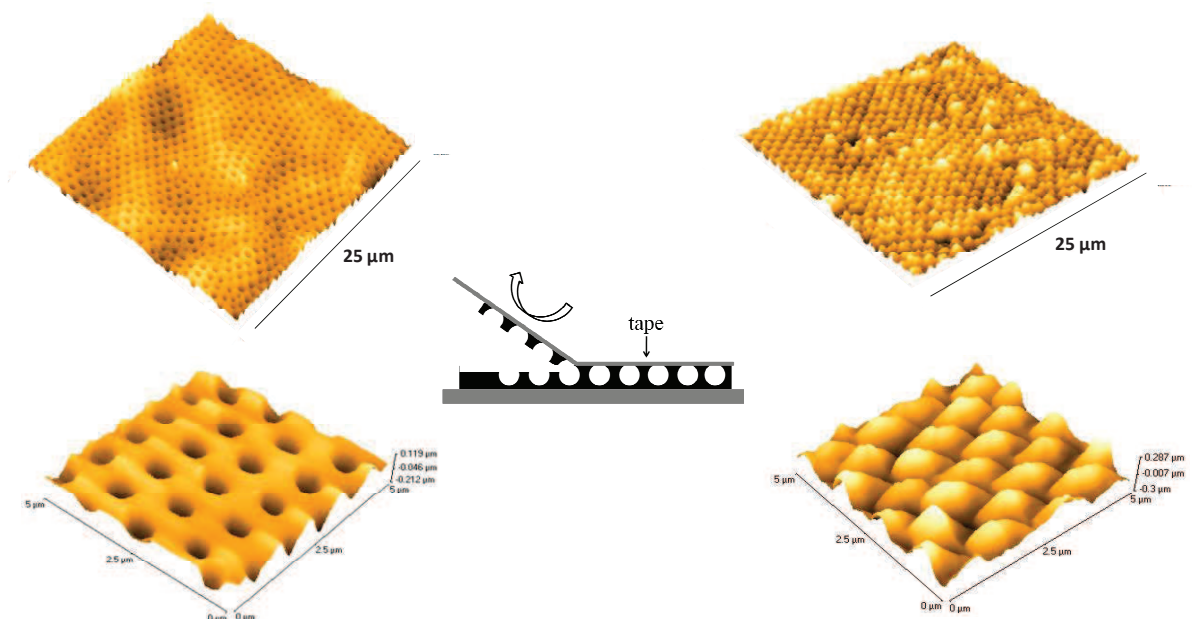


Figure 23- Images AFM d'un film nid d'abeille réalisé à partir du copolymère de PS-*b*-P4VP (P6) avant (gauche) et après pelage (droite).

Une étude de mouillabilité a également été réalisée pour ces films à rugosité élevée. Ainsi, à pH basique, l'angle de contact mesuré est de 118° pour les films PS-*b*-P4VP pelés (Figure 24-A). Ce dernier diminue jusqu'à 46° à pH = 3 avant de retrouver son état initial à pH = 9 soit 116° (Figure 24-A).

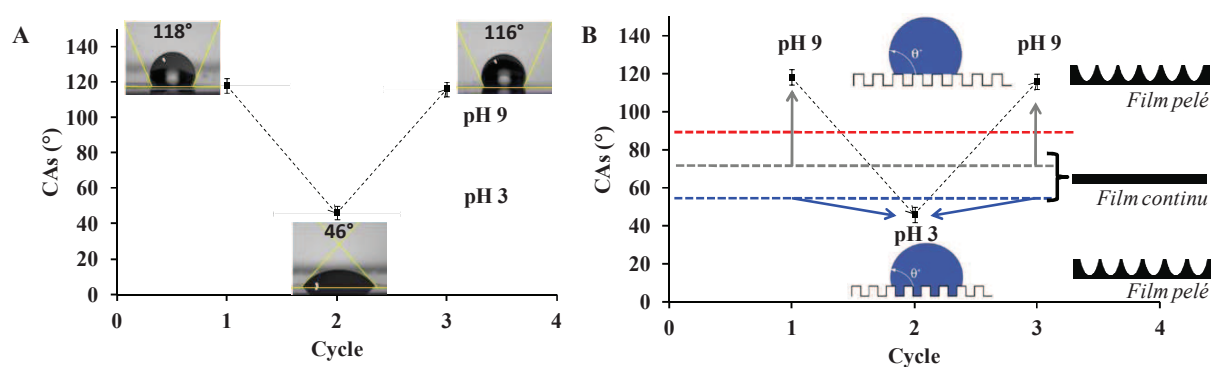


Figure 24- Angles de contact mesurés à différents pH pour un film nid d'abeille pelé formé à partir du copolymère de PS-*b*-P4VP P6 (A) et récapitulatif des différents angles obtenus pour les films continus et pelés (B).

Ainsi, par augmentation de la rugosité, l'écart entre les deux états (hydrophobe à pH = 9 et hydrophile à pH = 3) est largement augmenté. En effet, si pour les films nid d'abeille l'écart était d'environ 20° , il est pour la surface présentant un réseau de plots de plus de 70° . Une réflexion peut alors être engagée sur le/les régimes correspondant à chaque état. A pH = 9, l'angle de contact de Young du film continu est de 70° . Pour le film pelé, l'angle de contact est de 118° . Par augmentation de la rugosité, il y a donc une augmentation de l'angle

hydrophobe apparent et surtout une transition d'un état hydrophile à hydrophobe, caractéristique du modèle de Cassie-Baxter (Figure 24-B). A $\text{pH} = 3$, l'angle de contact pour le film continu est de 53° et celui du film pelé de 46° . Dans ce cas, la rugosité fait diminuer l'angle de contact apparent, c'est le régime de Wenzel (Figure 24-B). Nous assistons donc à un passage d'un régime de type Cassie-Baxter (à $\text{pH} = 9$) ou l'augmentation de la rugosité engendre une augmentation de θ^* à un régime de type Wenzel (à $\text{pH} = 3$) ou θ^* diminue par augmentation de la rugosité. Ce phénomène a déjà été observé avec la température comme stimulus (chapitre A).¹⁷

Nous pouvons tout d'abord conclure que le copolymère amphiphile PS-b-P4VP permet la formation de film nid d'abeille présentant un réseau de pores organisé sans la présence d'une seconde porosité non contrôlée puisque le bloc de P4VP est hydrophobe au $\text{pH} = 7$ des gouttelettes d'eau condensées pendant le procédé Breath Figure. Ces surfaces sous forme de nid d'abeille ou de nid d'abeille pelé formées à partir de copolymère dibloc PS-b-P4VP présentent donc un intérêt en tant que revêtement intelligent, pouvant répondre à un stimulus. De plus, nous avons vu que le caractère hydrophile/hydrophobe pouvait donc être exacerbé par le biais d'une augmentation de rugosité. Les phénomènes de changement réversible de régime obtenus pour les films pelés, qui n'ont encore jamais été observé, font actuellement l'objet de recherches plus approfondies pour la compréhension des phénomènes intervenant et régissant ces transitions.

C-IV. Conclusion

Ce chapitre traite de l'élaboration de surfaces hiérarchiquement structurées présentant une sensibilité à un stimulus, le pH. Le premier niveau de structuration, à l'échelle du micromètre, résulte de la formation de film nid d'abeille par un procédé d'évaporation de solvant, le procédé de figure de souffle (*trad. Breath Figure*). Ces films polymères élaborés à partir de copolymère diblocs présentent un second niveau de structuration, à l'échelle du nanomètre, provenant de la séparation de phase entre les blocs du copolymère.

Deux systèmes ont été étudiés. Le premier fait intervenir un copolymère de polystyrène-*b*-poly(acrylate d'éthoxyéthyle) (PS-*b*-PAEE), synthétisé par une combinaison d'ATRP et de PRC par le cuivre natif à température ambiante. Cette méthode de polymérisation permet de préserver les unités PAEE pour la formation de film nid d'abeille, ces fonctions pouvant être déprotégées en polyacide acrylique. Cette stratégie de formation indirecte de film de PS-*b*-PAA sensible au pH tient compte d'études précédentes montrant la formation d'une seconde porosité non contrôlée à partir de PS-*b*-PAA, contourné ici par l'utilisation de ce copolymère PS-*b*-PAEE. L'étude de mouillabilité a montré une sensibilité des films déprotégés nid d'abeille au pH. L'augmentation de la rugosité, par pelage des films nid d'abeille, a permis d'atteindre un état de super-hydrophobicité avant la déprotection *in situ* du film pour révéler les unités PAA. Ces films pelés ont également montré une sensibilité au pH.

Le second système fait état de la formation de film nid d'abeille par l'intermédiaire de copolymère diblocs de polystyrène-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) par NMP. Dans ce cas, les films nid d'abeille, pelés ou non, révèlent également une sensibilité au pH. Cette sensibilité, réversible pour les deux types de rugosité, s'est révélée exacerbée par l'augmentation de la rugosité, c'est-à-dire dans le cas des films pelés organisés. Ces derniers présentent également un changement de régime, de Cassie Baxter à Wenzel, qui de surcroît est réversible, montrant la robustesse de ce système sensible au pH.

Pour les deux systèmes PS-*b*-PAEE et PS-*b*-P4VP, l'acquisition par le laboratoire d'un microscope à force atomique pouvant faire les mesures en solution va permettre de pousser les recherches plus loin afin de mieux comprendre les phénomènes de mouillabilité observés macroscopiquement.

C-V. Références

1. Beattie, D.; Wong, K. H.; Williams, C.; Poole-Warren, L. A.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H., Honeycomb-structured porous films from polypyrrole-containing block copolymers prepared via RAFT polymerization as a scaffold for cell growth. *Biomacromolecules* **2006**, 7, (4), 1072-1082.
2. Escalé, P.; Save, M.; Lapp, A.; Rubatat, L.; Billon, L., Hierarchical structures based on self-assembled diblock copolymers within honeycomb micro-structured porous films. *Soft Matter* **2010**, 6, (14), 3202-3210.
3. Van Camp, W.; Du Prez, F. E.; Bon, S. A. F., Atom transfer radical polymerization of 1-ethoxyethyl (meth)acrylate: Facile route toward near-monodisperse poly((meth)acrylic acid). *Macromolecules* **2004**, 37, (18), 6673-6675.
4. Hoogenboom, R.; Schubert, U. S.; Van Camp, W.; Du Prez, F. E., RAFT polymerization of 1-ethoxyethyl acrylate: A novel route toward near-monodisperse poly(acrylic acid) and derived block copolymer structures. *Macromolecules* **2005**, 38, (18), 7653-7659.
5. Stamenovic, M. M.; Espeel, P.; Van Camp, W.; Du Prez, F. E., Norbornenyl-Based RAFT Agents for the Preparation of Functional Polymers via Thiol-Ene Chemistry. *Macromolecules* **2011**, 44, (14), 5619-5630.
6. Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Wei, M.; Woodworth, B. E., Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization. *Macromolecules* **1997**, 30, (23), 7348-7350.
7. Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S., Ultrafast synthesis of ultrahigh molar mass polymers by metal-catalyzed living radical polymerization of acrylates, methacrylates, and vinyl chloride mediated by SET at 25 degrees C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (43), 14156-14165.
8. Zhang, Y. Z.; Wang, Y.; Peng, C. H.; Zhong, M. J.; Zhu, W. P.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K., Copper-Mediated CRP of Methyl Acrylate in the Presence of Metallic Copper: Effect of Ligand Structure on Reaction Kinetics. *Macromolecules* **2012**, 45, (1), 78-86.

9. Bhushan, B.; Jung, Y. C., Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science* **2011**, 56, (1), 1-108.
10. Callies, M.; Quere, D., On water repellency. *Soft Matter* **2005**, 1, (1), 55-61.
11. Wenzel, R. N., Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry* **1936**, 28, 988-994.
12. Cassie, A. B. D.; Baxter, S., Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **1944**, 40, 0546-0550.
13. Hirai, Y.; Yabu, H.; Matsuo, Y.; Ijio, K.; Shimomura, M., Arrays of triangular shaped pincushions for SERS substrates prepared by using self-organization and vapor deposition. *Chemical Communications* **2010**, 46, (13), 2298-2300.
14. Hirai, Y.; Yabu, H.; Shimomura, M., Electroless deposition of zinc oxide on pincushion films prepared by self-organization. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 313, 312-315.
15. Nakamichi, Y.; Hirai, Y.; Yabu, H.; Shimomura, M., Fabrication of patterned and anisotropic porous films based on photo-cross-linking of poly(1,2-butadiene) honeycomb films. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (11), 3884-3889.
16. Tanaka, M.; Takebayashi, M.; Shimomura, M., Fabrication of Ordered Arrays of Biodegradable Polymer Pincushions Using Self-Organized Honeycomb-Patterned Films. *Macromolecular Symposia* **2009**, 279, 175-182.
17. Yabu, H.; Hirai, Y.; Kojima, M.; Shimomura, M., Simple Fabrication of Honeycomb- and Pincushion-Structured Films Containing Thermoresponsive Polymers and Their Surface Wettability. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (9), 1787-1789.
18. Yabu, H.; Hirai, Y.; Shimomura, M., Electroless plating of honeycomb and pincushion polymer films prepared by self-organization. *Langmuir* **2006**, 22, (23), 9760-9764.
19. Yabu, H.; Shimomura, M., Simple fabrication of micro lens arrays. *Langmuir* **2005**, 21, (5), 1709-1711.
20. Yabu, H.; Shimomura, M., Mesoscale pincushions, microrings, and microdots prepared by heating and peeling of self-organized honeycomb-patterned films deposited on a solid substrate. *Langmuir* **2006**, 22, (11), 4992-4997.

21. Yabu, H.; Takebayashi, M.; Tanaka, M.; Shimomura, M., Superhydrophobic and lipophobic properties of self-organized honeycomb and pincushion structures. *Langmuir* **2005**, 21, (8), 3235-3237.
22. Wang, C. Y.; Mao, Y. D.; Wang, D. Y.; Qu, Q. S.; Yang, G. J.; Hu, X. Y., Fabrication of highly ordered microporous thin films by PS-b-PAA self-assembly and investigation of their tunable surface properties. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, (6), 683-690.
23. Ayres, N.; Cyrus, C. D.; Brittain, W. J., Stimuli-responsive surfaces using polyampholyte polymer brushes prepared via atom transfer radical polymerization. *Langmuir* **2007**, 23, (7), 3744-3749.
24. 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, (19), 6069-6072.
25. Zaremski, M. Y.; Xin, C.; Orlova, A. P.; Blagodatskikh, I. V.; Golubev, V. B., General Features and Specifics of the Kinetics of the Pseudoliving Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine and Styrene Mediated by TEMPO. *Polymer Science Series B* **2011**, 53, (7-8), 476-483.
26. Chen, Z. J.; Wang, Y.; Feng, Y.; Jiang, X. Q.; Yang, C. Z.; Wang, M., Synthesis of hydroxyl-terminated copolymer of styrene and 4-vinylpyridine via nitroxide-mediated living radical polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, (3), 1842-1847.
27. Clarke, C. J.; Eisenberg, A.; LaScala, J.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Li, Z.; Qu, S.; Nguyen, D.; Schwarz, S. A.; Strzhemechny, Y.; Sauer, B. B., Measurements of the Flory-Huggins interaction parameter for polystyrene-poly(4-vinylpyridine) blends. *Macromolecules* **1997**, 30, (14), 4184-4188.
28. Francois, B.; Pitois, O.; Francois, J., Polymer films with a self-organized honeycomb morphology. *Advanced Materials* **1995**, 7, (12), 1041-&.
29. Nishikawa, T.; Ookura, R.; Nishida, J.; Arai, K.; Hayashi, J.; Kurono, N.; Sawadaishi, T.; Hara, M.; Shimomura, M., Fabrication of Honeycomb Film of an Amphiphilic Copolymer at the Air–Water Interface. *Langmuir* **2002**, 18, (15), 5734-5740.

-CHAPITRE D-

Design de surfaces poreuses possédant des propriétés spécifiques localisées

D-I. Introduction.....	156
D-II. Elaboration de surfaces bioactives à partir de copolymères diblocs.....	157
D-II.1 Synthèse des copolymères diblocs amphiphiles à base de glycomonomère de type méthacrylate et de styrène par NMP	157
D-II.1.1 Synthèse du monomère : le méthacrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl- β -D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEMA).....	158
D-II.1.2 Synthèse de copolymères à blocs à base de AcGalEMA et de styrène (S).....	159
D-II.1.2.1 Synthèse de P(AcGalEMA-co-S)-b-PS	161
D-II.1.2.2 Synthèse de PS-b-P(AcGalEMA-co-S)	163
D-II.2 Elaboration des films nid d'abeille	164
D-II.3 Immobilisation localisée de lectines	165
D-III. Etude de l'influence de la microstructure des glycopolymères amphiphiles sur la formation des surfaces poreuses	168
D-III.1 Principes et état de l'art.....	168
D-III.1.1 Les copolymères à gradients	168
D-III.1.2 Principe de la polymérisation RAFT	170
D-III.2 Synthèse de copolymères linéaires à base de styrène et de glycomonomère de type acrylate par RAFT.....	172
D-III.2.1 Le système de comonomère AcGalEA/S	172
D-III.2.1.1 Synthèse du monomère : l'acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl- β -D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEA)	172
D-III.2.1.2 Détermination des rapports de réactivité pour le couple de monomère AcGalEA/S.....	175
D-III.2.2 Synthèse des copolymères par le procédé RAFT.....	179
D-III.2.2.1 Copolymères diblocs PS-b-PAcGalEA	180

D-III.2.2.2 Copolymère statistique P(AcGalEA-stat-S).....	185
D-III.2.2.3 Copolymère à gradient PS-b-P(AcGalEA-grad-S).....	187
D-III.2.2.4 Copolymère à gradient P(AcGalEA-grad-S).....	190
D-III.2.2.5 Déprotection des copolymères.....	192
D-III.3 Influence de la microstructure des chaînes de copolymères amphiphiles sur la formation des films nid d'abeille	193
D-IV. Conclusion	195
D-V. Références.....	196

D-I. Introduction

Les deux chapitres précédents traitaient de l'insertion d'une phase polymère apportant une propriété spécifique (propriétés d'adhésion, sensibilité au pH) par l'intermédiaire de la séparation de phase de copolymères diblocs dans les murs du film nid d'abeille structuré. Lors de l'étude bibliographique, nous avons vu que le procédé Breath Figure (Figure de Souffle) permettait d'induire la localisation des groupements fonctionnels polaires à la surface des pores de par la condensation des gouttelettes d'eau.

Dans ce chapitre D, c'est cette propriété d'orientation préférentielle de fonctions polaires que nous allons mettre à profit pour introduire des unités bioactives à la surface des pores par l'intermédiaire de copolymères diblocs, statistique ou à gradient. Les unités bioactives, des monomères synthétiques à base de galactose permettent la complexation de protéines spécifiques comme les lectines. Les carbohydrates tels que le galactose sont des composants essentiels de tout organisme vivant. Ils représentent la plus abondante et la plus diverse des quatre classes de biomolécules. Les interactions protéines-carbohydrates sont ainsi à la base de nombreux processus aussi bien biologiques que pathologiques tels la cohésion des tissus, l'immunité, le cancer, les inflammations, la reconnaissance cellulaire ou l'infection bactérienne.¹⁻⁴ De ce fait, des surfaces poreuses possédant des unités carbohydrates localisées et permettant la complexation spécifique de protéines peuvent être d'un grand intérêt en tant que biocapteur ou comme surface pour la culture cellulaire.

La synthèse de copolymères amphiphiles contenant des unités carbohydrates par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) ainsi que par transfert réversible par addition fragmentation (RAFT) sera appréhendée dans les parties D-II et D-III respectivement. La bioactivité des films sera démontrée par observation de la complexation de lectines fluorescentes sur ces derniers (partie D-II.3). De plus, l'influence de l'architecture des glycopolymères amphiphiles sur la formation des films bioactifs sera étudiée (partie D-III). Les recherches sur la synthèse de copolymères sucrés pour l'élaboration de surfaces poreuses menées lors de ces travaux de thèse ont été amorcées dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe de Physique et Chimie des Polymères (IPREM-EPCP, Pau) et le groupe CAMD du Pr. M. Stenzel (University of New South Wales, Sydney). Les travaux concernant la partie D-II de ce chapitre ont été principalement réalisés par le Dr. Simon Ting à l'IPREM-EPCP et au CAMD et j'ai participé à la synthèse des glycopolymères par NMP.

Néanmoins, ces travaux sont présentés ici car ils permettent de valider le concept de complexation sélective de lectines sur les films nid d'abeille fonctionnels.

D-II. Elaboration de surfaces bioactives à partir de copolymères diblocs

L'attractivité pour les unités carbohydrates résulte en la sortie ces dernières années de nombreuses publications sur la synthèse de copolymères contenant des unités carbohydrates pendantes à travers l'utilisation de « glycomonomères ». Un glycopolymère est une macromolécule contenant une partie polymère de synthèse et une partie sucre pendante (unité ose, oligosaccharide ou polysaccharide). Etant donné que ces polymères particuliers ne sont pas commercialement disponibles, de nombreux efforts ont été réalisés pour optimiser leur synthèse. A ce jour, plusieurs techniques comme la polymérisation anionique,⁵ par ouverture de cycle,⁶⁻⁷ radicalaire classique ou encore par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP),⁸⁻¹³ par transfert réversible d'addition fragmentation (RAFT)¹⁴⁻²³, par transfert d'atomes (ATRP)²⁴⁻²⁸ mais également par chimie de type « click »²⁹ ont été utilisées. Le projet initial de cette collaboration a consisté en la synthèse de copolymère diblocs par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Même si l'aspect théorique sur la NMP a déjà été développé dans le chapitre précédent, il n'en demeure pas moins que la synthèse de ce type de copolymère à base d'unités méthacrylates reste particulière. Compte tenu de cela, la synthèse des copolymères diblocs sera décrite dans un premier temps. Ensuite la formation des films nid d'abeille et la complexation de lectines sur ces derniers seront abordées afin de montrer l'intérêt de ce type de surface.

D-II.1 Synthèse des copolymères diblocs amphiphiles à base de glycomonomère de type méthacrylate et de styrène par NMP

Comme nous venons de le voir dans l'introduction de cette partie, la synthèse de glycopolymère a été effectuée par différentes méthodes de polymérisation. La première avancée dans la synthèse de glycopolymère fut donc le développement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée dans les années 90, permettant la synthèse de glycopolymères de natures et d'architectures variées, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes a été appliquée à la

synthèse de glycopolymère car elle permet d'obtenir un polymère ne contenant pas de métaux (Cu, Co) ou de composés soufrés.³⁰ Pour des polymères potentiellement utilisables dans des applications biomédicales, il peut être intéressant d'avoir cet acquis. Cependant, la polymérisation par les nitroxydes fait intervenir des températures élevées, pouvant entraîner une décomposition des glycomonomères. Une solution intermédiaire a été proposée dans ce travail, qui consiste en la copolymérisation par NMP d'un glycomonomère de type méthacrylate et du styrène. En effet, les monomères de type méthacrylate peuvent être copolymérisés à des températures inférieures à 100°C,³¹ ce qui permettra de minimiser l'exposition des unités sucres à la température.

D-II.1.1 Synthèse du monomère : le méthacrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl-β-D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEMA)

La synthèse du glycomonomère consiste en une « réaction de glycosylation » ou substitution nucléophile du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle sur la position anomérique du pentaacétate de β-D galactose, réaction activée par une base de Lewis (trifluorure de bore diéthyléther). La stéréo sélectivité sur la position β durant cette glycosylation résulte de l'attaque sur la position anomérique du cycle du galactose. Cette réaction est à la fois sélective et efficace.³²⁻

33

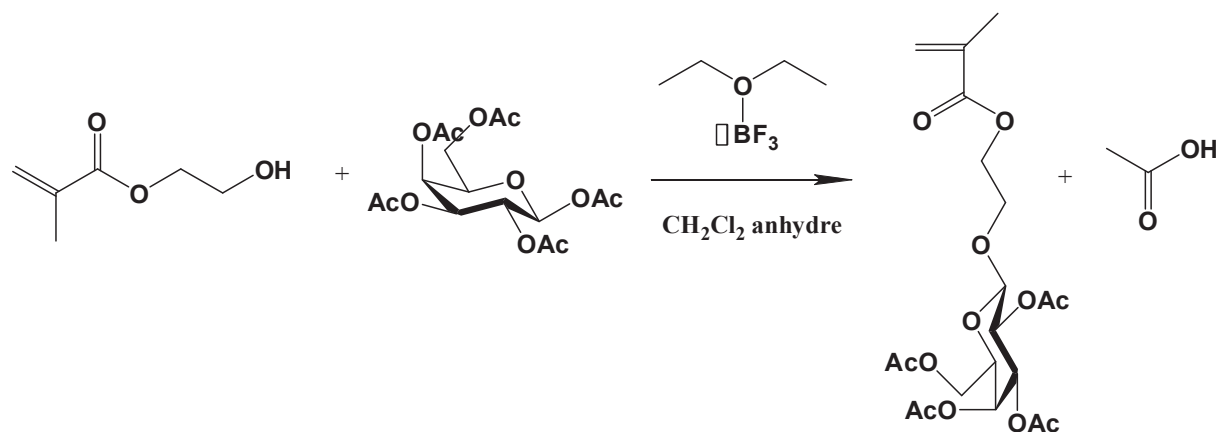


Figure 1- Schéma réactionnel de la synthèse du glycomonomère de méthacrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl-β-D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEMA).

Un monomère protégé par des fonctions acétates a été utilisé afin de réaliser la synthèse du monomère dans un solvant organique anhydre et de simplifier la copolymérisation de ce monomère avec le styrène. En effet, le styrène étant hydrophobe, l'utilisation du monomère protégé permet de trouver des solvants compatibles aux deux monomères plus facilement que dans le cas de l'homologue déprotégé, plus polaire. Les détails de la synthèse du

monomère en milieu anhydre se trouvent dans le Chapitre E. De plus, l'étude des spectres RMN du proton et des spectres de masse pour un autre dérivé galactosidique se trouvent dans la prochaine sous section (D-III).

D-II.1.2 Synthèse de copolymères à blocs à base de AcGalEMA et de styrène (S)

Comme pour toute synthèse de copolymères diblocs, deux voies différentes peuvent être envisagées. En effet, le macroamorceur peut être à base de galactose (D-II.1.2.1) ou à base de styrène (D-II.1.2.2). Les deux chemins ont été ici envisagés et ont fait l'objet d'études cinétiques. Les conditions expérimentales des polymérisations ainsi que les caractérisations sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1- Conditions expérimentales et caractérisations pour la synthèse des copolymères diblocs par NMP

Expt	Polymère	T (°C)	[AcGalEMA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[S] ₀ (mol.L ⁻¹)	[I] ₀ ^a (mol.L ⁻¹)	[SG1] ₀ /[I] ₀	Temps (h)	Conv (%)	M _n (SEC, calib PS) (g.mol ⁻¹)	M _w /M _n	M _n (SEC, MALS) (g.mol ⁻¹) (dn/dc)
1 ^b	P(AcGalEMA-co-S)	85	2.5	0.23	1.6 × 10 ⁻²	-	2.7	45	18 300	1.26	40 600 (0.072)
2 ^b	P(AcGalEMA-co-S)- b-PS	115	-	7.5	5.7 × 10 ⁻³	-	3.8	51	48 400	1.44	85 300 (0.122)
3 ^c	PS ^d	115	1.1	8.7	8.7 × 10 ⁻²	-	3.0	43	5 000	1.15	-
4 ^b	PS- <i>b</i> - P(AcGalEMA- co-S)	120 + 85 ^e	2.5	0.11	5.7 × 10 ⁻³	0.054	2.7	48	21 700	1.34	-
5 ^b	PS- <i>b</i> - P(AcGalEMA- co-S)	120 + 85 ^f	2.5	0.26	1.4 × 10 ⁻²	0.054	2.5	79	32 400	1.50	73 340 (0.085)

^a [I]₀ correspond à la concentration initiale en alcoxyamine, *i-e* en BlocBuilder® pour les expériences 1 et 3 et à la concentration initiale en macro amorceur pour les expériences 2, 4 et 5. ^b La polymérisation a été effectué dans le 1-4 dioxane. ^c La polymérisation a été effectuée en masse. ^d Ce premier bloc de PS a servi de macro amorceur pour les expériences 4 et 5. ^e Période d’initiation à 120°C pendant 10 min. ^f Période d’initiation à 120°C pendant 30 min.

D-II.1.2.1 Synthèse de P(AcGaleMA-co-S)-b-PS

La synthèse de polymères à base de méthacrylates par NMP a fait l'objet de nombreuses études. Ce type de monomère est désormais bien connu pour la difficulté du contrôle de la polymérisation du fait de réactions de terminaison irréversibles par dismutation entre le radical méthacrylate en croissance et le nitroxyde et aussi du fait de la production élevée de radicaux à cause d'une constante d'équilibre d'activation/désactivation élevée.³⁴ En 2005, Charleux *et al.* ont montré que l'ajout d'une petite quantité de styrène (<10%) engendrait la diminution de la constante d'équilibre de copolymérisation, permettant le bon contrôle de la polymérisation du méthacrylate de méthyle.^{31, 35-36} De plus, les températures généralement élevées utilisées en NMP peuvent être un frein pour la polymérisation du glycomonomère car leur dégradation à ces températures peut avoir lieu étant donné leur instabilité.⁹ Charleux *et al.* ont montré que la polymérisation de l'acide méthacrylique en NMP pouvait être envisagée à des températures de 73 et 83°C en présence d'une petite quantité de styrène du fait que l'unité pénultième de type méthacrylate induit une constante de dissociation plus élevée.³⁷

Pour ces raisons de contrôle ainsi que d'abaissement de la température de polymérisation, 10% de styrène par rapport à la quantité de monomère AcGaleMA ont été introduits dans le premier bloc de glycopolymère (Expt 1, Tableau 1). De plus, le 1,4-dioxane a été choisi comme solvant et une température de polymérisation 85°C fut fixée. Le suivi cinétique de la polymérisation a permis de valider le caractère contrôlé de cette dernière avec une concentration en radicaux générés élevée au début (0-30 min). L'évolution du logarithme de la concentration en fonction de la conversion montre que de la concentration en radicaux au cours de la polymérisation est constante (Figure 2-A). De plus, l'évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion souligne le contrôle de la polymérisation avec la croissance constante des chaînes tout au long de la réaction et un nombre de chaîne constant (Figure 2-B).

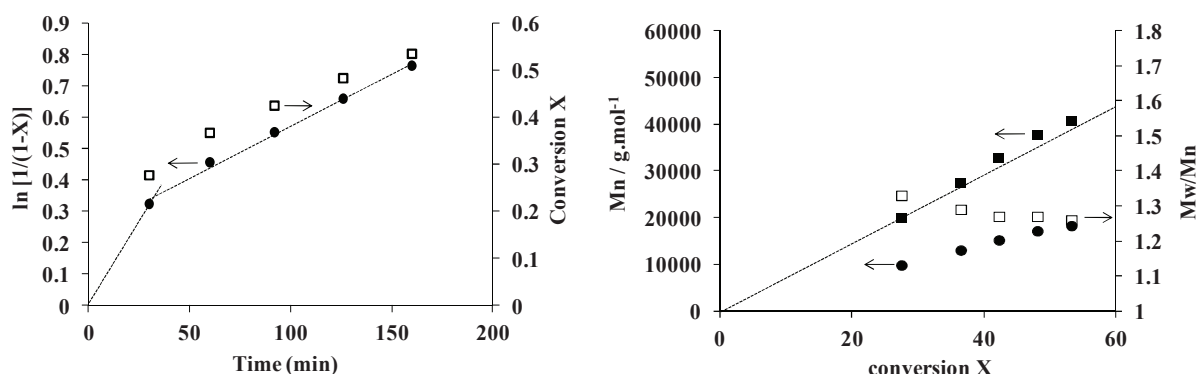


Figure 2- Evolution du logarithme de $1/(1-X)$ (axe primaire) et de la conversion (axe secondaire) en fonction du temps (gauche). Evolution de M_n (calibration PS (•) et MALLS (■)) (axe primaire) et de l'indice de polymolécularité (axe secondaire) en fonction de la conversion. Expt 1 du Tableau 1

Les chromatogrammes CES révèlent une symétrie pour différentes conversions avec l'absence de chaînes mortes. (Figure 3)

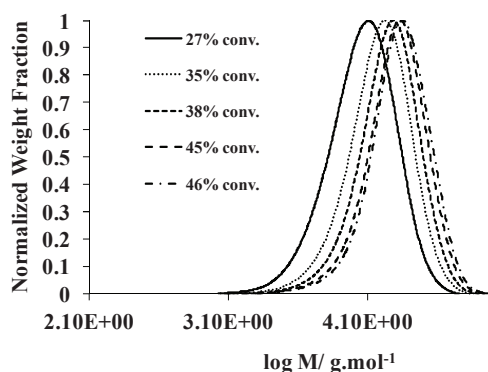


Figure 3- Chromatogrammes CES-THF (calibration PS) à différentes conversions pour la synthèse du copolymère P(AcGalEA-co-S). Expt 1 Tableau 1

De plus, nous pouvons observer la déviation entre les masses molaires issues d'une calibration PS et celles obtenues via la diffusion de la lumière après calcul de l'incrément d'indice de réfraction ($dn/dc = 0,072$). Cette déviation résulte de la différence de volume hydrodynamique entre le méthacrylate et le styrène. Nous pouvons observer le parfait ajustement des masses molaires expérimentales MALLS avec les masses molaires théoriques.

Le réamorçage de ce premier bloc de P(AcGalEMA-co-S) par du styrène a été étudié, afin de synthétiser des copolymères diblocs amphiphiles (Expt 2, Tableau 1). Notons que la synthèse du copolymère a été effectuée à une température de $115^\circ C$, la température affectant moins les glycopolymères que leurs unités monomères constitutives. Le chromatogramme de cette extension de chaîne montre la présence de chaînes de faibles masses molaires. Afin de

comprendre cette observation, nous avons estimé le pourcentage des chaînes de macroamorceur avec une terminaison SG1, *i-e* capable de réamorcer le second bloc.

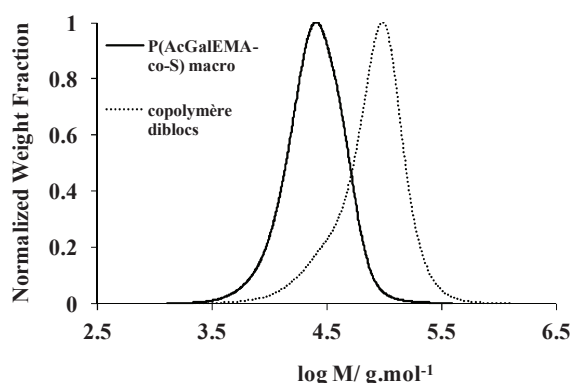


Figure 4- Chromatogrammes CES-THF du macro amorceur (—) et du copolymère diblocs (---). Expt 2 Tableau 1

Pour cela, la RMN du phosphore fut utilisée avec la diéthylphosphite comme étalon interne. Les résultats de ce dosage montrent que 81% des chaînes sont fonctionnalisées (voir calcul et expérience type dans le Chapitre B-III). Ceci peut expliquer la présence de chaînes de faibles masses molaires non réamorcées.

D-II.1.2.2 Synthèse de PS-*b*-P(AcGalEMA-co-S)

La synthèse du premier bloc de PS n'a pas fait l'objet d'une étude cinétique poussée (Expt 3, Tableau 1) étant donné que la polymérisation du S en NMP contrôlée par le BlocBuilder® est désormais bien connue (cf Chapitre B). Cette deuxième voie de synthèse de copolymère diblocs présente un avantage majeur étant donné que dans ce cas, le monomère AcGalEMA n'est soumis à une température élevée que lors de l'extension de chaîne. Son exposition à la température est donc limitée en comparaison à la première voie, ou, lors de l'extension de chaîne du premier bloc avec du S, le glycopolymère est exposé à une température de 115°C.

Pour cette synthèse de copolymère diblocs PS-*b*-P(AcGalEMA-co-S), l'étape d'amorçage cruciale, doit faire intervenir un paramètre important, qui est la balance entre la constante d'équilibre d'activation/désactivation élevée pour les méthacrylates et la vitesse d'activation plus modérée du macroamorceur de PS. Ce problème peut être contourné par l'utilisation d'une rampe de température. Par conséquent, et afin d'augmenter l'efficacité de réamorçage, nous avons considéré une étape supplémentaire appelée « pré-amorçage ». ³⁸ Durant cette étape, le mélange réactionnel est porté à 120°C durant 10 ou 30 min puis à 85°C pour le reste du temps de polymérisation (Expt 4 et 5, Tableau 1). Ce pré-amorçage a pour seul objectif de favoriser la rupture homolytique du macroamorceur PS-SG₁. De plus un excès de 5% de SG1

a été introduit afin d'assurer un bon contrôle de la polymérisation. Les chromatogrammes CES de cette extension de chaîne montrent que plus l'étape de pré-amorçage est long (de 10 à 30 min) plus le réamorçage est efficace, avec la diminution de l'épaulement aux faibles masses molaires présent dans le cas de 10 min (Figure 5).

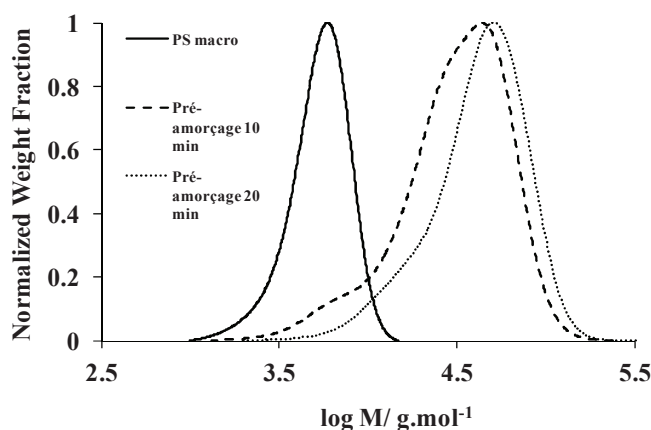


Figure 5- Chromatogrammes CES-THF de l'extension de chaîne du macro amorceur de PS (-) avec un pré-amorçage à 120°C pendant 10 min (---) (Expt 4, Tableau 1) ou 30 min (....) (Expt 5, Tableau 1)

Notons que pour apporter une bioactivité aux copolymères, une étape de déprotection du glycopolymère est nécessaire. Cette déprotection permet de convertir les groupements acétates (-OAc) en groupements hydroxyles (-OH). Les conditions expérimentales pour cette réaction ainsi que sa validation se trouvent dans la partie D-III.1.5 du présent chapitre. La nomenclature de la phase glycopolymère initiale (PAcGalEMA) change de nomenclature une fois déprotégée (PGalEMA). Ce sont ces copolymères amphiphiles déprotégés qui seront utilisés pour élaborer les films nid d'abeille par la suite.

D-II.2 Elaboration des films nid d'abeille

L'utilisation de la technique Breath Figure pour l'élaboration des films poreux va prendre ici tout son sens. En effet, comme nous avons pu le voir dans les chapitres précédents, ce procédé, basé sur l'évaporation rapide de solvant, permet l'obtention de pores après évaporation de gouttelettes d'eau formées par condensation de l'air humide environnant. Dès lors, les parties les plus hydrophiles du (co)polymère considéré vont se trouver à l'interface entre la solution de polymère et ces gouttelettes. L'utilisation de copolymères tels que le PS-*b*-P(GalEMA-*co*-S) associée à la technique Breath Figure permet alors de

fonctionnaliser les pores avec une localisation spécifique des fonctionnalités. L'image de microscopie électronique à transmission (MET) d'un film élaboré à partir d'une solution de ce copolymère diblocs dans le CS₂ révèle un fort désordre ainsi qu'une distribution très large de la taille des pores (Figure 6-A).

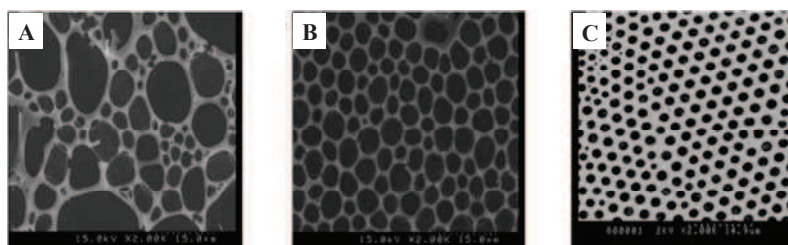


Figure 6- Images MET d'un film HC obtenu à partir de solution dans le CS₂: du copolymère P(GalEMA-co-S)-b-PS (A) ; d'un mélange (1 :1 wt%) de PS en étoile six branches ($M_w = 36\,000\text{ g.mol}^{-1}$) et du copolymère (B) ; du PS en étoile seul (C).

Le copolymère amphiphile, contenant 17% molaire d'unités sucre par rapport au styrène, conduit à une diminution de la tension de surface des gouttelettes d'eau ce qui peut entraîner leur coalescence. Pour remédier à ce problème, nous avons ajouté à la solution de copolymère un PS en étoile ($M_w = 36\,000\text{ g.mol}^{-1}$), bien connu pour favoriser la formation de film HC bien structuré ³⁹ (Figure 6-C). Cet apport permet l'amélioration de l'organisation des pores mais également de la distribution en taille de ces dernières (Figure 6-B) puisque le PS en étoile seul, permet l'élaboration de film HC de grande qualité (Figure 6-C). L'ajout de PS dans la solution de départ n'affecte en rien la localisation spécifique de la phase glycopolymère à l'interface eau/solution de polymère étant donné que le PS se place de préférence à l'interface air/solution de polymère pendant le procédé BF.

D-II.3 Immobilisation localisée de lectines

Lectines : *def.* Les lectines sont des protéines ou des glycoprotéines capables d'interagir spécifiquement et réversiblement avec des unités carbohydrates pour former des liaisons non covalentes. Comme nous l'avons dit en introduction de ce chapitre, elles interviennent dans divers processus biologiques comme la reconnaissance entre cellules dans des événements telles que les infections ou l'immunité.

La complexation spécifique des lectines comme l'agglutinine de cacahuète (*trad. Peanut Agglutinine* (PNA)) peut illustrer la localisation particulière des groupements galactose (et donc des groupes les plus hydrophiles) au sein même des pores. Cette méthode de complexation d'entités biologiques permet de vérifier à la fois la localisation des groupements sucres mais également de montrer le caractère bioactif sélectif des films. Ces

films « bioactifs » pourrait permettre alors l'élaboration de bio-capteurs. Les biocapteurs sont constitués d'élément de reconnaissance moléculaire et d'un transducteur (Figure 7). L'élément de reconnaissance moléculaire est immobilisé à la surface du transducteur et doit offrir une spécificité et une sensibilité élevées pour l'analyte. Le transducteur convertit alors l'évènement de reconnaissance moléculaire en un signal facilement mesurable. Ce dernier peut permettre une détection optique, spectrométrique, par changement de masse ou encore par électrochimie.

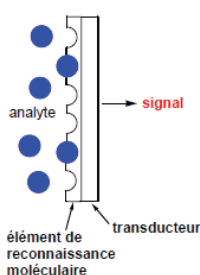


Figure 7- Schéma général de fonctionnement d'un biocapteur

Dans un caractère purement applicatif, nous pourrions alors imaginer l'utilisation des surfaces poreuses structurées en nid d'abeille et fonctionnalisées par des entités bioactives comme élément de reconnaissance moléculaire. Un transducteur en masse de type micro balance à quartz pourrait alors être couplé au système de reconnaissance des analytes.

C'est dans cette direction que nous avons directement testé la complexation spécifique d'une lectine, l'agglutinine de cacahuète sur les films poreux et fonctionnalisés par les unités galactosidiques déprotégées. Ce travail, effectué par le docteur S.R.S Ting dans le cadre de la collaboration CAMD (Sydney)/ IPREM-EPCP (Pau), nous permet dans ce manuscrit d'illustrer l'intérêt des surfaces poreuses fabriquées à partir de copolymères diblocs amphiphiles à base de glycomonomère. Une détection de type microscopie confocale de fluorescence a pu être utilisée dans le cas présent pour l'observation de la complexation avec une lectine fluorescente. Les films ont été immergés dans une solution de protéine et lavés par la suite afin d'enlever les traces de toute complexation non effective. Il est important de noter, pour l'interprétation des images de fluorescence (Figure 9), que le PS est également fluorescent mais de façon moins marquée (Figure 9-C). Si la focalisation est sur la surface des films, nous pouvons observer que la fluorescence est accrue dans le cas de la complexation avec la lectine PNA (Figure 9-A).

La vue en profondeur (axe z) montre une augmentation très marquée de la fluorescence en présence de la lectine PNA (Figure 9-A, fenêtre) confirmant la localisation spécifique des unités galactoses hydrophiles à la surface des pores durant le procédé BF d'élaboration des films poreux (Figure 8).

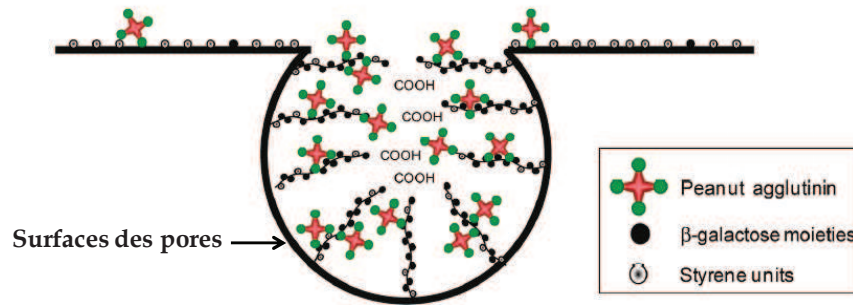


Figure 8- Schématisation de la complexation de lectine sur les unités de galactose dans les pores du film nid d'abeille

La combinaison de copolymères amphiphiles et la technique BF permet alors le design de films poreux avec des fonctionnalités localisées.

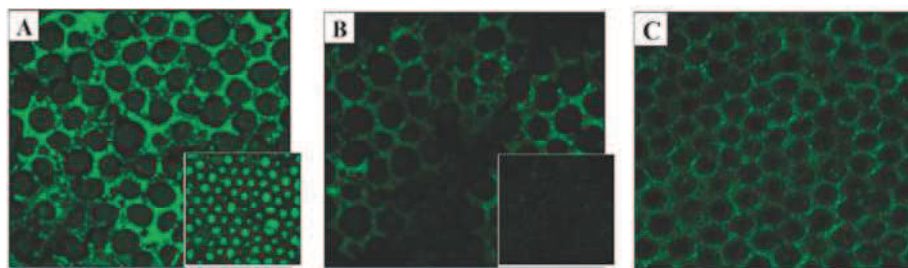


Figure 9- Images de microscopie confocale d'un film HC obtenu à partir du mélange de PS en étoile et du copolymère de P(GalEMA-co-S)-b-PS : image en surface et en profondeur du film (axe z) (fenêtre) d'un film après complexation avec la PNA (A), la ConA (B). Film HC à partir du PS en étoile après conjugaison avec la PNA (C).

Par opposition, aucune complexation avec une autre lectine, la concanaviline A (ConA), ne fut observée (Figure 9-B). Etant donné que la ConA ne se complexe pas spécifiquement avec le galactose, seule une faible fluorescence est observée. Ces résultats montrent l'immobilisation sélective d'une lectine par le film structuré. Ce résultat montre également l'efficacité des étapes de lavage.

D-III. Etude de l'influence de la microstructure des glycopolymères amphiphiles sur la formation des surfaces poreuses

Les copolymères diblocs nécessitent deux étapes de synthèse et autant d'étapes de purification. Il s'agit donc d'un processus nécessitant plusieurs étapes, que les synthèses dites en « one-pot » peuvent contourner. En effet, ces méthodes, qui permettent la synthèse de copolymère en une seule étape, engendrent un gain de temps et de solvant. C'est en ce sens que nous proposons dans cette seconde partie une évolution sur la synthèse des copolymères amphiphiles. Des copolymères à base de styrène et d'un monomère galactosidique vont être synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée en une seule étape : il s'agit de copolymères à gradient ou statistique.

Après une brève introduction sur les copolymères à gradient, dont la synthèse nécessite la compréhension de plusieurs paramètres et sur la technique de PRC choisie dans le cadre de cette étude (D-III.1) nous aborderons la synthèse de trois copolymères linéaires ayant des microstructures différentes (D-III.2) et nous évaluerons l'influence de cette dernière sur la formation de films nid d'abeille (D-III.3).

D-III.1 Principes et état de l'art

D-III.1.1 Les copolymères à gradients

Dans la famille des polymères linéaires, il existe principalement trois types de microstructures : les copolymères à blocs, qui présentent des phases de natures chimiques différentes et liées par une liaison covalente, les copolymères statistiques qui sont composés d'une distribution aléatoire des unités monomères le long de la chaîne et les copolymères à gradient qui se définissent comme des copolymères présentant un profil de composition qui varie tout au long de la chaîne de polymère (Figure 10). La méthode de polymérisation radicalaire contrôlée la plus utilisée pour la synthèse copolymère à gradient est l'ATRP, sous l'impulsion de Matyjaszewski *et al.* ⁴⁰ Des copolymères à gradients d'acrylate de *n*-butyle (AnBu)/méthacrylate de méthyle (MAM), de styrène/acrylonitrile, des copolymères greffés à gradient à base de MAM et d'AnBu ont été synthétisés. ⁴⁰⁻⁴⁷ La polymérisation par NMP fait également état de plusieurs publications concernant la synthèse de copolymère à gradient. La plupart des copolymères font intervenir le styrène comme co-monomère. Ainsi des

copolymères à gradients de styrène/4-acétoxystyrène (conduisant après hydrolyse au 4-hydroxystyrène), de styrène/4-méthyle styrène, styrène/acrylates ont été synthétisés par l'intermédiaire du TEMPO. ⁴⁸⁻⁵² D'autres copolymères à gradient à base de *N,N*-diméthyle acrylamide/acrylate de *n*-butyle, de S/*An*Bu, de S/acrylate de méthyle ou de S/acide acrylique utilisant les alcoxyamines à base de SG1 ont également été synthétisés. ⁵³⁻⁵⁷ Bien entendu, la RAFT a également été utilisée pour la synthèse d'une telle morphologie. Des copolymères à gradients d'*An*Bu/*N*-vinylpyrrolidone et de styrène/*An*Bu ont par exemple pu être obtenus. ⁵⁸⁻⁵⁹

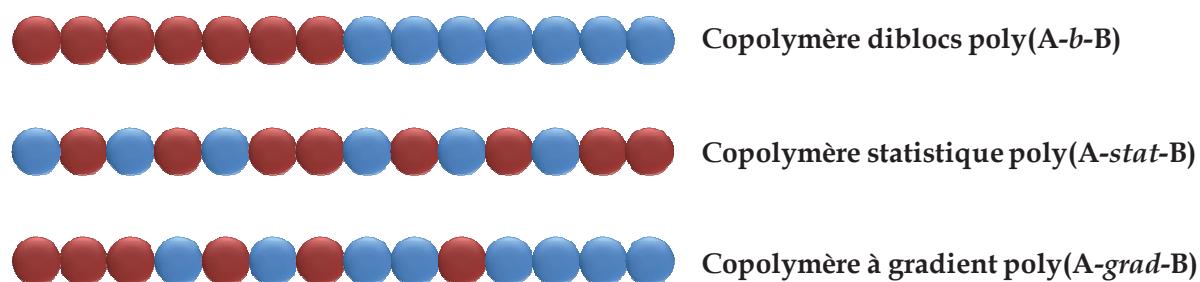


Figure 10- Schématisation de la répartition des unités monomères pour différentes morphologies de copolymères linéaires

L'intérêt pour ce type de copolymères à gradient réside dans le fait qu'une ou plusieurs fonctionnalités peuvent être insérées au sein des chaînes et ceci en une seule étape. ⁶⁰ En effet, pour les copolymères à blocs classiques, l'insertion de phases de différentes natures nécessite une polymérisation en plusieurs étapes et donc plusieurs purifications. Au contraire, des architectures telles que les copolymères statistiques ou à gradients permettent l'insertion de plusieurs phases en une seule synthèse et donc participent à une réduction du temps et du coût des synthèses. Les copolymères à gradient montrent des propriétés physiques intermédiaires à celles des copolymères statistiques et diblocs comme par exemple pour la séparation de phases ⁵⁴, ainsi que des capacités de stabilisation de latex ^{57, 61}. Il existe deux méthodes pour la synthèse de copolymères à gradient : la méthode dite « spontanée, en one-pot ou batch » pour laquelle la déviation en composition le long des chaînes est strictement régie par la différence des rapports de réactivité, et la méthode dite « semi-batch » pour laquelle la déviation en composition est obtenue par l'insertion graduelle d'un des deux monomères au cours de la polymérisation. Notons également que la première condition pour synthétiser un copolymère à gradient est d'utiliser une technique ne faisant pas intervenir de réactions de terminaisons afin de maintenir la croissance des chaînes et répercuter sur chacune d'elles l'incorporation décalée d'un monomère par rapport à un autre et donc

d'obtenir une évolution de la fraction instantanée F_{inst} (Equation 1) en fonction de la conversion.

$$F_{inst,A}^t = \frac{[A]^t - [A]^{t-(t-1)}}{([A]^t - [A]^{t-(t-1)}) + ([B]^t - [B]^{t-(t-1)})} \quad \text{Eq. 1}$$

A contrario, la polymérisation radicalaire conventionnelle, qui fait intervenir des réactions de terminaisons et d'amorçages simultanés de chaînes tout au long de la polymérisation, ne permet pas la synthèse de copolymères à gradient mais conduit à des chaînes de copolymère de composition hétérogène.

D-III.1.2 Principe de la polymérisation RAFT

Parmi les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, la technique de transfert réversible par addition fragmentation RAFT (*trad.* Reversible Addition Fragmentation Transfert) est très largement utilisée de nos jours dans la recherche académique du fait de sa versatilité. En effet, cette technique permet la polymérisation de nombreux monomères fonctionnels ⁶²⁻⁶⁵ de types (méth)acrylate, acrylamide, styrénique et ceci dans des milieux tout aussi variés (en masse ou en solution ⁶²⁻⁶³, en dispersion ⁶⁶⁻⁷⁰, en émulsion ⁷¹⁻⁷⁵...). Le principe de polymérisation RAFT repose sur un équilibre d'addition fragmentation comme représenté Figure 11.

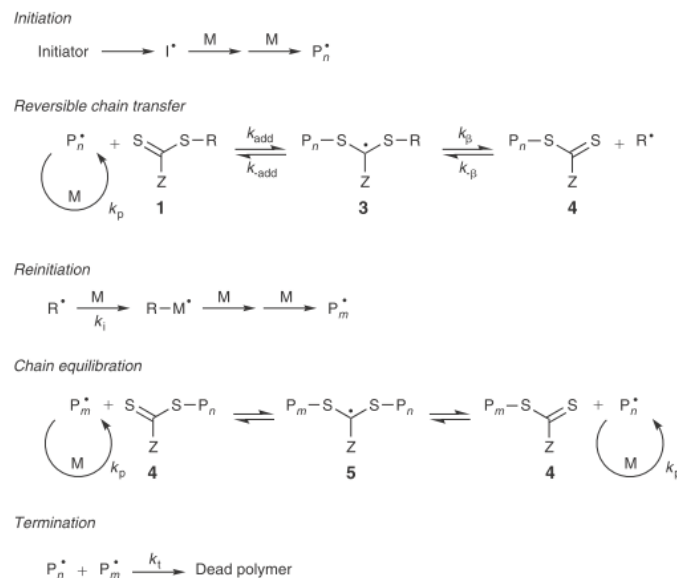


Figure 11- Mécanisme RAFT

Un agent de transfert RAFT de type thioesterthio est composé d'un groupement R (amorceur) et d'un groupement Z (stabilisant). La nature du groupement Z détermine la

famille à laquelle appartient l'agent de contrôle. Il existe quatre grandes familles parmi lesquelles : les dithioesters ($Z = \text{alkyle, aryle}$), les trithiocarbonates ($Z = \text{S-alkyl}$), les xanthates ($Z = \text{O-alkyl}$) et les dithiocarbamates ($Z = \text{N,N-dialkyl}$). De nombreuses études ont été publiées pour montrer l'influence de la nature de ces groupements sur l'efficacité des agents de contrôle sur la polymérisation de différents types de monomères.⁷⁶⁻⁷⁷ Un contrôle efficace est obtenu lorsque la constante de vitesse d'addition k_{add} est élevée (liaison $\text{C}=\text{S}$ stabilisée) favorisant ainsi la formation des espèces dormantes mais aussi que la constante de vitesse de fragmentation k_{β} est élevée. La constante de vitesse de transfert est définie comme $k_{\text{tr}} = (k_{\text{add}} \cdot k_{\beta}) / (k_{\text{add}} + k_{\beta})$. La constante de transfert ($C_{\text{tr}} = k_{\text{tr}} / k_p$) est plus élevée pour les dithioesters (~ 10) et les trithiocarbonates (TTC) (~ 18) que pour les xanthates ($\sim 0,1$) et les dithiocarbamates ($\sim 9 \times 10^{-3}$).⁷⁶ Cette constante ayant un effet direct sur l'évolution des masses molaires et de la dispersité au cours d'une polymérisation (Figure 12)⁷⁸

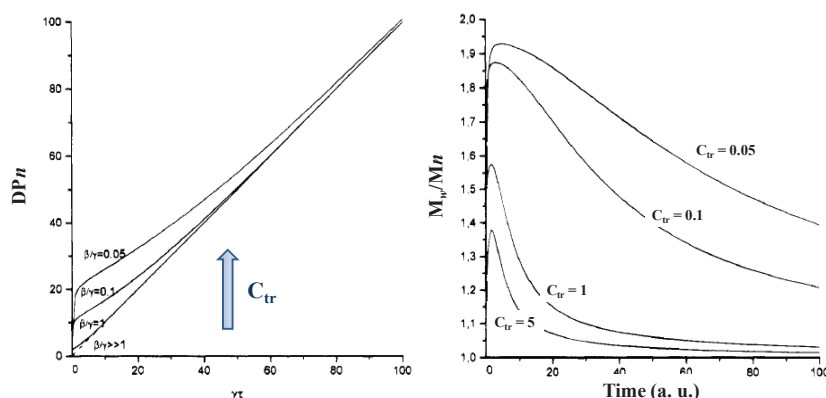


Figure 12- Evolution du degré de polymérisation en nombre (DP_n) (gauche) et de la dispersité (droite) au cours de la polymérisation.⁷⁸

Ainsi, plus la constante de transfert est élevée plus la polymérisation est contrôlée (linéarité de M_n vs time) et plus la dispersité diminue rapidement (Figure 12). De plus, la fragmentation est d'autant plus rapide que le radical $R^\bullet$ formé est stabilisé et/ou que le groupement Z déstabilise le radical intermédiaire (vitesse plus grande pour les dithiocarbamates et les xanthates).

Pour la synthèse des copolymères de cette partie nous avons choisi un agent RAFT de type trithiocarbonates. Les trithiocarbonates permettent le bon contrôle de la polymérisation des acrylates. Les premiers travaux montrant ceci sont le fruit des travaux de Such *et al.* en 2006 avec la polymérisation de l'acrylate de butyle.⁷⁹ Plus tard, d'autres travaux révèlent le contrôle de la polymérisation des acrylates comme par exemple l'acrylate de butyle⁸⁰⁻⁸⁷ et de *tert*-butyle⁸⁸⁻⁸⁹, l'acrylate de 2-éthylhexyle⁹⁰⁻⁹¹, ou encore l'acrylate de 2-hydroxyéthyle⁸⁴ par

des agents RAFT de type trithiocarbonate. Les dithioesters permettent également au contrôle de la polymérisation des monomères de type acrylate mais des effets de retard ont été observés.⁹² Une fragmentation lente et/ou la présence de terminaisons réversibles peuvent être la conséquence de ces périodes d'inhibition, mais également d'une diminution de la vitesse de polymérisation plus la concentration en agent RAFT augmente.

Nous proposons donc, dans cette partie une évolution par rapport aux travaux présentés dans le sous titre précédent sur la synthèse de copolymère diblocs possédant une phase galactose par la synthèse de copolymère ayant des caractéristiques physico-chimiques semblables mais en une seule étape. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, une seule étude menée par Gody et al. avait porté sur la synthèse de copolymère à gradient et contenant des unités carbohydrates.⁹³ Dans cette étude, un agent de contrôle RAFT fonctionnalisé par une biotine a été utilisé pour la synthèse de copolymère à gradient à base d'un dérivé d'acrylamide portant une fonction carbohydrate et la N-acryloyle morpholine.

Dans cette deuxième partie, nous nous attacherons à montrer la possibilité d'élaborer des surfaces poreuses bioactives ainsi que des micelles par l'intermédiaire de copolymères à gradients amphiphiles obtenus en synthèse « one-pot ». Pour l'élaboration des films nid d'abeille, qui requièrent la synthèse de copolymère hydrophobe, une méthode semi-batch sera utilisée, et les films obtenus à partir de ces gradients seront comparés à ceux obtenus pour des copolymères à blocs ou statistique. Ainsi, nous étudierons l'influence de la morphologie de ces copolymères amphiphiles sur la qualité de la structuration des films poreux. La synthèse de copolymères plus hydrophiles, par synthèse batch, servira à l'étude de micellisation de ces derniers.

D-III.2 Synthèse de copolymères linéaires à base de styrène et de glycomonomère de type acrylate par RAFT

D-III.2.1 Le système de comonomère AcGalEA/S

D-III.2.1.1 Synthèse du monomère : l'acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl- β -D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEA)

Le glycomonomère utilisé, l'acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl- β -D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEA), n'étant pas disponible commercialement, a été synthétisé par réaction entre l'acrylate de 2-éthyle hydroxyle et le β -pentaactetate de galactose en présence d'une base de lewis (le diéthyle éther trifluorure de bore).

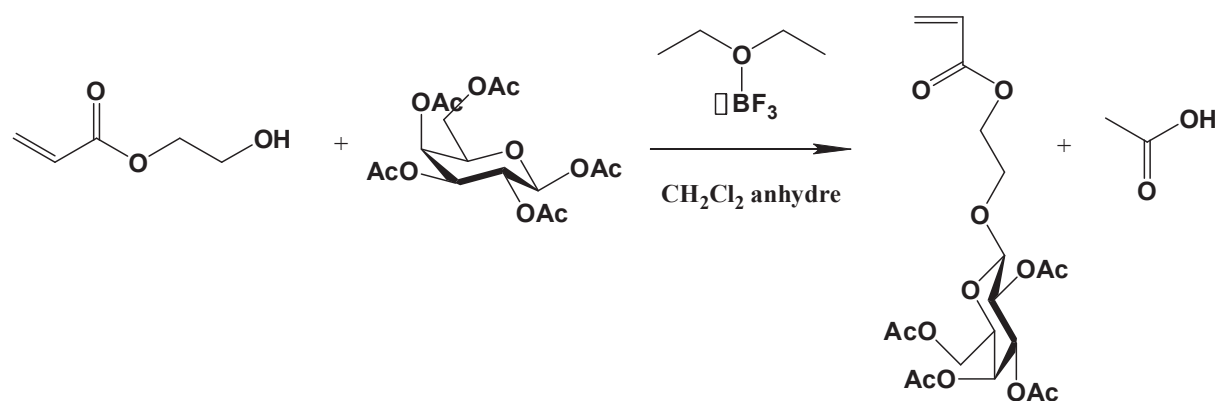


Figure 13- Schéma réactionnel de la synthèse du glycomonomère d'acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl-β-D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEA)

La réaction donne le monomère acrylate mais aussi un produit secondaire ^{32, 94}. En effet, l'addition de l'oxanion d'hydroxyéthyle acrylate sur une fonction acétate donne l'acétyl d'hydroxyéthyle acrylate comme produit secondaire majoritaire (Figure 14).

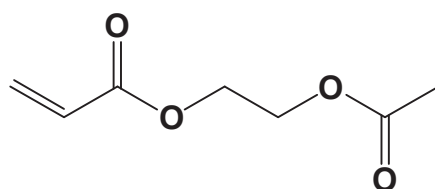


Figure 14- Produit secondaire lors obtenu lors de la synthèse du glycomonomère

Le milieu réactionnel final nécessite une purification qui a été réalisée par chromatographie liquide dite « flash ». Une fois le produit souhaité récupéré, des analyses de RMN du proton et du carbone ainsi que de la spectrométrie de masse ont été réalisées afin de confirmer la structure du monomère obtenu (Figure 15, Figure 16). Il est intéressant de noter que le spectre RMN du monomère dans le CDCl₃ révèle bien la stéréo sélectivité de la réaction étant donné que le proton anomérique n'est présent que sous sa forme α à 4,55 ppm.

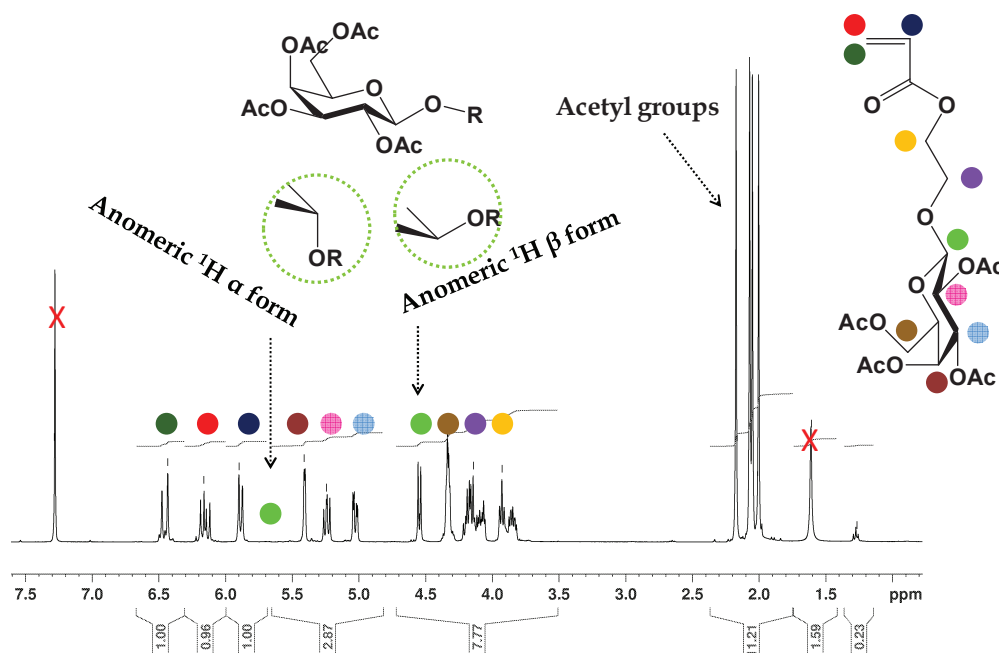


Figure 15- Spectre RMN du proton du glycomonomère obtenu dans le CDCl_3 à 400 MHz.

Le spectre de masse, enregistré en mode positif avec une ionisation chimique par NH_4^+ , fait bien apparaître le pic parent à $464,18 \text{ g.mol}^{-1}$ ($M(\text{AcGalEA}) = 446,18 \text{ g.mol}^{-1} + M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$). Les pics « filles » correspondent à la perte du groupement d'acrylate d'hydroxyéthyle (Figure 16).

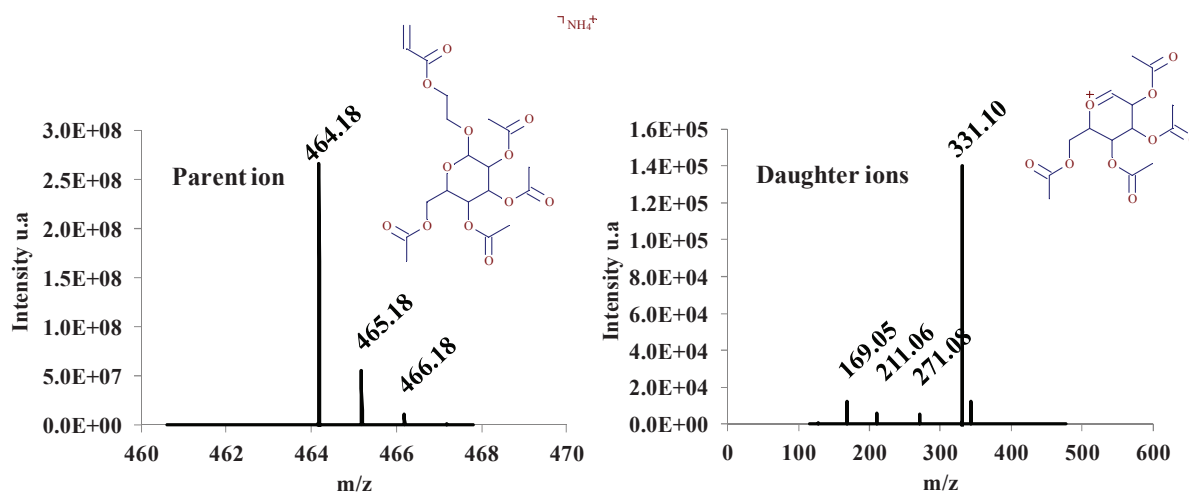


Figure 16- Spectrogramme de masse de l'acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl- β -D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEA)

Les détails quant au protocole de synthèse et de purification du monomère sont détaillés dans le chapitre E (p223) du présent manuscrit. Le monomère sucré ainsi synthétisé cristallise à froid lorsque sa pureté est suffisante.

D-III.2.1.2 Détermination des rapports de réactivité pour le couple de monomère AcGalEA/S

La synthèse de copolymères à gradient requiert la connaissance des rapports de réactivité de chaque monomère pour le couple de monomères considéré. Lors du démarrage de ces travaux mais également au jour de leur publication, aucune valeur de rapport de réactivité pour ce couple de monomère n'était disponible dans la littérature. Nous avons donc procédé à leur détermination par un suivi cinétique par RMN in situ de la copolymérisation de l'AcGalEA et du styrène par polymérisation radicalaire classique amorcée par l'AIBN¹ à 90°C (cf conditions expérimentales Chapitre E, p233).

Un rapport de réactivité r se définit comme le rapport de la constante de vitesse d'addition d'un monomère A sur lui-même (k_{AA}) sur la constante d'addition croisée (k_{AB}) (équation 2 et 3).

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad \text{Eq. 2 et 3}$$

Les rapports de réactivité traduisent alors la tendance de l'enchaînement des unités monomères le long de la chaîne lors de la copolymérisation des deux monomères A et B. Pour cela, plusieurs polymérisation avec des fractions molaires en AcGalEA et styrène initiales différents ont été réalisées (Tableau 2).

Tableau 2- Conditions expérimentales des différents mélanges préparés pour la détermination des rapports de réactivité par polymérisation radicalaire classique à 90°C dans le 1-4, dioxane.

Expt	[AcGalEA] ₀ (mol/L ⁻¹)	[S] ₀ (mol/L ⁻¹)	[AIBN] ₀ (mol/L ⁻¹)	Temps (min)	Conv. globale (%) ^a
1	0.62	1.35	0.02	6	10.0
2	0.21	1.93	0.02	10	6.0
3	1.00	1.06	0.02	4	9.0
4	1.65	0.42	0.02	2	5.0

^a Ces points, à conversions inférieures ou égales ont servi pour la détermination des rapports de réactivité par les méthodes de Fineman Ross et Kelen Tudos.

¹ 2,2'-(E)-diazène-1,2-diylbis(2-méthylpropanenitrile) (nom IUPAC) ou azobis(isobutyronitrile)

Différentes approches mathématiques permettent de déterminer les rapports de réactivité. Celles de Fineman-Ross et Kelen-Tudos sont les plus connues et reposent sur l'analyse de la fraction molaire dans le copolymère et dans le mélange de monomère.⁹⁵⁻⁹⁶ Notons que les conversions des prélèvements servant à la détermination des rapports de réactivité par ces deux méthodes doivent avoir une conversion inférieure à 10% étant donné que les fractions initiales $f_{A,0}$ et $f_{B,0}$ sont considérées pour le calcul. Pour Fineman-Ross, l'équation 4 est utilisée :

$$\left| \begin{array}{l} G = r_1 F - r_2 \quad \text{Eq. 4} \\ \text{avec : } G = x \cdot (x/y) \text{ et } F = x^2/y \text{ avec } x = f_2/f_1 \text{ et } y = F_2/F_1. \end{array} \right.$$

La pente de la droite de la régression linéaire et l'ordonnée à l'origine permettent donc d'obtenir directement les rapports de réactivité.

La méthode de Kelen-Tudos quant à elle fait intervenir l'équation 5 :

$$\left| \begin{array}{l} \eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{Eq. 5} \\ \text{avec dans ce cas } \eta = G/(\alpha + F), \zeta = F/(\alpha + F) \text{ et } \alpha = \\ (F_{\max} \cdot F_{\min})^{1/2}. \end{array} \right.$$

α permet de bien distribuer les valeurs expérimentales sur la droite. L'ordonnée à l'origine permet d'obtenir par l'intermédiaire de α le premier rapport de réactivité (r_2) et la pente, par connaissance de α et r_2 donne accès au deuxième rapport de réactivité (r_1).

Les tracés des résultats pour les deux méthodes se trouvent en annexe dans le chapitre E. La méthode de Fineman-Ross conduit à des valeurs de $r_{Sty} = 0.7$ et $r_{AcGalEA} = 0.07$. Celle de Kelen-Tudos à des valeurs de $r_{Sty} = 0.65$ et $r_{AcGalEA} = 0.70$. L'écart entre les deux méthodes, étonnant car il ne fait intervenir qu'une constante supplémentaire (α), est important pour le rapport de réactivité du monomère sucré. Pour cela, et afin de lever tous les doutes, nous avons également utilisé la méthode de Skeist, qui permet une détermination plus précise étant donné qu'elle est basée sur un plus grand nombre de points expérimentaux, améliorant ainsi la statistique.⁹⁷ Cette méthode est plus particulièrement adaptée à la détermination des rapports de réactivité en PRC car elle permet de réaliser la détermination de ces derniers à des conversions élevées pour minimiser les effets de l'extrémité de chaîne. Néanmoins,

comme nous avons réalisé le suivi de la copolymérisation par RMN *in situ*, nous avons accès à l'évolution des fractions en monomère en fonction de la conversion globale, ce qui nous a permis d'analyser les résultats par la méthode de Skeist. Cette méthode consiste en l'ajustement des points expérimentaux représentant la fraction d'un des monomères dans le mélange de monomère (f_A) en fonction de la conversion globale (X_n). Les rapports de réactivité sont ainsi obtenus par l'intermédiaire de paramètres fonctions de ces derniers ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) qui minimisent la somme des erreurs relatives $\sum_i (X_n^{i,theo} - X_n^{i,exp})$ tel que :

$$X_n^{i,theo} = 1 - \left(\frac{f_{Sty,i}}{f_{Sty,0}} \right)^\alpha \left(\frac{f_{AcGalEA,i}}{f_{AcGalEA,0}} \right)^\beta \left(\frac{f_{Sty,0} - \delta}{f_{Sty,i} - \delta} \right)^\gamma \quad Eq. 6$$

$$\alpha = \frac{r_{AcGalEA}}{1 - r_{AcGalEA}}, \beta = \frac{r_{Sty}}{1 - r_{Sty}}, \delta = \frac{1 - r_{AcGalEA}}{2 - r_{AcGalEA} - r_{Sty}},$$

$$\gamma = \frac{1 - r_{Sty} r_{AcGalEA}}{(1 - r_{Sty})(1 - r_{AcGalEA})}$$

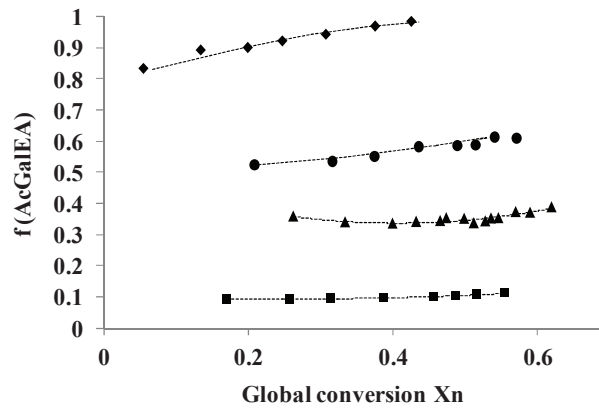


Figure 17- Evolution de la fraction en AcGalEA $f_{AcGalEA}$ en fonction de la conversion globale X_n et ajustement pour la détermination des rapports de réactivité par la méthode de Skeist

La méthode de Skeist a fourni une valeur de 0,85 pour le Styrène et de 0,09 pour l'acrylate. Ces résultats sont très proches de ceux trouvés par la méthode Fineman Ross. Néanmoins, pour des raisons encore non élucidées, le fit n'a fonctionné que pour deux des quatre compositions. Il semblerait que si l'écart de valeurs entre le premier et le dernier point est trop faible, le fit n'ajuste pas les points et donne des résultats incohérents. Cependant, si on injecte les valeurs des rapports de réactivité déterminés par Fineman Ross dans l'équation du solveur, le fit ajuste parfaitement les points expérimentaux (Figure 17).

En conclusion et en se basant sur les résultats proches obtenus par les méthodes de Skeist et de Fineman Ross, nous pouvons estimer les valeurs des rapports de réactivités comme étant :

$$r_{\text{Sty}} = 0,78 \pm 0,1 \text{ et } r_{\text{AcGalEA}} = 0.075 \pm 0.02$$

Ces valeurs semblent plus en accord avec les observations expérimentales faites tout au long de ce travail que celles obtenus par la méthode de Kelen Tudos. Nous verrons par exemple qu'un ajustement parfait des données est obtenu par l'intermédiaire de l'équation de Mayo-Lewis et des rapports de réactivité de 0.78 et 0.075. Ainsi, on peut en conclure que le styrène est beaucoup plus réactif que l'AcGalEA. Ceci aura pour effet que les enchaînements S/S seront favorisés durant la polymérisation.

Pour une paire de monomère particulière, la vitesse d'incorporation d'une unité monomère dans la chaîne en croissance est déterminée par la composition du mélange réactionnel initial (Equation 7 de Lewis Mayo ci dessous).

$$\frac{df_1}{df_2} = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_2 f_2^2 + f_1 f_2} = \frac{F_1}{F_2} \quad \text{Eq. 7}$$

Connaissant la valeur des rapports de réactivité pour ce couple S/ AcGalEA et tenant compte de l'équation 8, il est de ce fait possible de prédire l'évolution de la fraction en styrène dans le copolymère F_{Sty} en fonction de la fraction initiale en styrène f_{Sty} dans le mélange de monomère (Figure 15).

$$F_S = \frac{r_S f_S^2 + f_S f_{\text{AcGalEA}}}{r_S f_S^2 + 2 f_S f_{\text{AcGalEA}} + r_{\text{AcGalEA}} f_{\text{AcGalEA}}^2} \quad \text{Eq. 8}$$

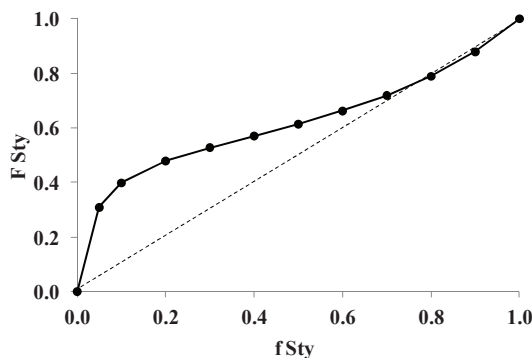


Figure 18- Evolution de la fraction molaire en S dans le copolymère F_{Sty} en fonction de la fraction molaire initiale dans le mélange de monomère f_{Sty} d'après l'équation de Lewis-Mayo et avec $r_{Sty} = 0,78$ et $r_{AcGalEA} = 0,075$.

Ce profil met en exergue le fait qu'un copolymère à gradient ne pourra être obtenu de façon spontanée, que si la fraction initiale en styrène est faible ($< 0,4$; Figure 18). En effet, pour des fractions initiales en styrène élevées (de 75 à 100%) le profil se situe sur la droite azéotrope. Ceci exclut donc la synthèse de gradient spontanée hydrophobe avec une fraction élevée de styrène étant donné que la technique de synthèse de copolymère à gradient de type spontané requiert l'absence d'azéotrope signe d'une évolution constante et non progressive de la composition le long des chaînes. Nous traiterons de ce problème dans la partie D-III.1.4.3.

D-III.2.2 Synthèse des copolymères par le procédé RAFT

Dans notre cas, un agent de contrôle de type trithiocarbonate (TTC) (Figure 19) a été utilisé pour la polymérisation RAFT des copolymères précurseurs qui conduiront à la formation de copolymères amphiphiles après déprotection (Figure 32).

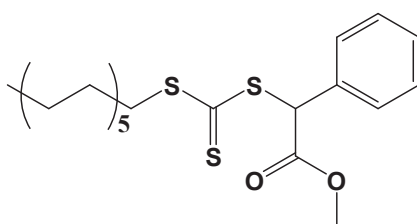


Figure 19- Structure de l'agent RAFT de S-Méthoxycarbonylphénylméthyle Dodecyletrithiocarbonate (MCPDT)

Cet agent RAFT a déjà montré sa capacité à contrôler la polymérisation d'un glycomonomère, le 2-(methacrylamido)glucopyranose (MAG).⁹⁸ Même s'ils sont souvent pointés du doigt pour des craintes de toxicité, Stenzel *et al.* ont montré que la toxicité des agents RAFT restait très faible.⁹⁹ Les détails concernant la synthèse de cet agent RAFT ainsi que sa caractérisation par RMN 1H se trouvent dans le chapitre E (p224).

D-III.2.2.1 Copolymères diblocs PS-*b*-PACGalEA

Deux types de voies peuvent être envisagées pour la synthèse de copolymère diblocs. La première consiste en l'extension de chaîne d'un premier bloc de PACGalEA, la seconde étant la synthèse d'un premier bloc de PS suivi de la polymérisation d'un bloc de PACGalEA. Les deux possibilités ont été explorées à travers des études cinétiques afin de déterminer le plus judicieux des chemins pour l'obtention des copolymères diblocs. Les détails des conditions expérimentales et des résultats pour la synthèse de ces copolymères sont donnés dans le Tableau 3.

Tableau 3- Conditions expérimentales et résultats pour la synthèse de copolymères diblocs par RAFT.

expt	polymère	T (°C)	[AcGalEA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[S] ₀ (mol.L ⁻¹)	[CTA] ₀ ^a (mol.L ⁻¹)	[AIBN] ₀ (mol.L ⁻¹)	Temps (min)	Conv (%)	M _n , théo (g.mol ⁻¹)	M _n (SEC, calib PS) (g.mol ⁻¹) ^d	M _w / M _n
					× 10 ³						
1 ^b	PAcGalEA	90	0.70	-	7.10	0.87	145	82	36 060	15 720	1.21
2 ^b	PAcGalEA	70	0.70	-	6.90	1.7	480	94	42 550	16 220	1.15
3 ^b	PAcGalEA	60	0.69	-	6.90	2.7	960	88	39 250	14 520	1.17
4 ^b	PAcGalEA- b-PS	60	-	2.16	4.37	1.8	1200	17	44 800	16 150	1.57
5 ^c	PS	90	-	8.70	45.4	5.3	360	50	10 000	7 560	1.23
6 ^b	PS-b- PAcGalEA	90	0.58	-	11.5	1.4	200	18	14 050	10 320	1.32

^a Correspond à la concentration en agent RAFT dans le cas des expériences 1, 2, 3 et 5, à la concentration en macro agent RAFT PAcGalEA pour l'expérience 4 et à la concentration en macro agent RAFT PS dans le cas de l'expérience 6. ^b La synthèse a été effectuée dans le diméthylacétamide (DMAc). ^c La synthèse a été effectuée en masse. ^d Déterminées par CES dans le THF.

(i) synthèse de copolymère PAcGalEA-*b*-PS (entrées 1 à 4 du Tableau 3) :

Devant le peu de recul et de données nécessaires sur l'utilisation de l'agent RAFT TTC sélectionné (Figure 19), une étude cinétique a été réalisée sur la polymérisation du monomère sucré avec l'agent RAFT considéré et ceci à différentes températures (60, 70 et 90°C) en utilisant l'AIBN comme amorceur et le diméthylacetamide (DMAc) en tant que solvant. Le tracé de $\text{Ln}(1/(1-x))$ en fonction du temps révèle la présence d'une période d'inhibition variant de 320 min (60°C) à 50 min (90°C) (Figure 20). La longueur de la période d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température. Pour chacune des températures, l'évolution de $\text{Ln}(1/(1-x))$ en fonction du temps est linéaire mais une température de 90°C semble la plus adaptée avec une période d'inhibition plus courte. Les spectres RMN du proton montrent que les unités galactose pendantes ne sont pas affectées durant la polymérisation à cette température plus élevée (cf Chapitre E, p226). Comme nous l'avons mentionné dans la présentation de la technique RAFT, ces périodes d'inhibition sont généralement observées avec les agents de transfert de type dithioesters et nous n'avons pas trouvé d'études mentionnant des périodes d'inhibition pour des trithiocarbonates (TTC).

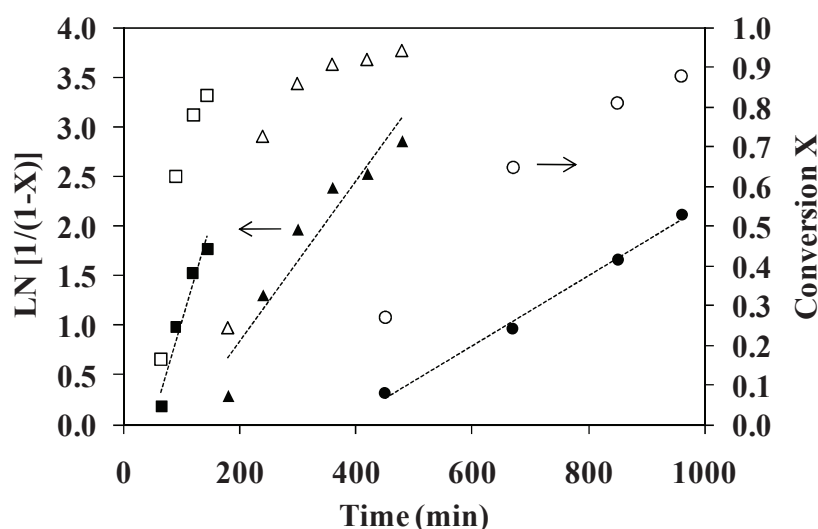


Figure 20. Evolution du logarithme de $1/(1-X)$ (axe primaire) et de la conversion (axe secondaire) en fonction du temps (gauche) pour la polymerization RAFT de l'AcGalEA à différentes températures (■) 90°C, (▲) 70°C and (●) 60°C (expt 1, 2 et 3 du Tableau 3)

L'extension de chaîne du premier bloc de PAcGalEA par le styrène (entrée 3, Tableau 3) fut réalisée tout comme le premier bloc, à une température de 60°C dans le DMAc comme solvant (entrée 4, Tableau 3). Dans ce cas, aucune période d'inhibition n'a été observée. Les chromatogrammes CES du macro(agent de transfert) ainsi que du copolymère diblocs

résultant permettent de conclure à un mauvais ré-amorçage du premier bloc par la présence d'un fort épaulement coïncidant aux volumes hydrodynamiques du premier bloc (Figure 21).

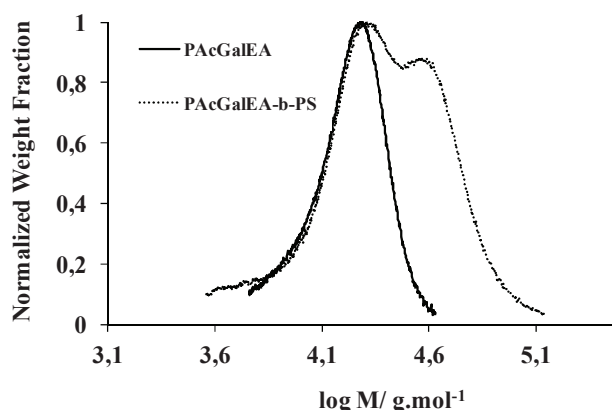


Figure 21- Chromatogrammes CES dans le THF du macro(agent de transfert) de PAcGalEA et du copolymère diblocs PAcGalEA-*b*-PS

Ce mauvais réamorçage des chaînes peut provenir de la stabilité du macro-radical PAcGalEA formé dans le pré-équilibre du procédé RAFT qui serait plus faible que la stabilité du radical polystyrène et justifierait une consommation incomplète du macro-agent de transfert par une fragmentation privilégiée du PS.⁶²

(ii) synthèse de copolymère PS-*b*-PAcGalEA (entrée 5 à 6 du Tableau 3) :

Afin de contourner et de comprendre ce problème, nous avons également procédé à la synthèse d'un premier bloc de PS par polymérisation RAFT réalisée à une température de 90°C et en masse par l'intermédiaire du même agent RAFT décrit précédemment (entrée 5, Tableau 3). L'étude cinétique ne fait apparaître aucune période d'inhibition et l'évolution du $\ln$ de $(1/(1-x))$ en fonction du temps est linéaire (Figure 22).

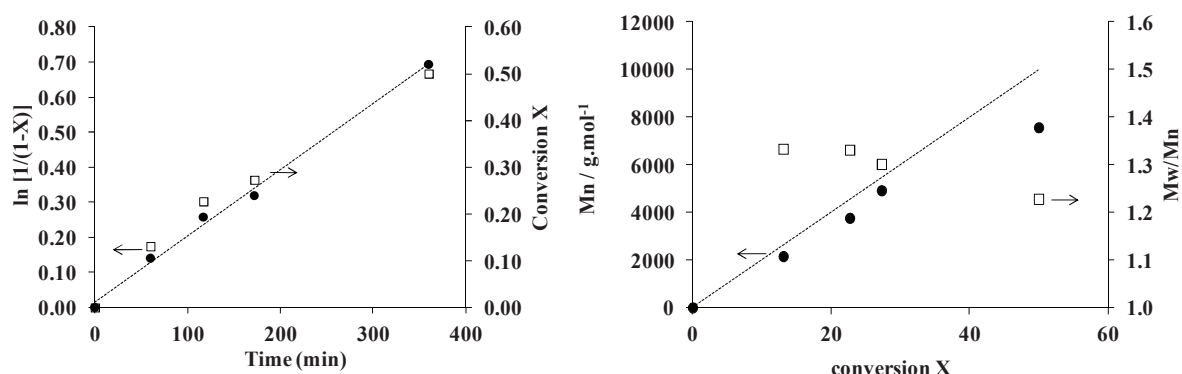


Figure 22- Evolution du logarithme de $1/(1-X)$ (axe primaire) et de la conversion (axe secondaire) en fonction du temps pour la polymérisation RAFT du Styrène à 90°C (expt 5, Tableau 3) (gauche). Evolution de la masse molaire moyenne en nombre M_n déterminée par calibration PS et de la dispersité en fonction de la conversion (droite).

De plus, les chromatogrammes CES montrent un décalage vers les fortes masses molaires et l'évolution des masses molaires moyennes en nombre M_n avec la conversion est linéaire. L'extension de chaîne de ce macro(agent RAFT) de PS par le monomère sucré d'AcGalEA a été effectuée dans le DMAc à une température de 90°C (entrée 6, Tableau 3). De la même manière que pour la polymérisation RAFT du monomère AcGalEA avec l'agent RAFT TTC moléculaire (Figure 20), une période d'inhibition a été observée avec le macro(agent de transfert) PS (Figure 23).

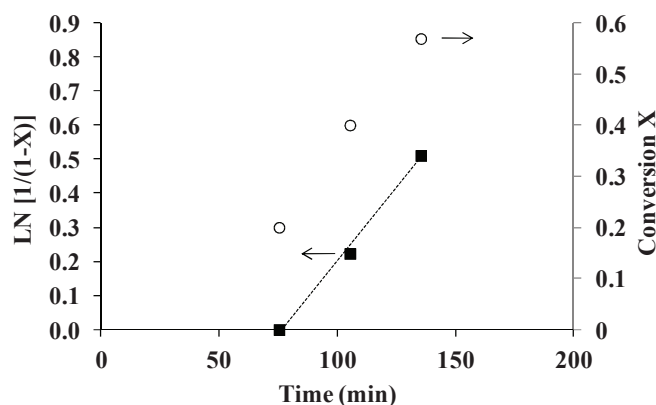


Figure 23- Evolution du logarithme de $1/(1-X)$ (axe primaire) et de la conversion (axe secondaire) en fonction du temps pour l'extension de chaîne du premier bloc de PS par l'AcGalEA 90°C dans la DMAc (expt 6, Tableau 3).

Cependant, le chromatogramme CES du copolymère diblocs de PS-*b*-PACalEA révèle cette fois-ci un bon réamorçage du premier bloc avec l'absence d'épaulement (Figure 24).

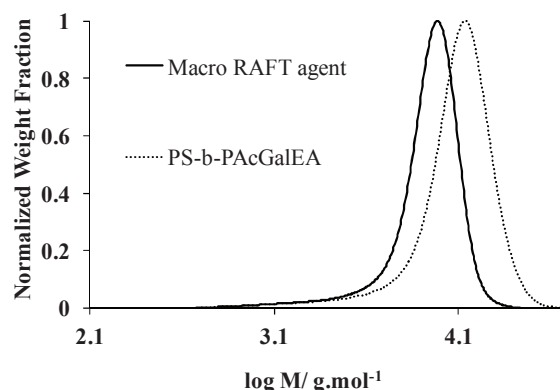


Figure 24- Chromatogrammes CES THF du macro(agent de transfert) PS et du copolymère dibloc PS-*b*-PAcGalEA (expt 6, Tableau 2)

Ce résultat consolide la remarque faite précédemment, à savoir que la stabilité du radical $R^\bullet$ formé lors du pré-équilibre semble être responsable d'un bon/mauvais réamorçage. En effet, dans le cas d'un macro(agent de transfert) PS, le radical formé est secondaire, comme le radical issu du macro(PAcGalEA), mais la présence du cycle aromatique stabilise ce dernier par délocalisation électronique. Les périodes d'inhibition observées pour la polymérisation RAFT du monomère AcGalEA par les agents de transfert moléculaire TTC et macromoléculaires (PS-TTC), ainsi que la quantité non négligeable de P(AcGalEA)-TTC résiduel lors de l'extension de chaîne avec le styrène sont deux éléments qui suggèrent une fragmentation difficile de la liaison $R-S(C=S)S-AcGalEA$.

D-III.2.2.2 Copolymère statistique P(AcGalEA-*stat*-S)

Une étude cinétique de la copolymérisation du S et de l'AcGalEA a été effectuée en présence de l'agent RAFT de S-Methoxycarbonylphenyleméthyle Dodecyletrithiocarbonate (MCPDT) (Figure 19) dans le diméthylacétamide (DMAc) comme solvant. La température a été fixée à 90°C et la fraction molaire initiale d'AcGalEA est égale à 20% (Tableau 4).

Tableau 4- Conditions expérimentales pour la synthèse de copolymères P(AcGalEA-*stat*-S) par polymérisation RAFT en utilisant le MCPDT comme agent de transfert et le DMAc comme solvant.

expt	[AcGalEA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[S] ₀ (mol.L ⁻¹)	[CTA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[AIBN] ₀ (mol.L ⁻¹)	Temps (min)	Conv ^a (%)	M _n , théo (g.mol ⁻¹)	M _n (SEC, MALLS) (g.mol ⁻¹)	M _w / M _n (calib PS)
7	1.59	6.36	3.66×10^{-2}	4.7×10^{-3}	1440	55	20 590	17 220 ^b	1.26

^a La conversion globale est déterminée suivant la relation : $conv = (x(sty)*n(sty)_0 + x(AcGalEA)*n(AcGalEA)_0)/n_{total}$. ^b La masse molaire moyenne en nombre déterminée par MALLS fait intervenir le dn/dc du copolymère, qui a été déterminée à partir des compositions massiques et du dn/dc des homopolymères correspondants (voir détails chapitre E, p230-231).

L'évolution de $\ln(1/(1-x))$, avec x la conversion globale, en fonction du temps montre une évolution linéaire après un amorçage rapide pour des conversions inférieures à 20% (Figure 25).

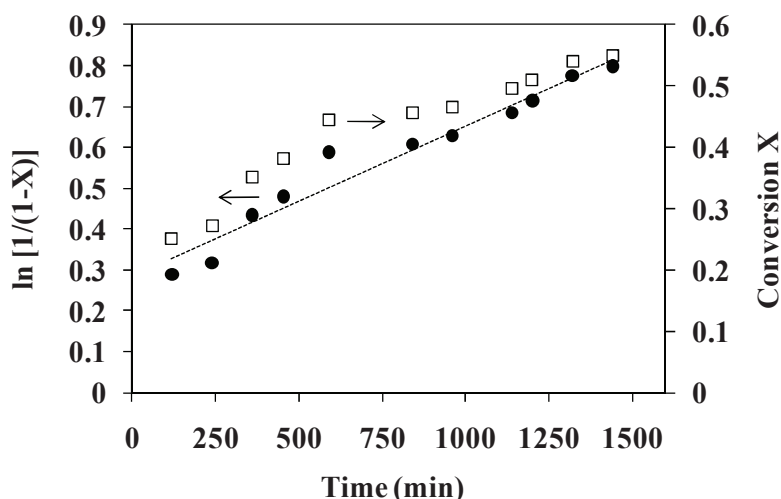


Figure 25. Evolution du logarithme de $1/(1-X)$ (axe primaire) et de la conversion (axe secondaire) en fonction du temps (gauche) pour la copolymérisation RAFT du Styrène et de l'AcGalEA à 90°C dans la DMAc (expt 7, Tableau 4).

De plus, l'évolution des masses molaires M_n en fonction de la conversion est également linéaire (Figure 26-gauche), montrant le caractère contrôlé de la polymérisation. L'écart entre les masses molaires observées et les masses molaires théoriques provient de l'écart par rapport à la calibration PS utilisée, compte tenu de la différence de volume hydrodynamique entre le S et l'AcGalEA (Figure 26). Les masses molaires obtenues par MALLS se rapprochent des masses molaires théoriques.

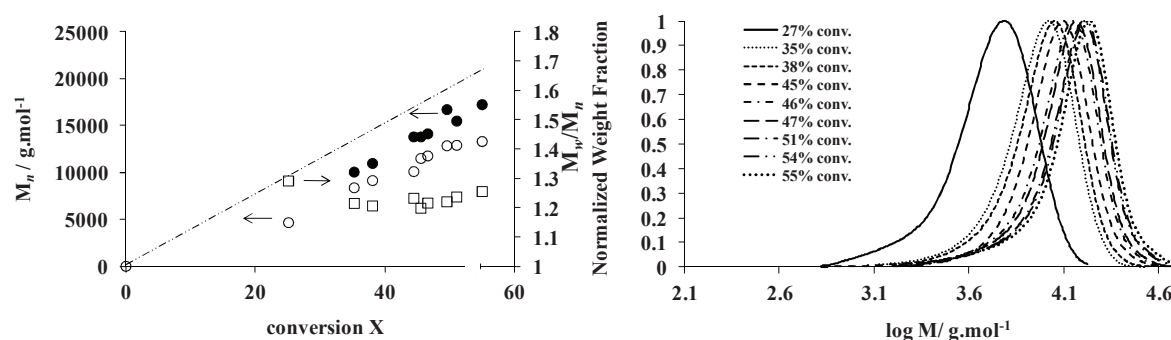


Figure 26. Evolution de la M_n issue d'une calibration PS (o) et du MALLS (●) (axe primaire) et de l'indice de polymolécularité (axe secondaire) en fonction de la conversion pour l'expérience 7 (gauche) et représentation des chromatogrammes CES-THF des différents prélèvements pour l'expérience 7, Tableau 4 (droite).

Le copolymère final (conversion globale de 55%) présente une composition molaire de 15% en PAcGalEA, ce qui est proche de la fraction initiale en monomère AcGalEA introduite au départ ($f_{0, \text{AcGalEA}} = 0,2$). Ceci corrobore avec la conclusion de la partie III.1.3, à savoir qu'un gradient ne peut être obtenu en « one pot » pour des fractions élevées en styrène. La composition initiale étant sur l'azéotrope, aucune déviation significative de la composition ne peut être observée (Figure 18).

D-III.2.2.3 Copolymère à gradient PS-*b*-P(AcGalEA-grad-S)

La synthèse de copolymère à gradient pour des fractions molaires élevées en styrène (fraction hydrophobe élevée nécessaire pour la fabrication des films nid d'abeille) passe donc par l'utilisation d'une méthode dite « semi-continue » et on parle alors de gradient forcé.^{53-54, 100-102} Cette méthode consiste en la polymérisation du S seul pendant un temps prédéfini. L'ajout du second monomère d'AcGalEA se fait alors progressivement au moyen d'une pompe. Les détails du protocole expérimental se trouvent dans le chapitre E du manuscrit. Dans le cas présent le S a été polymérisé en premier et en masse à 90°C pendant 1h30, suivi de l'addition progressive d'une solution AcGalEA/DMAc à une vitesse de 0,5 mL/h (description protocole chapitre E, p229).

Tableau 5- Conditions expérimentales pour la synthèse de copolymères PS-*b*-P(AcGalEA-*grad*-S) par polymérisation RAFT en utilisant le MCPDT comme agent de transfert et le DMAc comme solvant à 90°C.

expt	Etape	[AcGalEA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[S] ₀ (mol.L ⁻¹)	[CTA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[AIBN] ₀ (mol.L ⁻¹)	Tps (min)	Conv (%)	M _n (SEC, calib PS) (g.mol ⁻¹)	M _w / M _n
8	1	-	8.16	4.3×10^{-2}	5.1×10^{-3}	90	25	2 000	1.60
	2	1.00				450	53 ^s /36 ^{AcGalEA}	10 270	1.18

Plusieurs prélèvements ont été effectués afin de suivre l'évolution de la conversion individuelle en S ou en AcGalEA en fonction du temps. L'évolution de $\ln(1/(1-x))$ est linéaire pour les deux monomères malgré un amorçage rapide (Figure 27). De plus, la fraction en AcGalEA dans le copolymère augmente de 2 à 12%, montrant ainsi le léger profil gradient du copolymère. La longueur de chaîne normalisée correspond pour un prélèvement à l'instant *t* à : $M_{n,t}/M_{n, finale}$.

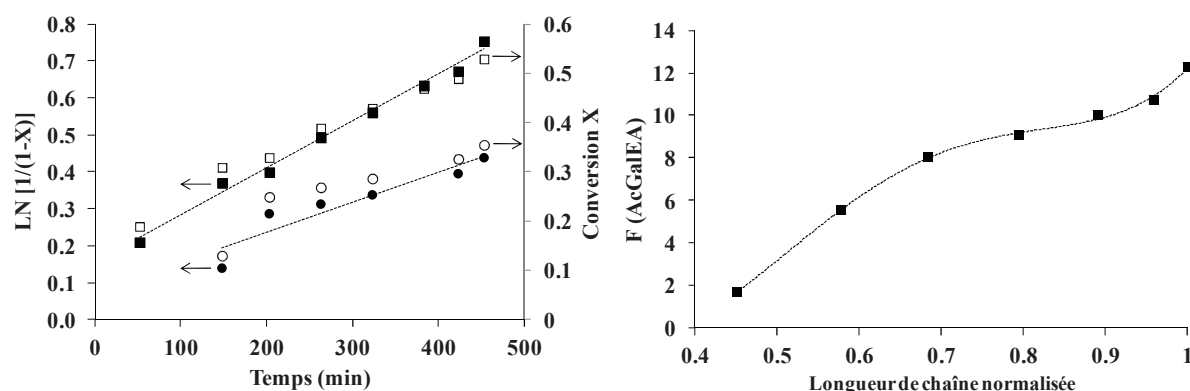


Figure 27. Evolution du logarithme de $1/(1-X)$ (axe primaire) et de la conversion (axe secondaire) pour le styrène (■,□) et l'AcGalEA (●,○) en fonction du temps pour la copolymérisation RAFT du Styrène et de l'AcGalEA à 90°C dans le DMAc (expt 8, Tableau 5) (gauche). Evolution de la fraction molaire en AcGalEA dans le copolymère $F_{AcGalEA}$ en fonction de la longueur de chaîne normalisée (droite).

La polymérisation de ce copolymère à gradient est bien contrôlée compte tenu de l'évolution linéaire des masses molaires M_n en fonction la conversion. L'indice de polymolécularité décroît avec la conversion pour atteindre une valeur inférieure à 1,2 en fin de polymérisation (Figure 28).

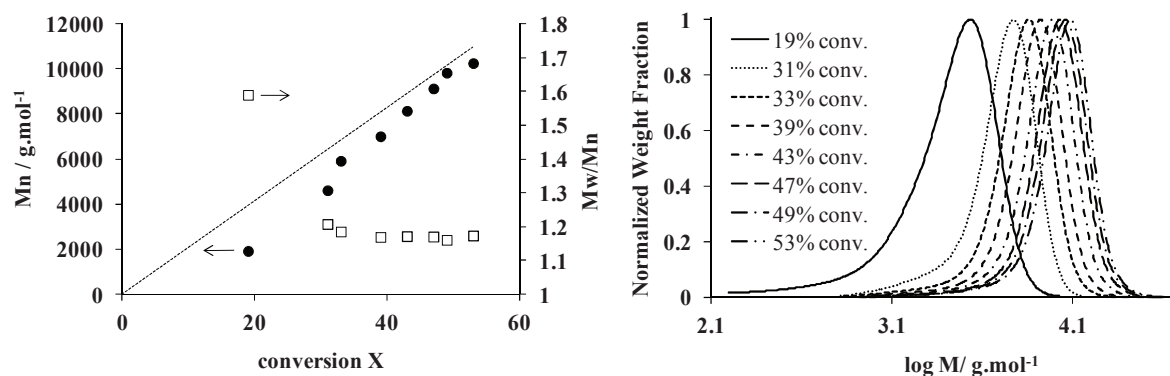


Figure 28. Evolution de la M_n issue d'une calibration PS (●) (axe primaire) et de l'indice de polymolécularité (□) (axe secondaire) en fonction de la conversion pour l'expérience 8. La ligne en pointillée représente l'évolution de la masse molaire moyenne théorique (gauche). Représentation des chromatogrammes CES-THF des différents prélèvements pour l'expérience 8, Tableau 5 (droite).

Une remarque intéressante est l'influence de la morphologie sur la résonance du proton anomérique du glycopolymère. En effet, suivant l'environnement d'une unité sucre, le déplacement chimique du proton anomérique est différent (Figure 29). Dans le cas du copolymère dibloc, les enchaînements AcGalEA/AcGalEA/AcGalEA donnent un lieu à un déplacement chimique à 4,62 ppm (Figure 29-haut, proton c). Pour les copolymères statistique et à gradient, le signal est observé entre 4,31 et 4,34 ppm (Figure 29-milieu et bas). Dans ce cas, et connaissant les rapports de réactivité ($r_S = 0,78$ et $r_{\text{AcGalEA}} = 0,075$), l'incorporation du styrène étant favorisé, nous pouvons penser que les triades sont composées majoritairement d'une séquence S/ AcGalEA/ S, changeant ainsi l'environnement des unités galactoses. Les protons du cycle styrénique et galactosidique semblent aussi être affectés par leur environnement respectif (protons a, b, Figure 29) .

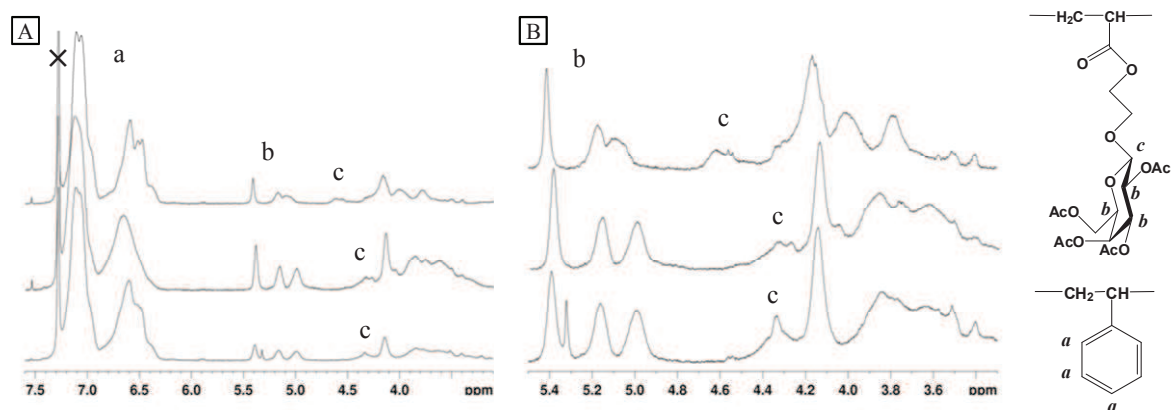


Figure 29- Spectre RMN du proton des différents copolymères précipités. De bas en haut : PS-*b*-P(AcGalEA-*grad*-S), P(AcGalEA-*stat*-S) et PacGalEA-*b*-PS entre 3,0-7,6 ppm (A) et 3,3-5,5 ppm (B).

D-III.2.2.4 Copolymère à gradient P(AcGalEA-grad-S)

Le profil de composition de la Figure 18 montre que des copolymères à gradient peuvent être obtenus en « one pot » avec une fraction molaire initiale en AcGalEA comprise entre 0 et 0,4. Ces copolymères à gradients, plus hydrophiles que ceux décrits dans la partie D-III.2.2.3, peuvent alors présenter des propriétés intéressantes en solution aqueuse. Compte tenu de ceci, nous avons réalisé l'étude cinétique de la copolymérisation en « batch » du S et de l'AcGalEA dans le DMAc à 90°C avec une fraction initiale d'AcGalEA de 80% et en utilisant le S-Methoxycarbonylephenyleméthyle Dodecyletrithiocarbonate (MCPDT) comme agent RAFT.

Tableau 6- Conditions expérimentales pour la synthèse de copolymères P(AcGalEA-grad-S) par polymérisation RAFT en utilisant le MCPDT comme agent de transfert et le DMAc comme solvant. ($f_{0, \text{AcGalEA}} = 0,8$)

expt	[AcGalEA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[S] ₀ (mol.L ⁻¹)	[CTA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[AIBN] ₀ (mol.L ⁻¹)	Tps (min)	Conv (%) S/ AcGalEA	M _{n,théo} (g.mol ⁻¹)	M _n (SEC, MALLS) (g.mol ⁻¹)	M _w / M _n
9	1.56	0.41	1.2×10^{-2}	1.3×10^{-3}	550	99/ 89	58700	40 020 ^a	1.35

^a La masse molaire moyenne en nombre déterminée par MALLS fait intervenir le dn/dc du copolymère, qui a été déterminée à partir des compositions massiques et du dn/dc des homopolymères correspondants (détails chapitre E, p230-231).

Au-delà de 20% de conversion, l'évolution du Ln de (1/(1-x)) en fonction du temps, avec x la conversion globale montre un caractère bien linéaire, signifiant une concentration en radicaux constante au cours de la copolymérisation Figure 30. Le contrôle de la copolymérisation est confirmé par l'évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre M_n en fonction de la conversion globale x Figure 30. Nous retrouvons le décalage entre les masses molaires expérimentales obtenues par la calibration PS et par MALLS. Néanmoins, la masse molaire absolue (MALLS) reste ici plus faible que la masse molaire théorique, sauf pour les faibles conversions où elles sont supérieures, ce qui montre une consommation lente de l'agent de transfert.

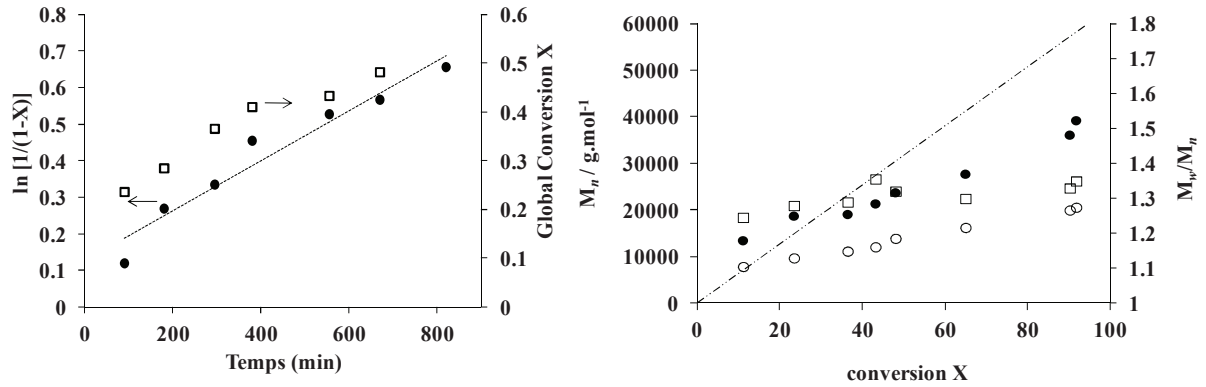


Figure 30- Evolution du logarithme de $1/(1-X)$ (axe primaire) et de la conversion globale (axe secondaire) en fonction du temps pour la copolymérisation RAFT du Styrène et de l'AcGalEA à 90°C dans la DMAc (expt 9,

Tableau 6) (droite). Evolution de la M_n issue d'une calibration PS (o) et du MALLS (●) (axe primaire) et de l'indice de polymolécularité (□) (axe secondaire) en fonction de la conversion pour l'expérience 9. La ligne en pointillée représente l'évolution de la masse molaire moyenne théorique (droite)

La morphologie de type gradient a été révélée par le suivi des fractions molaires instantanées F_{inst} et moyennes F_{av} des deux monomères en fonction de la conversion avec :

$$F_{inst,S}^t = \frac{[S]^t - [S]^{t-(t-1)}}{([S]^t - [S]^{t-(t-1)}) + ([AcGalRA]^t - [AcGalEA]^{t-(t-1)})} \quad Eq. 1$$

$$\text{Avec } [S]^t = \frac{n_{sty,0} - n_{sty,0} \times conv^t}{V_{tot}}$$

$$F_{av,S}^t = 1 - \frac{[S]^t}{[S]^t + [AcGalEA]^t} \quad Eq. 9$$

La Figure 31 montre les profils de F_{inst} et F_{av} obtenus à partir des fractions expérimentales des deux monomères et des équations 1 et 9. Les profils théoriques des fractions instantanées en monomères calculés à partir de l'équation 8, avec $f_{AcGalEA} = 0,8$, $r_{AcGalEA} = 0,075$ et $r_S = 0,78$ sont reportés dans la Figure 31-gauche par les pointillés. La fraction moyenne théorique de la Figure 31-droite correspond à la fraction cumulée entre 0 et x. Nous pouvons constater que les données théoriques et expérimentales se rejoignent parfaitement et que la fraction instantanée en sucre augmente progressivement de 0,6 à 1 de 25 à 60% de conversion globale. Ces deux profils révèlent bien le caractère gradient du copolymère, montrant ainsi l'efficacité du système pour synthétiser des copolymères présentant un enrichissement d'un des deux monomères au cours de la polymérisation.

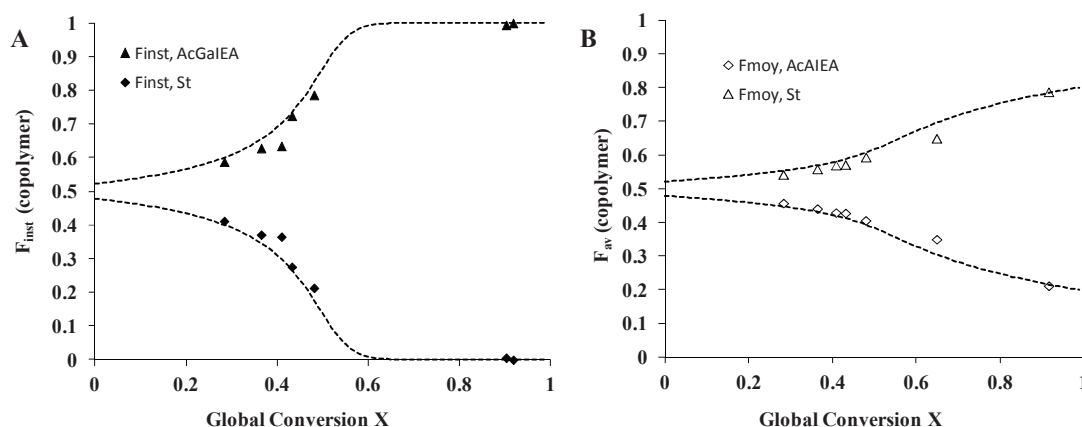


Figure 31- Evolution de la fraction instantanée F_{inst} (A) et de la fraction moyenne F_{moy} (B) en fonction de la conversion globale X : $\blacktriangle$, $\blacklozenge$, $\triangle$ et $\diamond$ sont les points expérimentaux calculés à partir de la RMN 1H . Les tracés théoriques (---) de F_{inst} sont issus de l'équation 8.

D-III.2.2.5 Déprotection des copolymères

Comme nous l'avons déjà évoqué, la bioactivité des copolymères est apportée par les unités galactosidiques déprotégées (Figure 32). Cette déprotection, ou « déacétylation », s'effectue en présence de méthanoate de sodium (NaOMe) dans un mélange de chloroforme ($CHCl_3$) et de méthanol (MeOH).

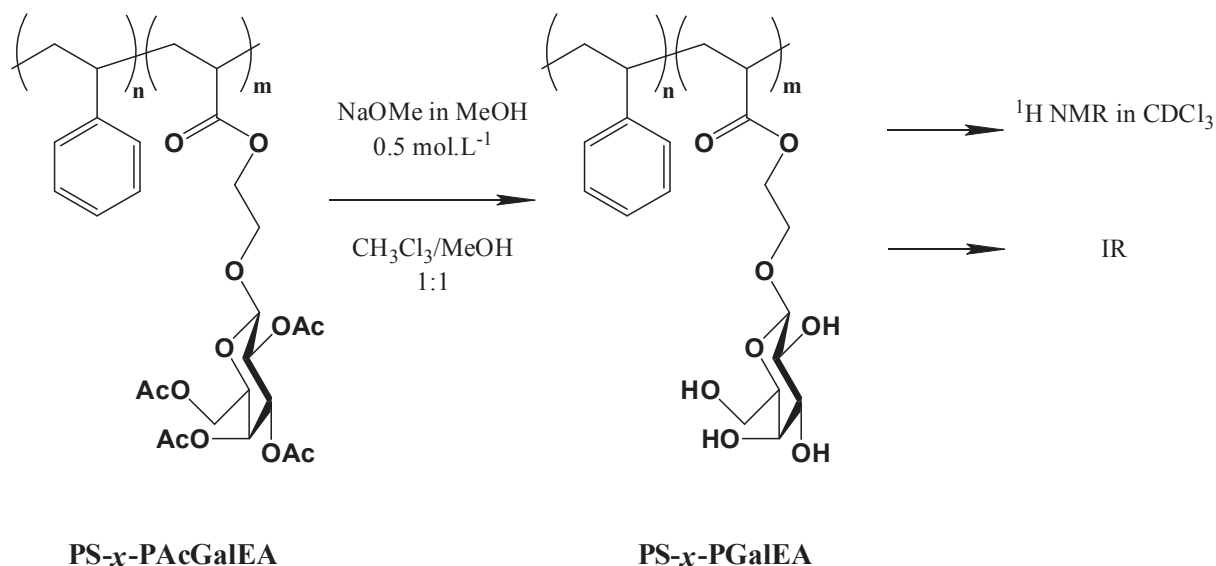


Figure 32- Schéma réactionnel pour la déprotection des copolymères

La déprotection est instantanée et le produit final a été analysé par RMN du proton et spectroscopie infrarouge (IR) afin de valider cette étape de déprotection (Figure 33). Sur le spectre RMN du copolymère déprotégé, nous pouvons observer la disparition totale des signaux correspondant aux groupements acétyle (4CH_3) entre 1,6 et 2,1 ppm. De plus, les

signaux appartenant aux protons du cycle de l'AcGalEA disparaissent de leur position d'origine (4,98 ; 5,15 et 5,38 ppm) étant donné que leur déplacement chimique change du fait de la présence des groupements -OH après déprotection. La déprotection semble totale étant donné que ces signaux ne présentent plus aucune intensité. Le spectre IR, par la diminution de la bande d'élongation la fonction carbonyle à 1740 cm^{-1} et l'apparition d'une bande large à 3400 cm^{-1} correspondant aux groupements -OH, révèle aussi clairement l'efficacité de l'étape de déprotection.

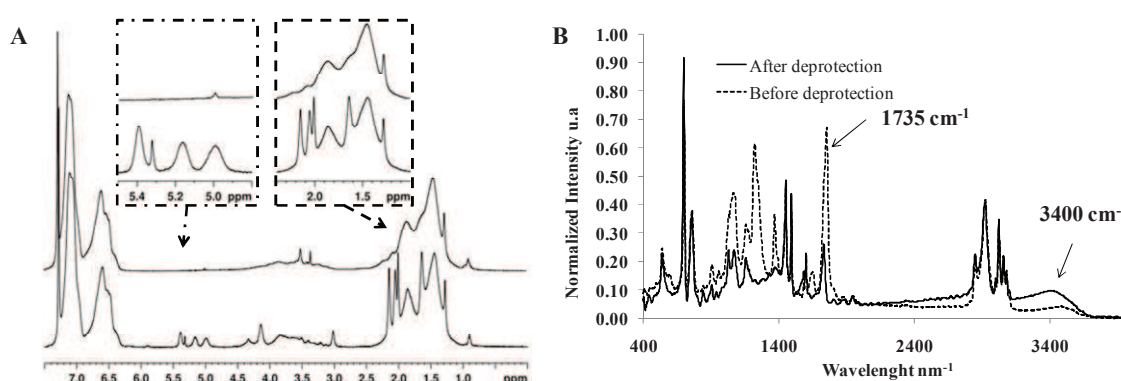


Figure 33- Spectre RMN du proton avant (bas) et après (haut) déprotection (A). Spectre infrarouge du copolymère avant et après déprotection (B).

D-III.3 Influence de la microstructure des chaînes de copolymères amphiphiles sur la formation des films nid d'abeille

La synthèse de copolymères avec une fraction hydrophobe élevée et une répartition variée des unités monomères le long de la chaîne et une composition massique équivalente a été réalisée afin d'étudier l'influence de la microstructure des copolymères sur la formation de film en nid d'abeille. Les films HC ont été élaborés à partir des copolymères amphiphiles PS-PGalEA dans le disulfure de carbone. La microscopie à force atomique a été utilisée afin d'observer la qualité du réseau poreux. Les images topographiques se sont révélées particulièrement utiles pour la comparaison des résultats (Figure 34). Le film obtenu à partir du copolymère diblocs PS-*b*-PGalEA présente des pores d'une taille de 650 nm en moyenne avec un réseau légèrement désordonné. De plus, une seconde porosité de taille plus faible apparaît au sein des murs du film polymère. Cette seconde porosité a déjà été observée par Beattie *et al.* pour des copolymères de PS-*b*-PAA. Ce phénomène avait été attribué à la formation de micelles inverses.¹⁰³ Wong *et al.* ont expliqué cette seconde porosité par la présence d'un excès d'eau encapsulée entre les pores.¹⁰⁴ Le film obtenu à partir du copolymère à gradient PS-*b*-P(S-*grad*-GalEA) révèle un ordre du réseau poreux avec des

pores d'une taille de 250 à 300 nm. Si le réseau poreux obtenu est d'une qualité supérieure à celui obtenu par l'intermédiaire du copolymère diblocs, nous pouvons également observer qu'aucune seconde porosité n'apparaît dans les murs du film. Le copolymère statistique P(S-co-GalEA) n'a pas donné de résultat probant avec une porosité polydisperse (50 à 300 nm) et un réseau très perturbé.

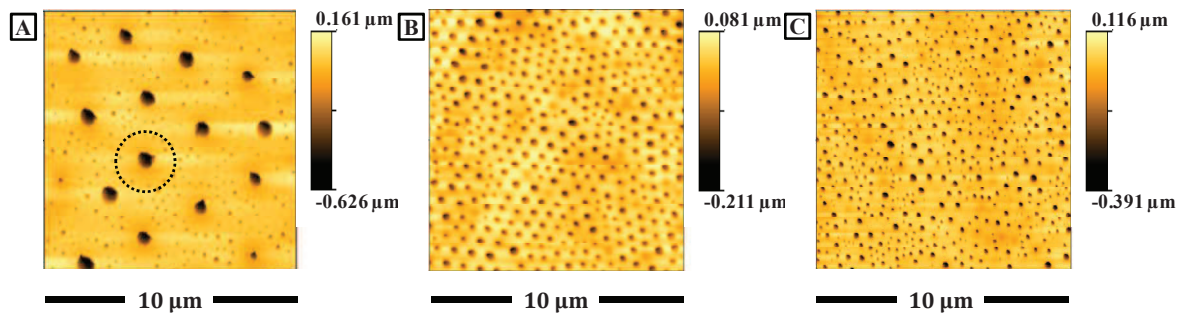


Figure 34- Images en topographie de MFA d'un film HC obtenu à partir d'une solution de CS₂ à 5 g/L de: PS-*b*-PGalEA expt 6 Tableau 3 (A); PS-*b*-P(GalEA-*grad*-S) expt 8 Tableau 5 (B) et de P(S-*stat*-GalEA) expt 9 Tableau 4 (C). Le taux d'humidité est de 45%.

D-IV. Conclusion

Dans ce chapitre, des copolymères ayant des microstructures différentes ont été synthétisés par polymérisation RAFT à partir d'un agent de transfert de type trithiocarbonate. En effet, les synthèses de copolymères diblocs, à gradients ainsi que statistiques ont été développées dans le but d'étudier l'influence de cette microstructure sur la formation des films nid d'abeille. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'importance de cette dernière sur la qualité de réseau de pores des films HC. Il ressort de cette étude que les copolymères à gradients sont les meilleurs candidats. Les copolymères diblocs amphiphiles révèlent quant à eux une seconde porosité non contrôlée comme cela a déjà été observé dans la littérature et les copolymères statistiques ne présentant pas un réseau hexagonal de pores ordonnés.

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre que des films nid d'abeille pouvaient être élaborés à partir de copolymères amphiphiles à gradient. Ces copolymères, synthétisés en une seule étape par une méthode semi-batch, permettent un gain de temps en termes de synthèse et de purification en comparaison de leur homologues diblocs. Aussi, nous avons pu démontrer l'intérêt de la technique BF, qui permet une localisation spécifique des unités galactose. Après déprotection, ces dernières ont révélées une bioactivité localisée, permettant d'imaginer des applications concrètes pour ce type de film poreux. En effet, ces films peuvent servir comme biocapteurs, ou encore comme surface modèle pour la culture de cellules.

L'attrait pour la synthèse de polymère à blocs pour l'insertion de diverses fonctionnalités tout en limitant le nombre d'étapes de synthèses et/ou de purification est un domaine en pleine voie de développement. Si les copolymères à gradients constituent une bonne alternative aux copolymères diblocs ou multiblocs, nous pouvons aisément penser que dans le futur et connaissant les développements en cours sur des techniques comme la polymérisation séquencée basée sur des techniques comme la SET-LRP permettra de franchir encore de nombreuses frontières.

D-V. Références

1. Dwek, R. A., Glycobiology: Toward understanding the function of sugars. *Chemical Reviews* **1996**, 96, (2), 683-720.
2. Lis, H.; Sharon, N., Lectins: Carbohydrate-specific proteins that mediate cellular recognition. *Chemical Reviews* **1998**, 98, (2), 637-674.
3. Lundquist, J. J.; Toone, E. J., The cluster glycoside effect. *Chemical Reviews* **2002**, 102, (2), 555-578.
4. Mammen, M.; Choi, S. K.; Whitesides, G. M., Polyvalent interactions in biological systems: Implications for design and use of multivalent ligands and inhibitors. *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, 37, (20), 2755-2794.
5. Loykulant, S.; Hirao, A., Protection and polymerization of functional monomers.
30. Anionic living polymerization of 4-alkylstyrenes containing acetal-protected monosaccharide residues. *Macromolecules* **2000**, 33, (13), 4757-4764.
6. Gordon, E. J.; Gestwicki, J. E.; Strong, L. E.; Kiessling, L. L., Synthesis of end-labeled multivalent ligands for exploring cell-surface-receptor-ligand interactions. *Chemistry & Biology* **2000**, 7, (1), 9-16.
7. Murphy, J. J.; Furusho, H.; Paton, R. M.; Nomura, K., Precise synthesis of poly(macromonomer)s containing sugars by repetitive ROMP and their attachments to poly(ethylene glycol): Synthesis, TEM analysis and their properties as amphiphilic block fragments. *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13, (32), 8985-8997.
8. Ohno, K.; Fukuda, T.; Kitano, H., Free radical polymerization of a sugar residue-carrying styryl monomer with a lipophilic alkoxyamine initiator: synthesis of a well-defined novel glycolipid. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, (10), 2193-2197.
9. Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Fukuda, T.; Goto, M.; Kobayashi, K.; Akaike, T., Synthesis of a well-defined glycopolymer by nitroxide-controlled free radical polymerization. *Macromolecules* **1998**, 31, (4), 1064-1069.
10. Gotz, H.; Harth, E.; Schiller, S. M.; Frank, C. W.; Knoll, W.; Hawker, C. J., Synthesis of lipo-glycopolymer amphiphiles by nitroxide-mediated living free-radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2002**, 40, (20), 3379-3391.

11. Narumi, A.; Matsuda, T.; Kaga, H.; Satoh, T.; Kakuchi, T., Synthesis of amphiphilic triblock copolymer of polystyrene and poly(4-vinylbenzyl glucoside) via TEMPO-mediated living radical polymerization. *Polymer* **2002**, 43, (17), 4835-4840.
12. Narumi, A.; Satoh, T.; Kaga, H.; Kakuchi, T., Glycoconjugated polymer. 3. Synthesis and amphiphilic property of core-glycoconjugated star-shaped polystyrene. *Macromolecules* **2002**, 35, (3), 699-705.
13. Ohno, K.; Izu, Y.; Yamamoto, S.; Miyamoto, T.; Fukuda, T., Nitroxide-controlled free radical polymerization of a sugar-carrying acryloyl monomer. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, (7), 1619-1625.
14. Albertin, L.; Cameron, N. R., RAFT polymerization of methyl 6-O-Methacryloyl-alpha-D-glucoside in homogeneous aqueous medium. A detailed kinetic study at the low molecular weight limit of the process. *Macromolecules* **2007**, 40, (17), 6082-6093.
15. Albertin, L.; Kohlert, C.; Stenzel, M.; Foster, L. J. R.; Davis, T. P., Chemoenzymatic synthesis of narrow-polydispersity glycopolymers: Poly(6-O-vinyladipoly-D-glucopyranose). *Biomacromolecules* **2004**, 5, (2), 255-260.
16. Albertin, L.; Stenzel, M.; Barner-Kowollik, C.; Foster, L. J. R.; Davis, T. P., Well-defined glycopolymers from RAFT polymerization: Poly(methyl 6-O-methacryloyl-alpha-D-glucoside) and its block copolymer with 2-hydroxyethyl methacrylate. *Macromolecules* **2004**, 37, (20), 7530-7537.
17. Albertin, L.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P., Effect of an added base on (4-cyanopentanoic acid)-4-dithiobenzoate mediated RAFT polymerization in water. *Polymer* **2006**, 47, (4), 1011-1019.
18. Albertin, L.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Foster, L. J. R.; Davis, T. P., Well-defined diblock glycopolymers from RAFT polymerization in homogeneous aqueous medium. *Macromolecules* **2005**, 38, (22), 9075-9084.
19. Bernard, J.; Hao, X. J.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H., Synthesis of various glycopolymer architectures via RAFT polymerization: From block copolymers to stars. *Biomacromolecules* **2006**, 7, (1), 232-238.
20. Lowe, A. B.; Sumerlin, B. S.; McCormick, C. L., The direct polymerization of 2-methacryloxyethyl glucoside via aqueous reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer* **2003**, 44, (22), 6761-6765.

21. Ozyurek, Z.; Komber, H.; Gramm, S.; Schmaljohann, D.; Muller, A. H. E.; Voit, B., Thermoresponsive glycopolymers via controlled radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, (10), 1035-1049.
22. Pearson, S.; Allen, N.; Stenzel, M. H., Core-Shell Particles with Glycopolymer Shell and Polynucleoside Core via RAFT: From Micelles to Rods. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, 47, (6), 1706-1723.
23. Roy, D.; Cambre, J. N.; Sumerlin, B. S., Sugar-responsive block copolymers by direct RAFT polymerization of unprotected boronic acid monomers. *Chemical Communications* **2008**, (21), 2477-2479.
24. Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T., Synthesis of a well-defined glycopolymer by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1998**, 36, (14), 2473-2481.
25. Meng, J. Q.; Du, F. S.; Liu, Y. S.; Li, Z. C., Atom transfer radical polymerization of 6-O-methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidene-D-galactopyranose in solution. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2005**, 43, (4), 752-762.
26. Muthukrishnan, S.; Erhard, D. P.; Mori, H.; Muller, A. H. E., Synthesis and characterization of surface-grafted hyperbranched glycomethacrylates. *Macromolecules* **2006**, 39, (8), 2743-2750.
27. Muthukrishnan, S.; Jutz, G.; Andre, X.; Mori, H.; Muller, A. H. E., Synthesis of hyperbranched glycopolymers via self-condensing atom transfer radical copolymerization of a sugar-carrying acrylate. *Macromolecules* **2005**, 38, (1), 9-18.
28. Muthukrishnan, S.; Mori, H.; Muller, A. H. E., Synthesis and characterization of methacrylate-type hyperbranched glycopolymers via self-condensing atom transfer radical copolymerization. *Macromolecules* **2005**, 38, (8), 3108-3119.
29. Slavin, S.; Burns, J.; Haddleton, D. M.; Becer, C. R., Synthesis of glycopolymers via click reactions. *European Polymer Journal* **2011**, 47, (4), 435-446.
30. Becer, C. R., The Glycopolymer Code: Synthesis of Glycopolymers and Multivalent Carbohydrate-Lectin Interactions. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, 33, (9), 742-752.
31. Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L.; Belleney, J.; Charleux, B.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Magnet, S.; Couvreur, L., Living character of polymer chains prepared via nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence

of a small amount of styrene at low temperature. *Macromolecules* **2006**, 39, (24), 8274-8282.

32. Ambrosi, M.; Batsanov, A. S.; Cameron, N. R.; Davis, B. G.; Howard, J. A. K.; Hunter, R., Influence of preparation procedure on polymer composition: synthesis and characterisation of polymethacrylates bearing beta-D-glucopyranoside and beta-D-galactopyranoside residues. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **2002**, (1), 45-52.

33. Spain, S. G.; Albertin, L.; Cameron, N. R., Facile in situ preparation of biologically active multivalent glyconanoparticles. *Chemical Communications* **2006**, (40), 4198-4200.

34. Dire, C.; Belleney, J.; Nicolas, J.; Bertin, D.; Magnet, S.; Charleux, B., beta-hydrogen transfer from poly(methyl methacrylate) propagating radicals to the nitroxide SG1: Analysis of the chain-end and determination of the rate constant. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, 46, (18), 6333-6345.

35. Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O., Theoretical expression of the average activation-deactivation equilibrium constant in controlled/living free-radical copolymerization operating via reversible termination. Application to a strongly improved control in nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules* **2005**, 38, (13), 5485-5492.

36. Nicolas, J.; Mueller, L.; Dire, C.; Matyjaszewski, K.; Charleux, B., Comprehensive Modeling Study of Nitroxide-Mediated Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate with a Small Amount of Styrene. *Macromolecules* **2009**, 42, (13), 4470-4478.

37. Dire, C.; Charleux, B.; Magnet, S.; Couvreur, L., Nitroxide-mediated copolymerization of methacrylic acid and styrene to form amphiphilic diblock copolymers. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 1897-1903.

38. Chagneux, N.; Trimaille, T.; Rollet, M.; Beaudoin, E.; Gerard, P.; Bertin, D.; Gigmes, D., Synthesis of Poly(n-butyl acrylate)-b-poly(epsilon-caprolactone) through Combination of SG1 Nitroxide-Mediated Polymerization and Sn(Oct)₂-Catalyzed Ring-Opening Polymerization: Study of Sequential and One-Step Approaches from a Dual Initiator. *Macromolecules* **2009**, 42, (24), 9435-9442.

39. Francois, B.; Pitois, O.; Francois, J., Polymer films with a self-organized honeycomb morphology. *Advanced Materials* **1995**, 7, (12), 1041-&.

40. Matyjaszewski, K.; Ziegler, M. J.; Arehart, S. V.; Greszta, D.; Pakula, T., Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2000**, 13, (12), 775-786.
41. Qin, S. H.; Saget, J.; Pyun, J. R.; Jia, S. J.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K., Synthesis of block, statistical, and gradient copolymers from octadecyl (meth)acrylates using atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2003**, 36, (24), 8969-8977.
42. Lee, S. B.; Russell, A. J.; Matyjaszewski, K., ATRP synthesis of amphiphilic random, gradient, and block copolymers of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate and n-butyl methacrylate in aqueous media. *Biomacromolecules* **2003**, 4, (5), 1386-1393.
43. Min, K.; Li, M.; Matyjaszewski, K., Preparation of gradient copolymers via ATRP using a simultaneous reverse and normal initiation process. I. Spontaneous gradient. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2005**, 43, (16), 3616-3622.
44. Lee, H. I.; Matyjaszewski, K.; Yu, S.; Sheiko, S. S., Molecular brushes with spontaneous gradient by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2005**, 38, (20), 8264-8271.
45. Neugebauer, D.; Theis, M.; Pakula, T.; Wegner, G.; Matyjaszewski, K., Densely heterografted brush macromolecules with crystallizable grafts. Synthesis and bulk properties. *Macromolecules* **2006**, 39, (2), 584-593.
46. Shinoda, H.; Matyjaszewski, K.; Okrasa, L.; Mierzwa, M.; Pakula, T., Structural control of poly(methyl methacrylate)-g-poly(dimethylsiloxane) copolymers using controlled radical polymerization: Effect of the molecular structure on morphology and mechanical properties. *Macromolecules* **2003**, 36, (13), 4772-4778.
47. Min, K.; Oh, J. K.; Matyjaszewski, K., Preparation of gradient copolymers via ATRP in miniemulsion. II. Forced gradient. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2007**, 45, (8), 1413-1423.
48. Farcet, C.; Charleux, B., Nitroxide-mediated miniemulsion polymerization of n-butyl acrylate: Synthesis of controlled homopolymers and gradient copolymers with styrene. *Macromolecular Symposia* **2002**, 182, 249-260.
49. Gray, M. K.; Zhou, H. Y.; Nguyen, S. T.; Torkelson, J. M., Synthesis and glass transition behavior of high molecular weight styrene/4-acetoxystyrene and styrene/4-hydroxystyrene gradient copolymers made via nitroxide-mediated controlled radical polymerization. *Macromolecules* **2004**, 37, (15), 5586-5595.

50. Kim, J.; Mok, M. M.; Sandoval, R. W.; Woo, D. J.; Torkelson, J. M., Uniquely broad glass transition temperatures of gradient copolymers relative to random and block copolymers containing repulsive comonomers. *Macromolecules* **2006**, 39, (18), 6152-6160.
51. Kim, J.; Zhou, H. Y.; Nguyen, S. T.; Torkelson, J. M., Synthesis and application of styrene/4-hydroxystyrene gradient copolymers made by controlled radical polymerization: Compatibilization of immiscible polymer blends via hydrogen-bonding effects. *Polymer* **2006**, 47, (16), 5799-5809.
52. Phan, T. N. T.; Maiez-Tribut, S.; Pascault, J. P.; Bonnet, A.; Gerard, P.; Guerret, O.; Bertin, D., Synthesis and characterizations of block copolymer of poly(n-butyl acrylate) and gradient poly(methyl methacrylate-co-N,N-dimethyl acrylamide) made via nitroxide-mediated controlled radical polymerization. *Macromolecules* **2007**, 40, (13), 4516-4523.
53. Karaky, K.; Billon, L.; Pouchan, C.; Desbrieres, J., Amphiphilic gradient copolymers shape composition influence on the surface/bulk properties. *Macromolecules* **2007**, 40, (3), 458-464.
54. Karaky, K.; Pere, E.; Pouchan, C.; Desbrieres, J.; Derail, C.; Billon, L., Effect of the synthetic methodology on molecular architecture: from statistical to gradient copolymers. *Soft Matter* **2006**, 2, (9), 770-778.
55. Karaky, K.; Pere, E.; Pouchan, C.; Garay, H.; Khoukh, A.; Francois, J.; Desbrieres, J.; Billon, L., Gradient or statistical copolymers by batch nitroxide mediated polymerization: effect of styrene/methyl acrylate feed. *New Journal of Chemistry* **2006**, 30, (5), 698-705.
56. Cherifi, N.; Issoulie, A.; Khoukh, A.; Benaboura, A.; Save, M.; Derail, C.; Billon, L., Synthetic methodology effect on the microstructure and thermal properties of poly(n-butyl acrylate-co-methyl methacrylate) synthesized by nitroxide mediated polymerization. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, (8), 1769-1777.
57. Lefay, C.; Charleux, B.; Save, M.; Chassenieux, C.; Guerret, O.; Magnet, S., Amphiphilic gradient poly(styrene-co-acrylic acid) copolymer prepared via nitroxide-mediated solution polymerization. Synthesis, characterization in aqueous solution and evaluation as emulsion polymerization stabilizer. *Polymer* **2006**, 47, (6), 1935-1945.

58. Harrisson, S.; Ercole, F.; Muir, B. W., Living spontaneous gradient copolymers of acrylic acid and styrene: one-pot synthesis of pH-responsive amphiphiles. *Polymer Chemistry* **2010**, 1, (3), 326-332.
59. Sun, X. Y.; Luo, Y. W.; Wang, R.; Li, B. G.; Zhu, S. P., Sernibatch RAFT polymerization for producing ST/BA copolymers with controlled gradient composition profiles. *Aiche Journal* **2008**, 54, (4), 1073-1087.
60. Kraus, G.; Stacy, C. J., MOLECULAR-WEIGHT AND LONG-CHAIN BRANCHING DISTRIBUTIONS OF SOME POLYBUTADIENES AND STYRENE-BUTADIENE RUBBERS - DETERMINATION BY GPC AND DILUTE-SOLUTION VISCOMETRY. *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **1972**, 10, (4), 657-&.
61. Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B.; Magnet, S., Miniemulsion polymerization stabilized by a well-defined, amphiphilic gradient poly(styrene-co-acrylic acid) copolymer. *Australian Journal of Chemistry* **2006**, 59, (8), 544-548.
62. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living radical polymerization by the RAFT process. *Australian Journal of Chemistry* **2005**, 58, (6), 379-410.
63. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, 62, (11), 1402-1472.
64. Favier, A.; Charreyre, M. T., Experimental requirements for an efficient control of free-radical polymerizations via the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, (9), 653-692.
65. Boyer, C.; Bulmus, V.; Davis, T. P.; Ladmiral, V.; Liu, J. Q.; Perrier, S., Bioapplications of RAFT Polymerization. *Chemical Reviews* **2009**, 109, (11), 5402-5436.
66. Houillot, L.; Bui, C.; Save, M.; Charleux, B.; Farcet, C.; Moire, C.; Raust, J. A.; Rodriguez, I., Synthesis of well-defined polyacrylate particle dispersions in organic medium using simultaneous RAFT polymerization and self-assembly of block copolymers. A strong influence of the selected thiocarbonylthio chain transfer agent. *Macromolecules* **2007**, 40, (18), 6500-6509.
67. He, W. D.; Sun, X. L.; Wan, W. M.; Pan, C. Y., Multiple Morphologies of PAA-b-PSt Assemblies throughout RAFT Dispersion Polymerization of Styrene with PAA Macro-CTA. *Macromolecules* **2011**, 44, (9), 3358-3365.
68. Huang, C. Q.; Pan, C. Y., Direct preparation of vesicles from one-pot RAFT dispersion polymerization. *Polymer* **2010**, 51, (22), 5115-5121.

69. Wan, W. M.; Pan, C. Y., One-pot synthesis of polymeric nanomaterials via RAFT dispersion polymerization induced self-assembly and re-organization. *Polymer Chemistry* **2010**, 1, (9), 1475-1484.
70. Song, J. S.; Winnik, M. A., Monodisperse, micron-sized reactive low molar mass polymer microspheres by two-stage living radical dispersion polymerization of styrene. *Macromolecules* **2006**, 39, (24), 8318-8325.
71. McLeary, J. B.; Klumperman, B., RAFT mediated polymerisation in heterogeneous media. *Soft Matter* **2006**, 2, (1), 45-53.
72. Save, M.; Guillaneuf, Y.; Gilbert, R. G., Controlled radical polymerization in aqueous dispersed media. *Australian Journal of Chemistry* **2006**, 59, (10), 693-711.
73. Boisse, S.; Rieger, J.; Pembouong, G.; Beaunier, P.; Charleux, B., Influence of the Stirring Speed and CaCl₂ Concentration on the Nano-Object Morphologies Obtained via RAFT-Mediated Aqueous Emulsion Polymerization in the Presence of a Water-Soluble macroRAFT Agent. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2011**, 49, (15), 3346-3354.
74. Zhang, W. J.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B., One-Pot Synthesis of Poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate)-b-polystyrene Amphiphilic Block Copolymers and Their Self-Assemblies in Water via RAFT-Mediated Radical Emulsion Polymerization. A Kinetic Study. *Macromolecules* **2011**, 44, (19), 7584-7593.
75. Zhang, W. J.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B., Toward Better Understanding of the Parameters that Lead to the Formation of Nonspherical Polystyrene Particles via RAFT-Mediated One-Pot Aqueous Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **2012**, 45, (10), 4075-4084.
76. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H., Thiocarbonylthio compounds (S=C(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating group Z. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2273-2283.
77. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Thiocarbonylthio compounds S=C(Ph)S-R in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R). *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2256-2272.

78. Mueller, A. H. E.; Yan, D.; Litvinenko, G.; Zhuang, R.; Dong, H., Kinetic Analysis of "Living" Polymerization Processes Exhibiting Slow Equilibria. 2. Molecular Weight Distribution for Degenerative Transfer (Direct Activity Exchange between Active and "Dormant" Species) at Constant Monomer Concentration. *Macromolecules* **1995**, 28, (22), 7335-7338.
79. Such, G. K.; Evans, R. A.; Davis, T. P., The use of block copolymers to systematically modify photochromic behavior. *Macromolecules* **2006**, 39, (26), 9562-9570.
80. Rieger, J.; Osterwinter, G.; Bui, C.; Stoffelbach, F.; Charleux, B., Surfactant-Free Controlled/Living Radical Emulsion (Co)polymerization of n-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate via RAFT Using Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-Based Trithiocarbonate Chain Transfer Agents. *Macromolecules* **2009**, 42, (15), 5518-5525.
81. Vora, A.; Singh, K.; Webster, D. C., A new approach to 3-miktoarm star polymers using a combination of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) and ring opening polymerization (ROP) via "Click" chemistry. *Polymer* **2009**, 50, (13), 2768-2774.
82. Akeroyd, N.; Pfukwa, R.; Klumperman, B., Triazole-Based Leaving Group for RAFT-Mediated Polymerization Synthesized via the Cu-Mediated Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction. *Macromolecules* **2009**, 42, (8), 3014-3018.
83. Bowes, A.; McLeary, J. B.; Sanderson, R. D., AB and ABA type butyl acrylate and styrene block copolymers via RAFT-mediated miniemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2007**, 45, (4), 588-604.
84. Becer, C. R.; Groth, A. M.; Hoogenboom, R.; Paulus, R. M.; Schubert, U. S., Protocol for automated kinetic investigation/optimization of the RAFT polymerization of various monomers. *Qsar & Combinatorial Science* **2008**, 27, (8), 977-983.
85. Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Thiocarbonylthio end group removal from RAFT-synthesized polymers by radical-induced reduction. *Macromolecules* **2007**, 40, (13), 4446-4455.
86. Konkolewicz, D.; Siau, M.; Gray-Weale, A.; Hawke, B. S.; Perrier, S., Obtaining Kinetic Information from the Chain-Length Distribution of Polymers Produced by RAFT. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113, (20), 7086-7094.
87. Alb, A. M.; Serelis, A. K.; Reed, W. F., Kinetic trends in RAFT homopolymerization from Online monitoring. *Macromolecules* **2008**, 41, (2), 332-338.

88. Nystrom, A. M.; Bartels, J. W.; Du, W.; Wooley, K. L., Perfluorocarbon-Loaded Shell Crosslinked Knedel-Like Nanoparticles: Lessons Regarding Polymer Mobility and Self-Assembly. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, 47, (4), 1023-1037.
89. Skey, J.; O'Reilly, R. K., Facile one pot synthesis of a range of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents. *Chemical Communications* **2008**, (35), 4183-4185.
90. Houillot, L.; Bui, C.; Save, M.; Charleux, B.; Farcet, C.; Moire, C.; Raust, J.-A.; Rodriguez, I., Synthesis of well-defined polyacrylate particle dispersions in organic medium using simultaneous RAFT polymerization and self-assembly of block copolymers. A strong influence of the selected thiocarbonylthio chain transfer agent. *Macromolecules* **2007**, 40, (18), 6500-6509.
91. Freal-Saison, S.; Save, M.; Bui, C.; Charleux, B.; Magnet, S., Emulsifier-free controlled free-radical emulsion polymerization of styrene via RAFT using dibenzyltrithiocarbonate as a chain transfer agent and acrylic acid as an ionogenic comonomer: Batch and spontaneous phase inversion processes. *Macromolecules* **2006**, 39, (25), 8632-8638.
92. Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; McLeary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P., Mechanism and kinetics of dithiobenzoate-mediated RAFT polymerization. I. The current situation. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, 44, (20), 5809-5831.
93. Gody, G.; Boullanger, P.; Ladaviere, C.; Charreyre, M. T.; Delair, T., Biotin alpha-end-functionalized gradient glycopolymers synthesized by RAFT copolymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, 29, (6), 511-519.
94. Nukada, T.; Berces, A.; Zgierski, M. Z.; Whitfield, D. M., Exploring the Mechanism of Neighboring Group Assisted Glycosylation Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (51), 13291-13295.
95. Fineman, M.; Ross, S. D., LINEAR METHOD FOR DETERMINING MONOMER REACTIVITY RATIOS IN COPOLYMERIZATION. *Journal of Polymer Science* **1950**, 5, (2), 259-262.

96. Kelen, T.; Tudos, F., ANALYSIS OF LINEAR METHODS FOR DETERMINING COPOLYMERIZATION REACTIVITY RATIOS .1. NEW IMPROVED LINEAR GRAPHIC METHOD. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry* **1975**, A 9, (1), 1-27.
97. Skeist, I., COPOLYMERIZATION - THE COMPOSITION DISTRIBUTION CURVE. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68, (9), 1781-1784.
98. Ting, S. R. S.; Min, E. H.; Zetterlund, P. B.; Stenzel, M. H., Controlled/Living ab Initio Emulsion Polymerization via a Glucose RAFTstab: Degradable Cross-Linked Glyco-Particles for Concanavalin A/FimH Conjugations to Cluster E. coli Bacteria. *Macromolecules* **2010**, 43, (12), 5211-5221.
99. Yhaya, F.; Lim, J.; Kim, Y.; Liang, M. T.; Gregory, A. M.; Stenzel, M. H., Development of Micellar Novel Drug Carrier Utilizing Temperature-Sensitive Block Copolymers Containing Cyclodextrin Moieties. *Macromolecules* **2011**, 44, (21), 8433-8445.
100. Beginn, U., Gradient copolymers. *Colloid and Polymer Science* **2008**, 286, (13), 1465-1474.
101. Karaky, K.; Clisson, G.; Reiter, G.; Billon, L., Semicrystalline macromolecular design by nitroxide-mediated polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, (7), 715-722.
102. Cherifi, N.; Issoulie, A.; Khoukh, A.; Benaboura, A.; Save, M.; Derail, C.; Billon, L., Synthetic methodology effect on the microstructure and thermal properties of poly(n-butyl acrylate-co-methyl methacrylate) synthesized by nitroxide mediated polymerization. *Polymer Chemistry* **2011**.
103. Beattie, D.; Wong, K. H.; Williams, C.; Poole-Warren, L. A.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H., Honeycomb-structured porous films from polypyrrole-containing block copolymers prepared via RAFT polymerization as a scaffold for cell growth. *Biomacromolecules* **2006**, 7, (4), 1072-1082.
104. Wong, K. H.; Davis, T. P.; Bamer-Kowollik, C.; Stenzel, M. H., Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization. *Polymer* **2007**, 48, (17), 4950-4965.

-CHAPITRE E-

Annexes, protocoles expérimentaux de synthèse et de caractérisation

E-1 Annexes chapitre B.....	209
E-1.1 Réactifs	209
E-1.2 Protocoles expérimentaux	209
E-1.3 Mesure des températures de transition vitreuse par DSC.....	213
E-2 Annexes chapitre C.....	215
E-2.1 Réactifs	215
E-2.2 Protocoles expérimentaux	216
E-2.2.1 Synthèse des copolymères diblocs de PS- <i>b</i> -P4VP	216
E-2.2.2 Synthèse du monomère d'acrylate d'éthoxyéthyle (AEE).....	220
E-2.2.3 Synthèse des copolymères diblocs de PS- <i>b</i> -PAA par ATRP/Cu(0).....	220
E-3 Annexes chapitre D	222
E-3.1 Réactifs	222
E-3.2 Protocoles expérimentaux	223
E-3.2.1 Synthèse du monomère d'acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEA)	223
E-3.2.2 Synthèse de l'agent RAFT.....	224
E-3.2.3 Synthèse des (co)polymères diblocs par RAFT	225
E-3.2.4 Synthèse des copolymères statistiques par RAFT.....	227
E-3.2.5 Synthèse des copolymères à gradients par RAFT	228
E-3.2.6 Détermination des dn/dc	230
E-3.2.7 Déprotection des copolymères à base de PAcGalEA	231
E-4 Matériels & Méthodes	232
E-4.1 Caractérisation des polymères.....	232

E-4.1.1 Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN)	232
E-4.1.2 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	233
E-4.1.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage.....	235
E-4.1.4 Thermogravimétrie.....	236
E-4.2 Elaboration des films nid d'abeille.....	236
E-4.3 Caractérisation des films	237
E-4.3.1 Microscopie optique	237
E-4.3.2 Microscopie à Force Atomique (MFA)	238
E-4.3.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	239
E-4.3.4 Microscopie Electronique à Transmission (MET)	240
E-4.3.5 Diffusion de Neutron aux Petits Angles (DNPA)	240
E-4.3.6 Diffusion de rayon-X aux Petits Angles (DXPA)	242
E-4.4 Etude des propriétés des films/ polymères.....	242
E-4.4.1 Test probe tack	242
E-4.4.2 Mesure des angles de contact.....	243
E-5 Références	244

E-1 Annexes chapitre B

E-1.1 Réactifs

Styrène (S, Aldrich, 99 %), acrylate de *n*-butyle (AnBu, Aldrich, 99 %), acrylate de *tert*-butyle (AtBu, Aldrich, 98 %), acrylate d'*isobornyle* (AiBo, ABCR, 98%), disulfure de carbone (CS₂, Aldrich, 99.9 %), l'amorceur de *N*-(2-méthylpropyl)-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-*O*-(2-carboxylprop-2-yl)hydroxylamine (BlocBuilder®, 99 %) et le *N-tert*-butyl-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl) nitroxide (SG1, 88.4 %) ont été fournis par la société Arkema.

E-1.2 Protocoles expérimentaux

Les blocs de PAnBu, PA*t*Bu ou PAiBo ont été synthétisés en utilisant le BlocBuilder® comme alcoxyamine et du SG1 libre (entre 4 et 7% molaire par rapport à la concentration en alcoxyamine) a été ajouté pour la synthèse des PAnBu, des PA*t*Bu et des PAiBo. Dans chaque cas, le monomère est purifié en utilisant un capteur d'inhibiteur commercial (Inhibitor Remover, Aldrich). Dans une expérience typique, l'acrylate de *n*-butyle (44.6 g pour P1, 0.35 mol) et le BlocBuilder® (0.136 g pour P1, 3.6×10^{-4} mol) sont introduits dans un ballon et le mélange est dégazé par l'azote pendant 30 min à 0°C. Ensuite, le ballon est placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température souhaitée. Des prélèvements sont effectués pendant la polymérisation pour les analyses RMN ¹H et CES THF pour déterminer la conversion finale du monomère considéré, la masse molaire ainsi que la dispersité. Les conversions sont calculées comme suivant :

-PAnBu- la conversion en AnBu est calculée en utilisant l'intégrale des protons vinyliques du monomère ($3H_{\text{monomère}}$, 5.8-6.4 ppm) avec l'intégrale des protons du groupement méthylène du monomère et du polymère ($2H_{\text{monomère}} + 2H_{\text{polymère}}$, 3.9-4.3 ppm) (Figure 1).

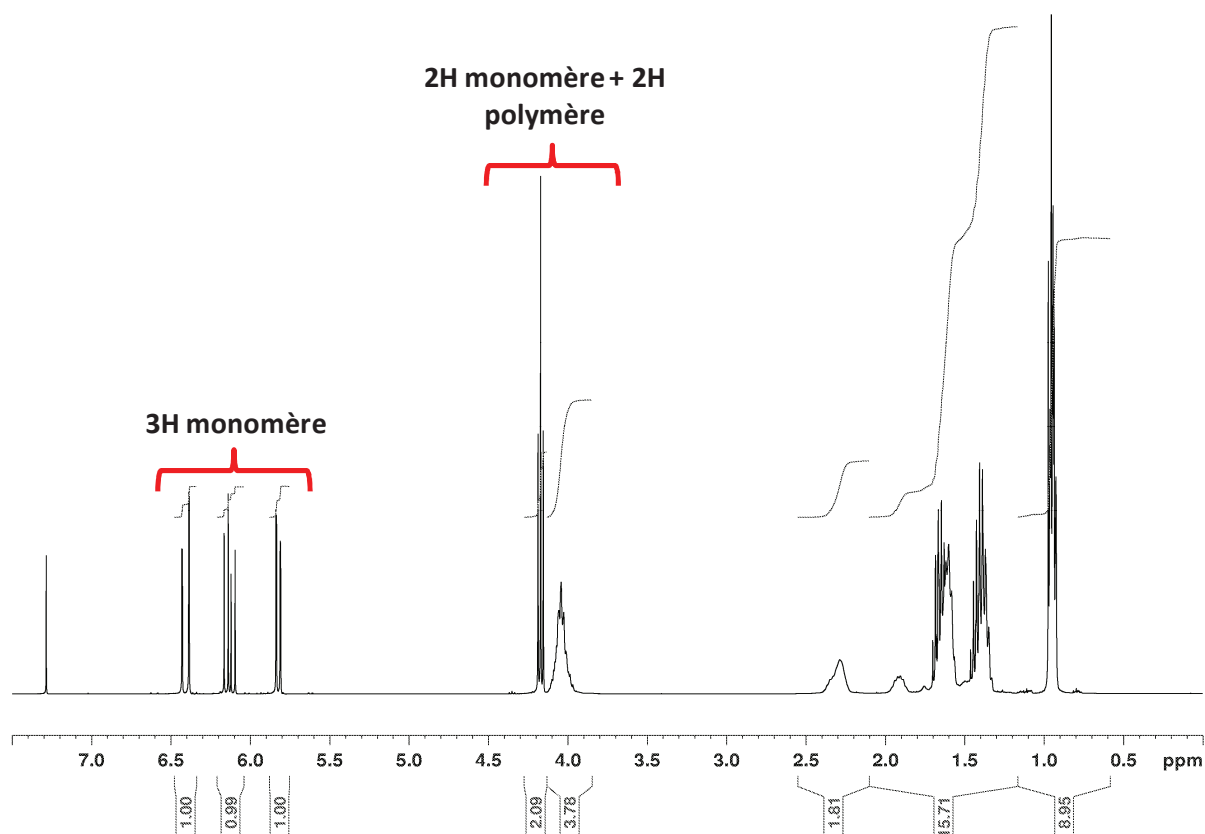


Figure 1- Détermination de la conversion en PAtBu par RMN ^1H dans le CDCl_3 à 400 MHz.

-PAtBu- la conversion en AtBu est calculée en utilisant l'intégrale des protons vinyliques du monomère ($3\text{H}_{\text{monomère}}$, 5.6-6.4 ppm) avec l'intégrale des protons du groupement méthylène du monomère et du polymère ($9\text{H}_{\text{monomère}} + 9\text{H}_{\text{polymère}}$, 1.2-1.7 ppm) (Figure 2).

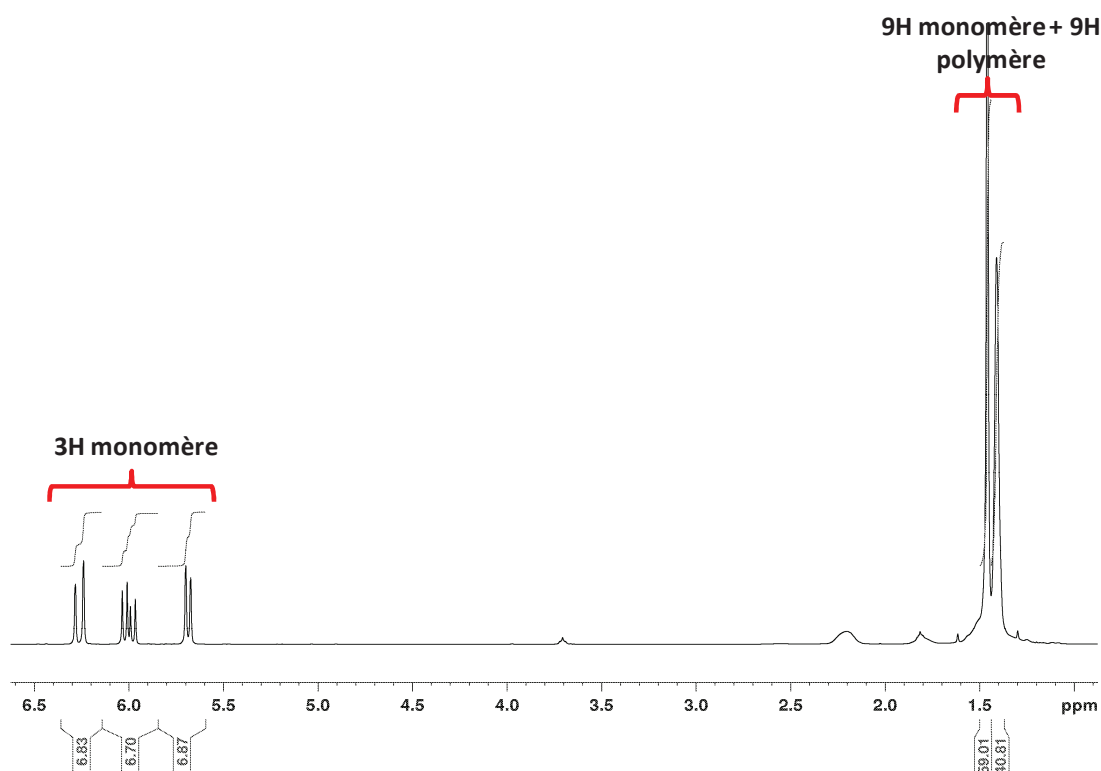


Figure 2- Détermination de la conversion en PAfBu par RMN ^1H dans le CDCl_3 à 400 MHz.

-PAiBoA- la conversion en AiBo est déterminée en utilisant l'intégrale des protons vinyliques du monomère ($3\text{H}_{\text{monomère}}$, 5.7-6.5 ppm) avec l'intégrale du proton porté par le carbone tertiaire du cycle du polymère et du monomère ($1\text{H}_{\text{monomère}} + 1\text{H}_{\text{polymère}}$, 4.5-4.8 ppm) (Figure 3).

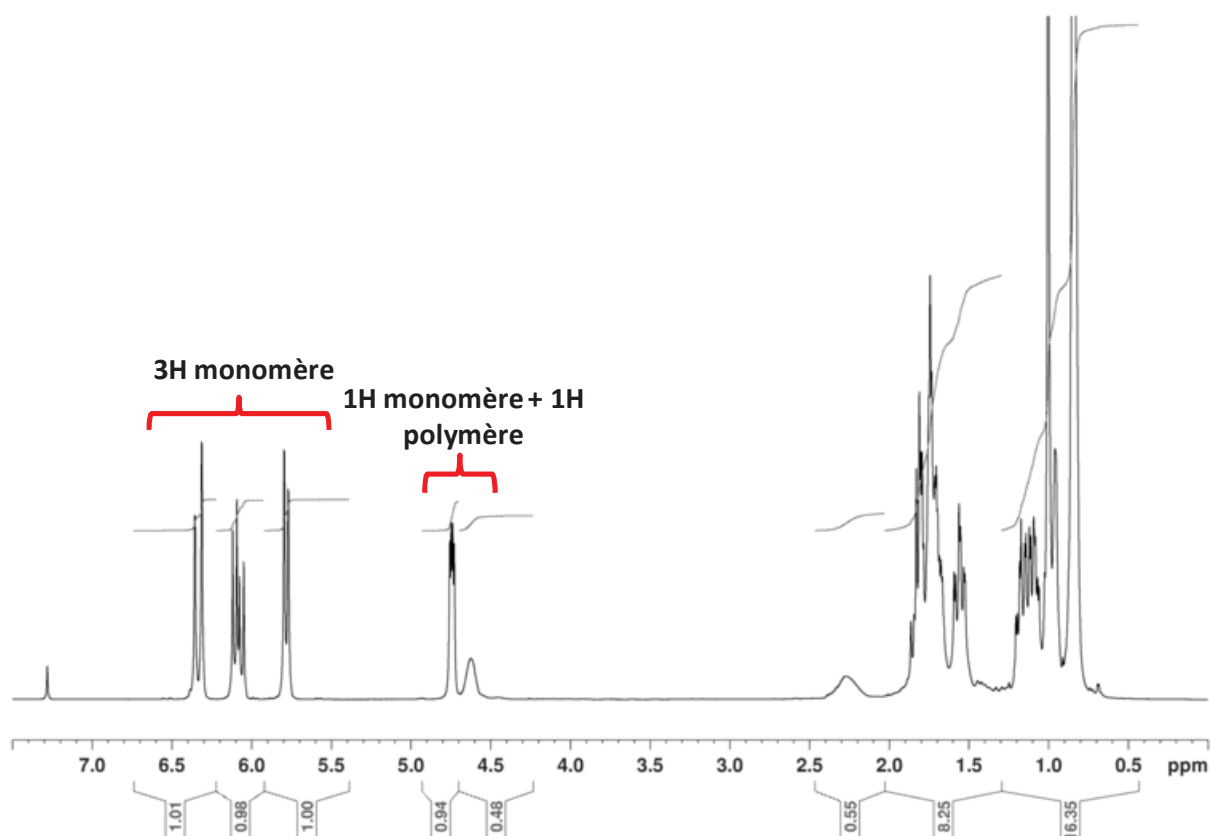


Figure 3- Détermination de la conversion en PAiBo par RMN ^1H dans le CDCl_3 à 400 MHz.

Chaque homopolymère est purifié par précipitation dans un mélange d'éthanol/eau (80/20) ou dans le méthanol à froid puis séché sous vide pendant 24h. Ensuite, l'homopolymère de PA_nBu , de PA_tBu ou de PA_iBo avec une extrémité SG1 sert de macroamorceur pour la polymérisation du styrène. Par exemple pour la synthèse de P2, les quantités requises de PA_nBu (5.0 g, 7.8×10^{-2} mol) et de styrène (8.2 g, 7.8×10^{-2} mol) sont placées dans un ballon équipé d'un septum puis le mélange est dégazé pendant 30 min sous azote à 0°C . Le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température souhaitée. Lors de l'extension de chaîne, des prélèvements sont aussi effectués afin de déterminer la conversion en styrène, les masses molaires ainsi que la dispersité par RMN ^1H et CES. La conversion du styrène est calculée en utilisant l'intégrale des protons vinyliques du monomère ($2\text{H}_{\text{monomère}}$, 5.0-5.7 ppm) avec l'intégration des protons aromatiques du monomère et du polymère ($6\text{H}_{\text{monomère}} + 5\text{H}_{\text{polymère}}$, 6.1-7.3 ppm) (Figure 4).

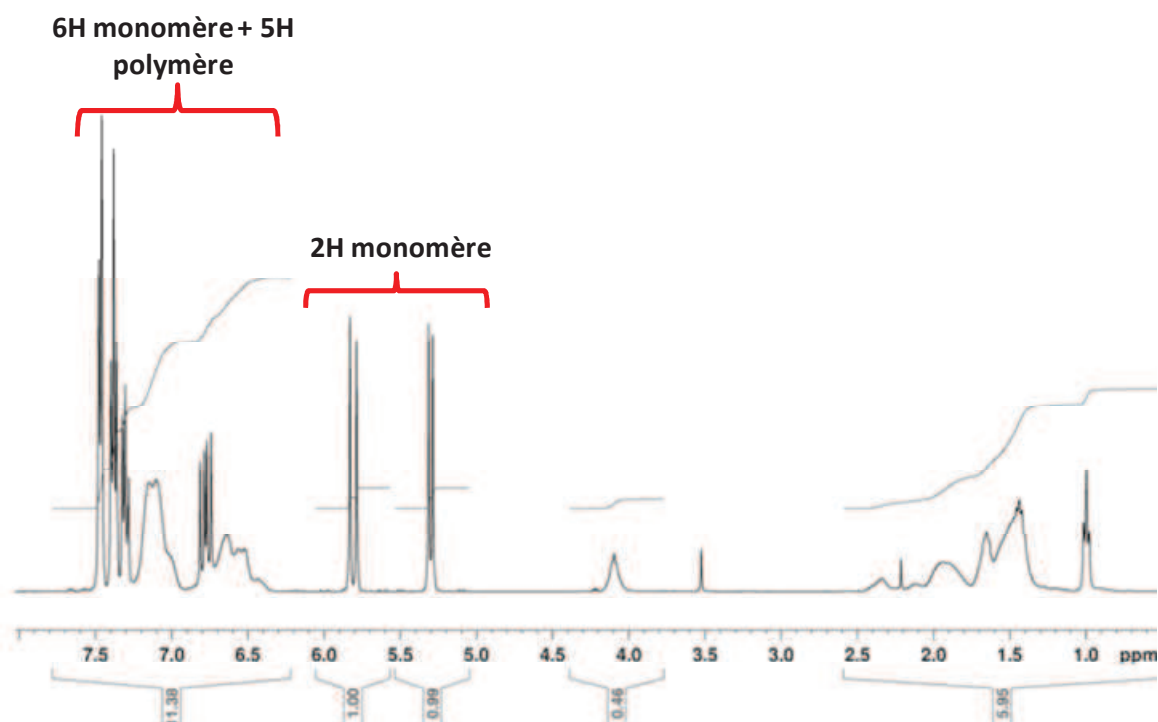


Figure 4- Détermination de la conversion en PS par RMN ^1H dans le CDCl_3 à 400 MHz.

Les copolymères sont ensuite purifiés par précipitation dans le méthanol froid ou un mélange éthanol/eau (80/20), séchés sous vide pendant 24h puis analysés par RMN ^1H afin de déterminer les compositions et par CES pour la détermination des masses molaires et des dispersités.

E-1.3 Mesure des températures de transition vitreuse par DSC

-PAnBu-*b*-PS - Cycles de mesure : (Figure 5)

- Rampe de chauffage jusqu'à 150°C à 10°C/min
- Fin du cycle 1
- Rampe de refroidissement jusqu'à -95°C à 10°C/min
- Isotherme pendant 2 min
- Fin du cycle 2

Rampe de chauffage jusqu'à 150°C à 10°C/ min (la mesure est effectuée sur ce cycle)

Fin de la méthode

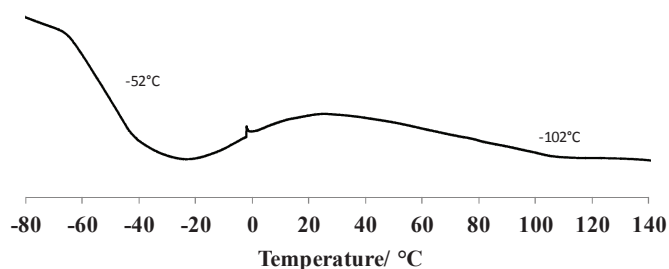


Figure 5- Thermogramme DSC obtenu pour le copolymère de PS-b-PAnBu (P2)

-PA_tBu-*b*-PS - Cycles de mesure : (Figure 6)

Rampe de chauffage jusqu'à 150°C à 10°C/ min

Fin du cycle 1

Rampe de refroidissement jusqu'à 0°C à 10°C/ min

Isotherme pendant 2 min

Fin du cycle 2

Rampe de chauffage jusqu'à 150°C à 10°C/ min (la mesure est effectuée sur ce cycle)

Fin de la méthode

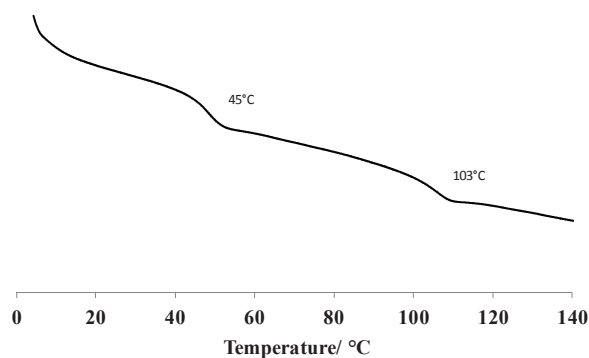


Figure 6- Thermogramme DSC obtenu pour le copolymère de PS-b-PA_tBu (P4)

-PA_iBo-*b*-PS- Rampe de mesure : (Figure 7)

Rampe de chauffage jusqu'à 150°C à 10°C/ min

Fin du cycle 1

Rampe de refroidissement jusqu'à 0°C à 10°C/ min

Isotherme pendant 2 min

Fin du cycle 2

Rampe de chauffage jusqu'à 150°C à 10°C/ min (la mesure est effectuée sur ce cycle)

Fin de la méthode

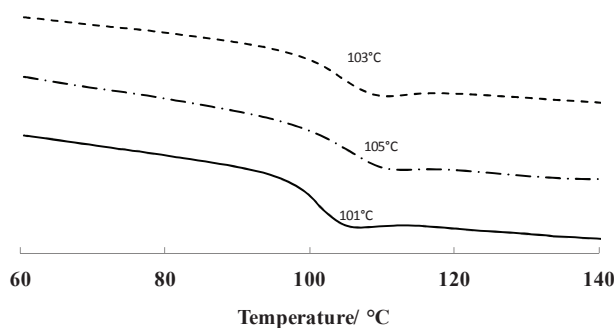


Figure 7- Thermogramme DSC obtenu pour le copolymère de PS-*b*-PAiBo (P6)

E-2 Annexes chapitre C

E-2.1 Réactifs

Première partie (PS-*b*-PEEA)

Acide acrylique (Acros Organics, 99.5 %) purifié par distillation sous vide en présence de phenothiazine comme inhibiteur. Ether de vinyle éthyle (Aldrich, 99 %) distillé, Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (Kisuma Chemicals). Le CuBr (Aldrich, 99%), Cu(0) (Aldrich, 99%), DMF (Aldrich, 99.8%). Le Me₆Tren a été synthétisé par une méthode décrite dans la littérature par Sabrina Paillet (Post-Doc EPCP 2011).¹

Seconde partie (PS-*b*-P4VP)

4-vinylpyridine (ABCR, 96%) distillé sous vide (à 58°C avec une pompe à palette) en présence d'hydroquinone comme inhibiteur, *N,N* diméthylformamide DMF (Aldrich, 99.8%),

l'amorceur de *N*-(2-méthylpropyl)-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-*O*-(2-carboxylprop-2-yl)hydroxylamine (BlocBuilder®, 99 %) et le *N*-*tert*-butyl-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl) nitroxide (SG1, 88.4 %) ont été fournis par la société Arkema

E-2.2 Protocoles expérimentaux

E-2.2.1 Synthèse des copolymères diblocs de PS-*b*-P4VP

Prenons la synthèse du copolymère PS-*b*-P4VP (P3) comme exemple pour illustrer le protocole de synthèse de ces copolymères diblocs par NMP. Dans un premier temps, le styrène (6 g, 0.057 mol) ainsi que le BlocBuilder® (0.138 g, 4.8×10^{-4} mol) sont introduits dans un ballon monocol rodé. Après un dégazage sous flux d'azote pendant 30 min à 0°C, le mélange réactionnel est placé dans un bain préalablement chauffé à 115°C. Après 5h30, la polymérisation est stoppée et un prélèvement du milieu brut est fait afin de déterminer la conversion finale en styrène par RMN ^1H . Pour cela, l'intégrale du signal des protons vinyliques du monomère ($2\text{H}_{\text{monomère}}$, 5.0-5.7 ppm) ainsi que les intégrales des protons aromatiques du monomère et du styrène ($6\text{H}_{\text{monomère}} + 5\text{H}_{\text{polymère}}$, 6.1-7.3 ppm) sont utilisées. Le copolymère purifié (par précipitation dans un mélange éthanol/eau (80/20) froid) sert ensuite de macro-amorceur pour l'extension de chaîne par la 4VP. Ainsi, le PS-SG1 (3 g, 7.5×10^{-5} mol) et le monomère de 4VP fraîchement distillé sous vide (6 g, 0.06 mol) sont directement introduits dans un ballon rodé. Après un dégazage sous un flux d'azote, le mélange est porté à 110°C pendant 6h. A la fin de la polymérisation, un prélèvement de la solution est réalisé afin de déterminer la conversion en 4VP par RMN ^1H . Pour cela, l'intégrale du signal des protons vinyliques du monomère de 4VP ($2\text{H}_{\text{monomère}}$, 5.4-6.1 ppm) associée à l'intégrale des protons aromatiques du polymère de P4VP et du monomère de 4VP ($2\text{H}_{\text{monomère}} + 2\text{H}_{\text{polymère}}$, 8.1-8.6 ppm) sont utilisées (Figure 8).

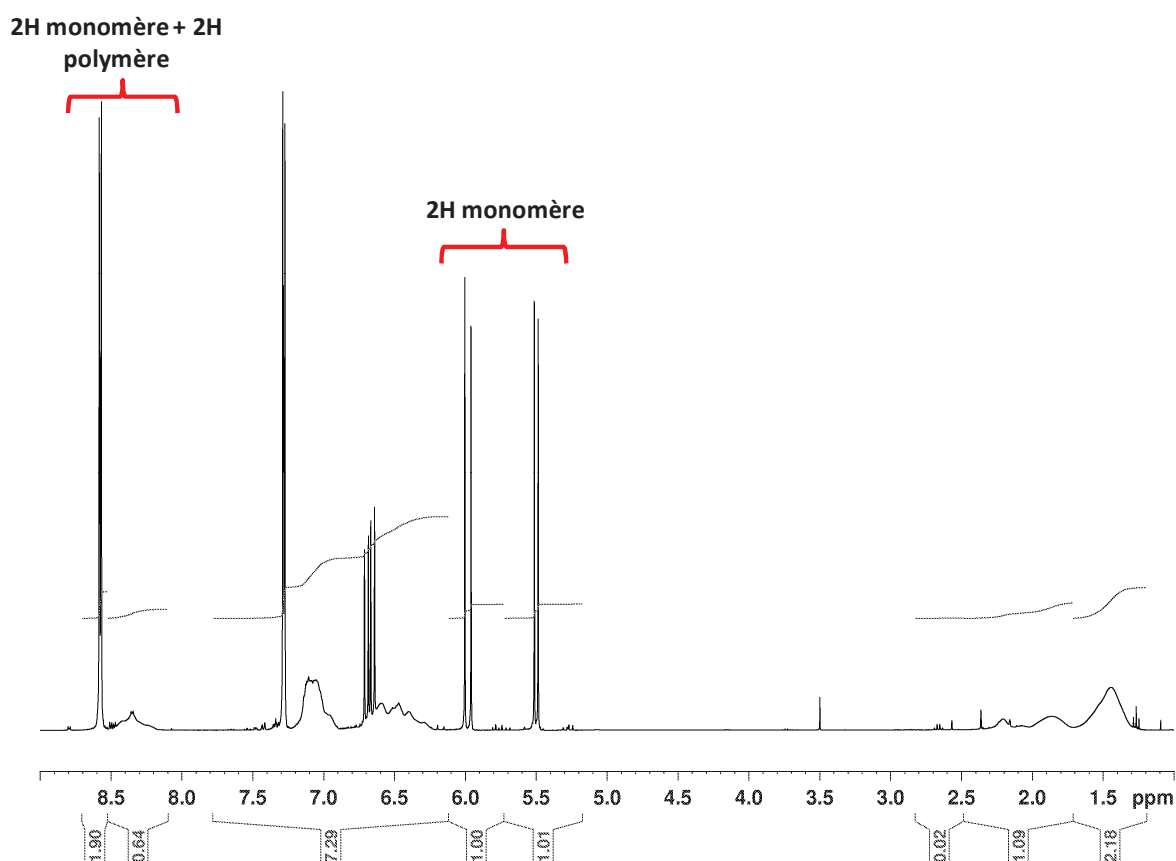


Figure 8- Détermination de la conversion en P4VP par RMN ^1H dans le CDCl_3 à 400 MHz.

NB : Calcul du paramètre de Flory Huggins χ du couple PS/P4VP

Le paramètre de Flory Huggins a été estimé en 1997 par Eisenberg *et al.*² Pour cela, les auteurs ont utilisé trois différentes méthodes : (1) par mesure de la distance inter-micelles par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS pour secondary ion mass spectroscopy), par microscopie électronique à transmission (MET) et par MFA au sein de films présentant une micro séparation de phase ; (2) par mesure de l'angle de contact de goutte d'homopolymère de PS sur une surface de P4VP et enfin (3) par mesure de la largeur de l'interface d'homopolymère de PS et de P4VP par réflectivité de neutrons. Il peut être intéressant à ce stade de développer plus en détail ces méthodes de mesure expérimentale du paramètre χ :

(1) La morphologie de la séparation de phase est gouvernée par la longueur relative de chaque bloc. Par exemple, pour un copolymère diblocs symétrique, une phase lamellaire est

obtenue. Lorsqu'une asymétrie se présente, les lamelles deviennent des cylindres puis des micelles sphériques. La théorie du champ moyen (mean field theory) décrit bien la dépendance de la distance inter micelles par la masse molaire, la longueur des blocs ou encore par le paramètre d'interaction χ . Une relation relie tous ces paramètres.³⁻⁴

$$h_{\text{sphère}} = \frac{1,78 f^{1/3}}{(1 - 0,57 f^{1/3})^{1/3}} a N^{1/2} (XN)^{1/6}$$

Avec h la distance inter micelles, f la fraction molaire de la phase A, a la longueur du segment de monomère, N le degré de polymérisation et χ le paramètre de Flory-Huggins.

Connaissant tous ces paramètres, et par mesure de la distance inter-micelles par SIMS, par MET et par AFM sur des films à l'équilibre thermodynamique, les auteurs ont pu déterminer le paramètre d'interaction χ (cf Tableau 1).

(2) L'angle de contact d'un liquide sur une surface peut être utilisé pour obtenir l'énergie interfaciale entre le liquide et le substrat. La relation de Young permet de relier l'énergie interfaciale $\gamma_{\text{PS/P4VP}}$ et l'angle de contact à l'équilibre θ du PS sur une surface de P4VP par l'intermédiaire des tensions de surfaces respectives γ_i ($i = \text{P4VP}$ et PS)⁵:

$$\gamma_{\text{P4VP}} = \gamma_{\text{PS}} \cos \theta + \gamma_{\text{PS/P4VP}}$$

Si l'énergie de surface du PS est connue de par les données bibliographiques, celle de la P4VP ne l'est pas.⁶ De plus, la mesure de cette valeur fut impossible du fait que les homopolymères de P4VP utilisés étaient trop visqueux. Les auteurs ont alors pris comme valeur celle, connue, de la P2VP, estimant que la tension de surface de la P4VP doit être supérieure ou égale à celle de son isomère structural.⁷ Par mesure de l'angle de contact, la tension interfaciale $\gamma_{\text{PS/P4VP}}$ a donc pu être estimée. A partir de la théorie du champ moyen, Helfand et Tagami ont relié la tension interfaciale et le paramètre d'incompatibilité χ ⁸:

$$\gamma = a \rho k_B T \left(\frac{\chi}{6} \right)^{1/2}$$

Avec $1/\rho$ le volume du monomère, k_B la constante de Boltzman et T la température en K. Il est important de noter qu'une augmentation de l'énergie de surface de la P4VP de 10% entraînerait une augmentation de χ d'un facteur 2.4. En ce sens, la valeur obtenue par cette méthode est à considérer avec une grande prudence.

(3) La réflectivité de neutrons est une méthode performante qui permet d'étudier les phénomènes d'interface du fait de sa sensibilité et sa résolution. Elle est largement utilisée pour la mesure de la distance entre deux phases de polymères immiscibles (a_I). Pour des masses molaires élevées (N élevé) et pour des polymères de même longueur ($N_A = N_B$), cette distance peut être reliée au paramètre χ par ⁸:

$$a_I = \frac{2a}{(6\chi)^{1/2}}$$

Avec a , la longueur d'un segment de monomère.

Par mesure de cette distance en réflectivité de neutrons, il est donc possible d'obtenir le paramètre d'incompatibilité entre les deux phases. Il est important de noter que dans le cas d'un mélange d'homopolymère, les interfaces ne sont pas franches (présence de « vagues »). Cet effet d'interface, moyennisé par la réflectivité de neutrons, affecte la comparaison de la mesure expérimentale avec la théorie du champ moyen (largeur mesurée est plus grande). On parle alors dans ce cas d'une valeur basse limite pour le paramètre χ .

Les valeurs de χ obtenues pour chaque technique sont rassemblées dans le Tableau 1:

Tableau 1- Récapitulatif des valeurs de χ obtenues pour le couple PS/P4VP²

Technique de mesure	Polymère $N_{4VP} : N_S$	Température (K)	χ	Erreur	Relation $\chi = f(T)$
(1)	Copolymère 200 : 200	438	7,5	+3,0 ; -2,0	$\chi = 3285/T$
(1)	Copolymère 200 : 100	453	3,5	+1,5 ; -1,0	$\chi = 1586/T$
(1)	Copolymère 130 : 15	453	1,4	+1,1 ; -0,7	$\chi = 634/T$
(2)	Homopolymères	456	0,4	Limite basse	$\chi = 182/T$
(3)	Homopolymères	433	1,0	Limite basse	$\chi = 433/T$

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 1, le domaine de valeur du paramètre de Flory-Huggins est assez large. Les auteurs attribuent ceci au fait que ce système appartient à un régime de très grande ségrégation et que de ce fait la théorie du champ moyen pour les systèmes fortement ségrégés utilisé ici n'est plus applicable. Compte tenu de cela, nous avons utilisé par la suite la valeur minimale de χ ($\chi = 182/T$) pour le calcul du produit χN à 25°C.

E-2.2.2 Synthèse du monomère d'acrylate d'éthoxyéthyle (AEE)

La procédure pour la synthèse du monomère d'acrylate d'éthoxyéthyle (AEE) est la suivante: Sous atmosphère d'azote, 1.0 mole (68.8 mL) d'acide acrylique est ajouté goutte à goutte à 0°C à un mélange de 1.2 mole (114.9 mL) d'éther vinyle éthyle et 0.02 mol (0.2 g) d'acide phosphorique qui joue le rôle de catalyseur, dans un ballon tricolis équipé d'un réfrigérant à boules. Le mélange est ainsi mis sous agitation à température ambiante pendant 48h. Ensuite, le catalyseur est enlevé sur une colonne de $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Après filtration du mélange, l'excès d'éther vinyle éthyle est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est ensuite distillé sous pression réduite avec la phénouthiazine comme inhibiteur. Le point d'ébullition du monomère d'AEE est de 47°C à 18 mbar. Le rendement est d'environ 90%. Le produit est ensuite analysé par RMN ^1H (Figure 9)

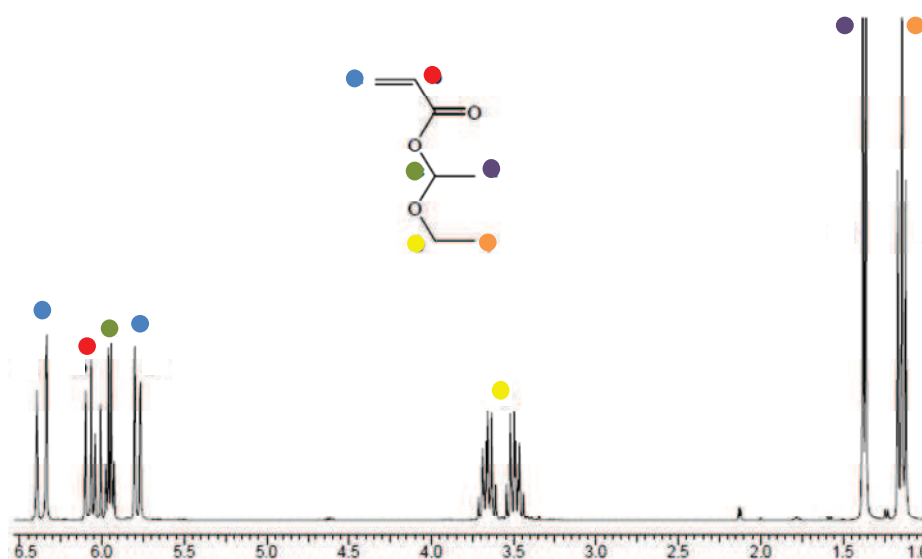


Figure 9- Spectre ^1H RMN dans le CDCl_3 du monomère AEE enregistré à 400 MHz.

^1H RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.07 [3H, t, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$], 1.30 [3H, d, $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)$], 3.40-3.63 [2H, m, $-\text{OCH}_2-$], 5.73 [1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$], 5.90 [1H, q, $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)$], 6.00 [1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}-$], 6.30 [1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$].

E-2.2.3 Synthèse des copolymères diblocs de PS-*b*-PAA par ATRP/Cu(0)

Dans un premier temps, un bloc de polystyrène est synthétisé par ATRP. Pour la synthèse du PS (expt P1, chapitre C), du styrène (24.95 g, 0.24 mol), l'EBrP (0.033 g, 1.8×10^{-4} mol) et le CuBr (0.03 g, 1.8×10^{-4} mol) sont introduits dans un ballon rodé. Le mélange est dégazé pendant 45 min à 0°C sous un flux d'azote. Ensuite, tout en conservant le flux, le ligand PMDETA (0.03 g, 1.8×10^{-4} mol) est introduit par le biais d'une micro-seringue. Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 90°C. A la fin de la polymérisation, un échantillon brut est analysé par RMN ^1H pour déterminer la conversion en styrène. Pour cela, l'intégrale du signal des protons vinyliques du monomère ($2\text{H}_{\text{monomère}}$, 5.0-5.7 ppm) ainsi que les intégrales des protons aromatiques du monomère et du styrène ($6\text{H}_{\text{monomère}} + 5\text{H}_{\text{polymère}}$, 6.1-7.3 ppm) sont utilisées. Le polymère est purifié par précipitation dans le méthanol froid, séché sous vide pendant 24h puis caractérisé par CES. Ce polymère P1 a servi de macroamorceur pour la synthèse du copolymère diblocs P3. Pour cela, le PS (P1, 1.5 g, 2.8×10^{-5} mol), le monomère d'AEE (2.3 g, 0.022 mol) et le DMF (2.43 g) sont introduits dans un ballon rodé puis dégazé sous un flux d'azote. Dans un second ballon, qui servira de milieu réactionnel, du Cu(0) (3.0×10^{-3} g, 4.9×10^{-5} mol) est également dégazé. Le mélange contenant le monomère et le macroamorceur est ensuite transféré dans le ballon réactionnel par le biais d'une canule. Puis, le ligand Me₆Tren (9.3×10^{-3} g, 4.0×10^{-5} mol) est ajouté au moyen d'une micro-seringue. Le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température désirée. A la fin de la réaction, un prélèvement est effectué pour déterminer la conversion en AEE. Pour cela, l'intégrale du signal des protons vinyliques du monomère ($2\text{H}_{\text{monomère}}$, 6.05-6.15 ppm) ainsi que les intégrales des protons du monomère et du polymère du squelette ($2\text{H}_{\text{monomère}} + 2\text{H}_{\text{polymère}}$, 3.4-3.9 ppm) sont utilisées (Figure 10). Le copolymère diblocs est purifié par précipitation dans le méthanol froid puis séché sous vide pendant 24h.

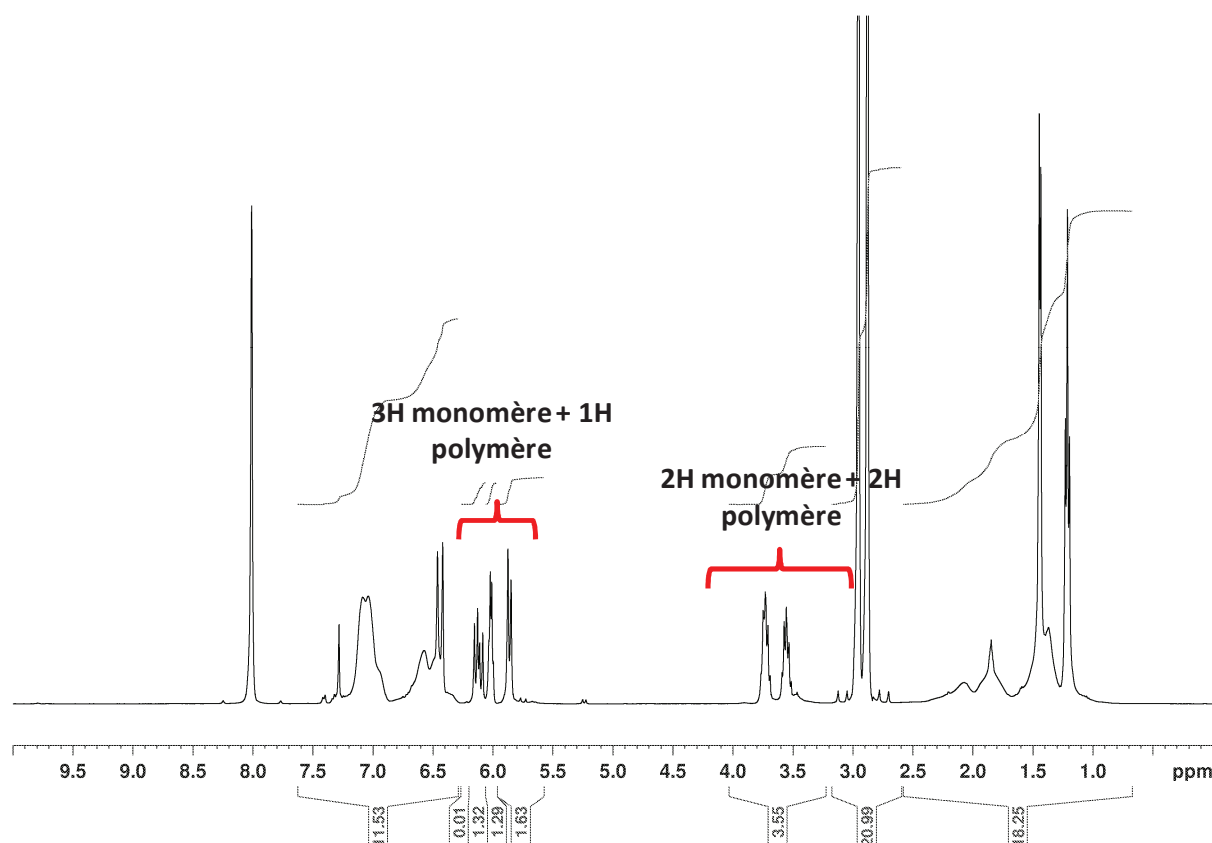


Figure 10- Détermination de la conversion en PAEE en présence du PS comme macro-amorceur par RMN ^1H dans le CDCl_3 à 400MHz

E-3 Annexes chapitre D

E-3.1 Réactifs

Le pentaacétate de β -D-Galactose (98%), l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA, 98%), le trifluorure de bore diéthyle étherate (99%), le dichlorométhane (CH_2Cl_2 , 99.5%), l'acétate d'éthyle (ACS reagent, $\geq 99.5\%$) et le cyclohexane (ACS reagent, $\geq 99\%$) utilisés pour la chromatographie flash proviennent du fournisseur Aldrich et ont tous été utilisés directement. Le styrène (S, Aldrich, 99%) a été purifié avec un capteur d'inhibiteur acheté chez Aldrich (Inhibitor Remover). Le 1-Dodecanethiol ($\geq 98\%$), l'hydroxyde de potassium (97.0%), le disulfure de carbone (ACS reagent, $\geq 99.9\%$), l'acétate d' α -bromophenyle méthyle (97%), 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) ($\geq 98\%$), la *N,N*-diméthylacétamide (DMAc, HPLC grade) proviennent également d'Aldrich et directement utilisés. Le méthoxyde de sodium dans le méthanol (MeONa 0.5 M in MeOH, Aldrich) a été utilisé sans aucune purification préalable.

E-3.2 Protocoles expérimentaux

E-3.2.1 Synthèse du monomère d'acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl- β -D-galactosyloxy)éthyle (AcGalEA)

La procédure pour la synthèse du monomère d'acrylate de 2-(2', 3', 4', 6'-Tetra-O-acetyl- β -D-galactosyloxy)éthyle est la suivante : Sous un flux d'azote, le pentaacétate de β -D-Galactose (10.0 g, 2.60×10^{-2} mol) et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (6.0 mL, 0.052 mol) sont introduit dans un ballon monocol de 250 mL contenant du tamis moléculaire de 3Å préalablement séché. Du dichloromethane (100 mL), préalablement séché sur tamis moléculaire pendant 24h est ensuite ajouté au mélange. Ce dernier est ensuite purge avec de l'azote pendant 30 min. Le trifluorure de bore (16.0 mL, 0.129 mol) est par la suite ajouté gentiment pendant 30 min tout en maintenant le flux d'azote dans le ballon. Le milieu réactionnel est ainsi laissé sous agitation à température ambiante pendant 48h. Le mélange final est ensuite filtré pour enlever le tamis moléculaire et lave trois fois par extraction liquide/liquide avec de l'eau salé. La phase organique résultante est évaporée sous pression réduite et le produit obtenu (liquide visqueux jaunâtre) est purifié par chromatographie flash en utilisant un mélange de cyclohexane/acétate d'éthyle (3/2) comme phase mobile. Le solvant de purification est ensuite enlevé sous pression réduite et le produit final analysé par spectrométrie de masse et RMN ^1H .

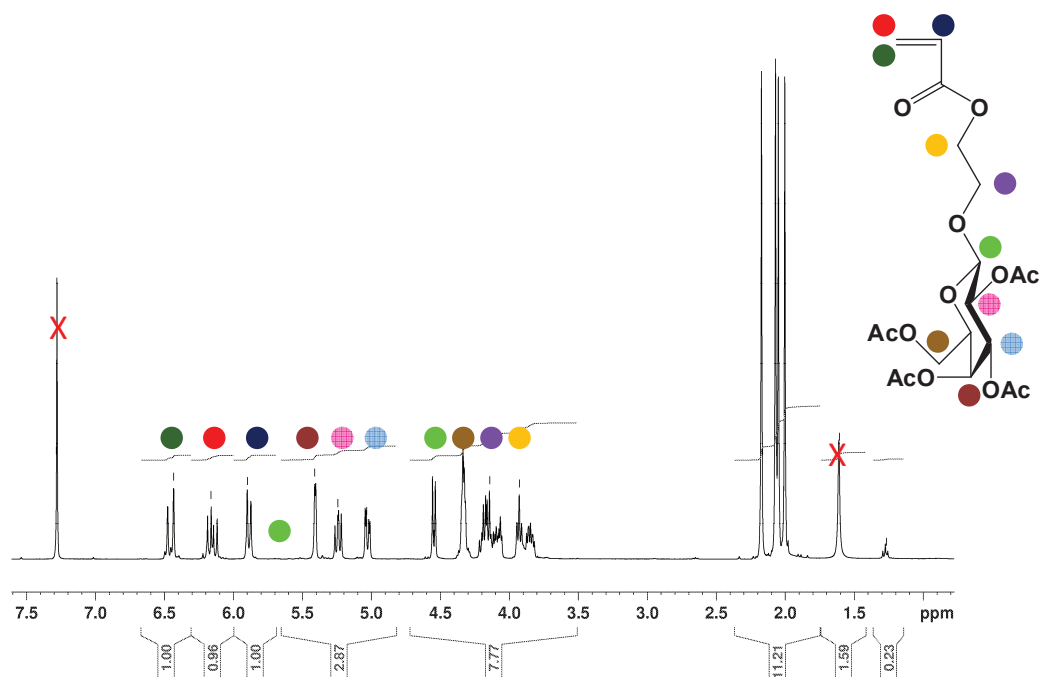


Figure 11- Spectre ^1H RMN dans le CDCl_3 du monomère AcGalEA enregistré à 400 MHz

^1H RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.98, 2.02, 2.05, 2.15 [s, 12H, 4 CH_3], 4.53 [d, anomérique 1H], 5.0, 5.2 [dd, 2H, CH cycle], 5.4 [d, 1H, CH cycle], 5.8 [m, 1H, vinylique H], 6.1 [m, 1H, vinylique H], 6.4 [m, 1H, vinylique H].

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 20.56, 20.64 [s, 12C, 4 CH_3], 61.27 [s, 1C, $\text{CH}_2\text{-C(O)=O}$], 63.27 [s, 1C, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)=O}$], 66.98, 68.61, 70.84 [s, 3C, cycle CH], 67.41 [s, 1C, $\text{CH-CH}_2\text{-OCH}_3$], 101.29 [s, 1C, $\text{O-((CH}_2)_2\text{)-O-CH}$], 128.08 [s, 1C, $\text{CH}_2=\text{CH}$], 130.27 [s, 2C, $\text{CH}_2=\text{CH}$], 166.12 [s, 1C, C(O)=O].

E-3.2.2 Synthèse de l'agent RAFT

L'agent RAFT de *S*-Methoxycarbonylphenyleméthyle Dodecyletrithiocarbonate a été synthétisé en utilisant une procédure déjà décrite dans la littérature mais avec quelques légères modifications. ⁹

Tout d'abord, le 1-dodecanethiol (6.41g, $3.17 \times 10^{-2}\text{mol}$) est mis en suspension dans de l'eau distillée (43 mL) puis refroidi dans un bain de glace. Ensuite, l'hydroxyde de potassium (1.82g, $3.25 \times 10^{-2}\text{mol}$) est ajouté avant que 6.5 mL de disulfure de carbone CS_2 soit ajouté gentiment au mélange. Une émulsion jaune se forme. L'acétate de *R*-bromophényle méthyle (5.0 g, $2.19 \times 10^{-2}\text{mol}$) est ensuite ajouté, un réfrigérant à boule est monté puis le mélange est porté à 80°C pendant 12h. Après refroidissement, une extraction liquide/liquide est réalisée avec le dichlorométhane (3×20 mL). La phase organique jaune est ainsi récupérée et concentrée à l'évaporateur rotatif. Une huile jaunâtre est obtenue et est ensuite purifiée par chromatographie sur colonne en utilisant le toluène comme phase mobile (R_f produit = 0.8). Enfin, une analyse du produit pur final est réalisée par RMN ^1H pour vérifier la structure de l'agent RAFT (Figure 12).

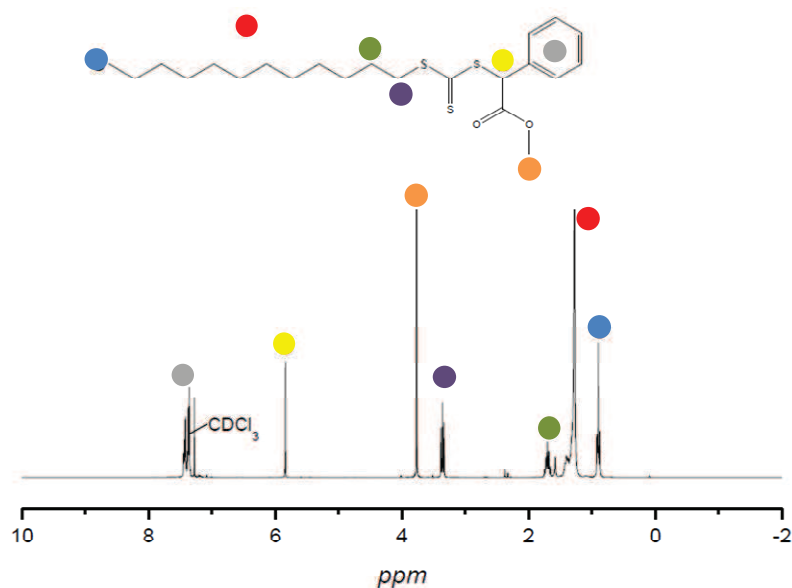


Figure 12- Spectre RMN ^1H de l'agent RAFT de S-Methoxycarbonylphenyleméthyle Dodecyletrithiocarbonate (MCPDT) enregistré à 300 MHz dans le CDCl_3 .

^1H RMN (CDCl_3 , δ , ppm à 300 MHz): 0.81 [t, 3H, CH_3], 1.19 [s, 18H, $\text{CH}_3\text{-C}_9\text{H}_{18}\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S}$], 1.61 [m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$], 3.26 [t, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$], 3.68 [s, 3H, O-CH_3], 5.75 [s, 1H, S-CH(Ph)-C(O)=O], 7.27 [m, 5H, aromatique].

E-3.2.3 Synthèse des (co)polymères diblocs par RAFT

- Synthèse des homopolymères de PAcGalEA (expt 1 à 3 Tableau 2 Chapitre D) - Le protocole de synthèse de ces homopolymères est le même pour les trois expériences. Prenons l'exemple de l'expérience 3 (Tableau 2 Chapitre D). Le monomère d'AcGalEA (4.5×10^{-1} g, 1.0×10^{-3} mol) et l'agent RAFT MCPDT (4.3×10^{-3} g, 1.0×10^{-5} mol) sont introduits dans un ballon rodé de 5mL. L'AIBN, fraîchement recristallisé, est introduit en préparant dans un premier temps une solution de ce dernier dans le solvant de la polymérisation à savoir la DMAc (7.1×10^{-3} g dans 1 mL). Ensuite la quantité souhaitée est introduite dans le milieu réactionnel (91 μL). Le solvant, la DMAc, est ensuite ajouté (9 mL) pour solubiliser le tout. La solution est alors dégazée par l'azote pendant 45 min puis introduite dans un bain d'huile préalablement chauffé à 60°C . Des prélèvements sont faits tout au long de la polymérisation pour le suivi cinétique. A la fin de la polymérisation, une partie du mélange réactionnel brut est prélevé pour déterminer la conversion finale par RMN et les masses molaires par CES. La conversion en AcGalEA est déterminée à partir de l'intégrale du signal des protons vinylique ($3\text{H}_{\text{monomère}}$, 5.7- 6.55 ppm) du monomère et de l'intégrale du signal du CH anomérique du

monomère et du polymère ($1H_{\text{monomère}} + 1H_{\text{polymère}}$, 4.45-4.75 ppm) (Figure 13). Le polymère est ensuite purifié par précipitation dans l'éther diéthylique puis séché pendant 24h sous vide.

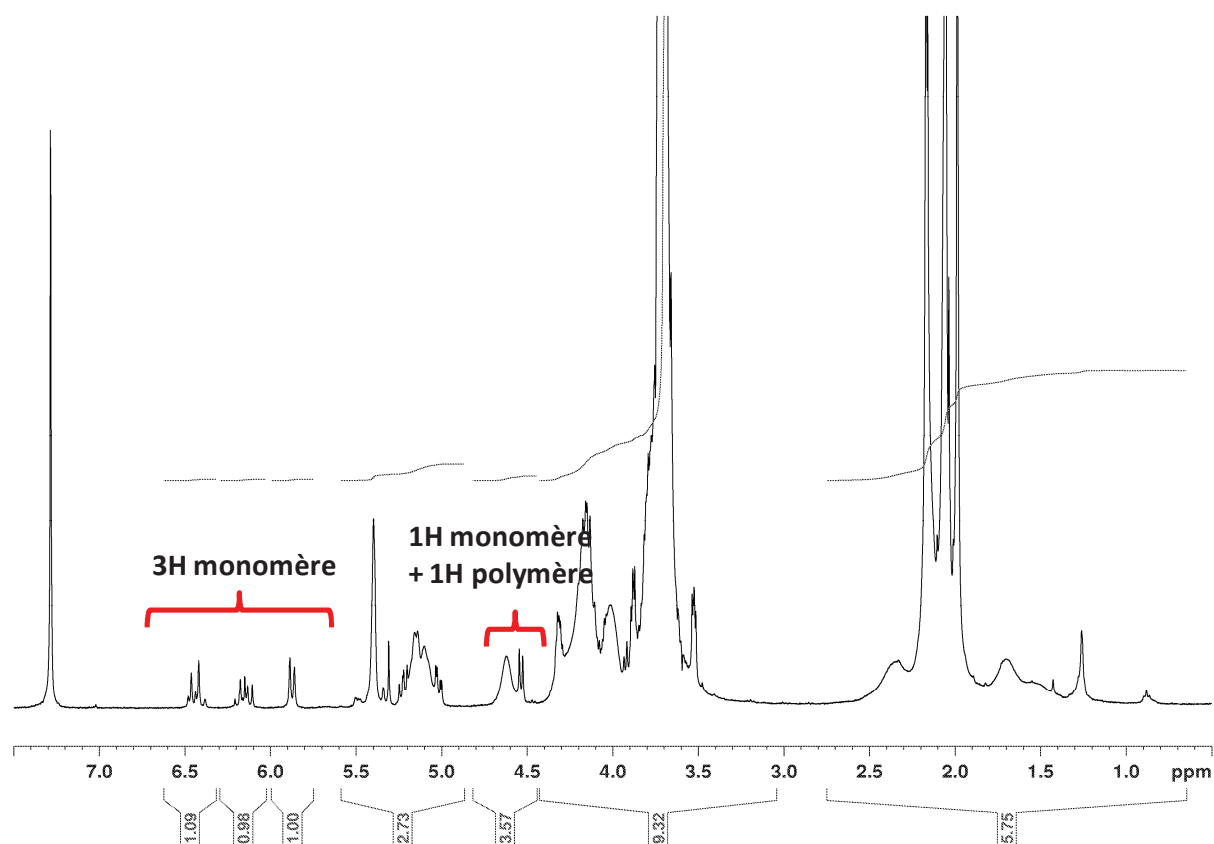


Figure 13- Détermination de la conversion en PAcGalEA par RMN 1H dans le $CDCl_3$ à 400 MHz.

- Extension de chaîne du macro-amorceur de PAcGalEA avec le styrène (expt 4 Tableau 2 Chapitre D) - Le macro-amorceur de PAcGalEA (de l'expt 3, Tableau 2, 6.9×10^{-2} g, 4.75×10^{-6} mol, M_n (CES, PS calibration) = 14520 g.mol⁻¹, M_w/M_n = 1.17) et le styrène (1.75×10^{-1} g, 1.7×10^{-3} mol) sont introduit dans un ballon rodé de 5 mL. De l'AIBN (2.6×10^{-3} g) est tout d'abord solubiliser dans 1 mL de DMAc. De cette dernière solution est prélevée la quantité souhaitée (85.7 μ L) qui est ensuite ajoutée au mélange réactionnel. Le mélange est ainsi dégazé pendant 45 min puis placé dans un bain d'huile préchauffé à 60°C. Des prélèvements sont effectués pendant et à la fin de la polymérisation afin de déterminer la conversion en styrène. Pour cela, l'intégrale du signal des protons vinyliques du monomère ($2H_{\text{monomère}}$, 5.0-5.7 ppm) ainsi que les intégrales des protons aromatiques du monomère et du styrène ($6H_{\text{monomère}} + 5H_{\text{polymère}}$, 6.1-7.3 ppm) sont utilisés. Le copolymère final est ensuite purifié par précipitation dans l'éther diéthylique puis séché sous vide.

- Synthèse de l'homopolymère de PS (expt 5 Tableau 2 Chapitre D) - Le styrène (1.2 g, 1.2×10^{-2} mol) et l'agent RAFT MCPDT (2.9×10^{-2} g, 6.5×10^{-5} mol) sont introduits dans un ballon rodé de 5 mL. La quantité nécessaire d'AIBN (0.09 g) est prélevée d'une solution AIBN/DMAc préalablement préparée (1.32×10^{-2} g d'AIBN dans 9.60×10^{-1} g de DMAc). Après un dégazage sous un flux d'azote, le milieu réactionnel est placé dans un bain d'huile chauffé à 90°C. Des prélèvements sont effectués pendant et à la fin de la polymérisation afin de déterminer la conversion en styrène. Pour cela, l'intégrale du signal des protons vinyliques du monomère ($2H_{\text{monomère}}$, 5.0-5.7 ppm) ainsi que les intégrales des protons aromatiques du monomère et du styrène ($6H_{\text{monomère}} + 5H_{\text{polymère}}$, 6.1-7.3 ppm) sont utilisées. Le copolymère final est ensuite purifié par précipitation dans le méthanol froid puis séché sous vide pendant 48h.

- Extension de chaîne du macro-amorceur de PS avec l'AcGalEA (expt 6 Tableau 2 Chapitre D) - Le macro-amorceur de PS (8×10^{-2} g, 8×10^{-6} mol, M_n (SEC, PS calibration) = 7560 g/mol, $M_w/M_n = 1.23$) et le monomère d'AcGalEA (0.18 g, 4×10^{-4} mol) sont introduits dans un ballon rodé de 5 mL. De l'AIBN (1.58×10^{-2} g) est tout d'abord solubiliser dans 2 g de DMAc. De cette dernière solution est prélevée la quantité souhaitée (0.02 g) qui est ensuite ajoutée au mélange réactionnel avec 0.62 g de DMAc supplémentaire pour atteindre la concentration visée. Le mélange est ainsi dégazé pendant 45 min puis placé dans un bain d'huile préchauffé à 90°C pendant 200 min. Des prélèvements sont faits tout au long de la polymérisation pour le suivi cinétique. A la fin de la polymérisation, une partie du mélange réactionnel brut est prélevé pour déterminer la conversion finale par RMN et les masses molaires par CES. La conversion en AcGalEA est déterminée à partir de l'intégrale du signal des protons vinylique à 6.15 ppm du monomère et de l'intégrale du signal des CH du cycle du monomère et du polymère ($3H_{\text{monomère}} + 3H_{\text{polymère}} + 1H_{\text{styrène}}$, 5.7-7.6 ppm). Le polymère est ensuite purifié par précipitation dans l'éther diéthylique puis séché pendant 24h sous vide.

E-3.2.4 Synthèse des copolymères statistiques par RAFT

Dans une expérience typique, l'AcGalEA (1.0 g, 2.3×10^{-3} mol), le styrène (0.94 g, 9.0×10^{-3} mol) et l'agent RAFT de MCPDT (2.2×10^{-2} g, 5.2×10^{-5} mol) sont introduits dans un ballon rodé de 5 mL. Une solution d'AIBN (1.7×10^{-2} g) dans le DMAc (1.98 g) est préparée dans un premier temps puis la quantité appropriée est introduite dans le milieu réactionnel (0.23 g). Pour suivre la cinétique de polymérisation, plusieurs prélèvements sont faits. La RMN ^1H est

utilisée pour déterminer les conversions de chacun des monomères et la CES THF pour déterminer les masses molaires ainsi que les dispersités. La conversion en AcGalEA ainsi que les compositions instantanées sont déterminées à partir de l'intégrale du signal des protons vinylique à 6.15 ppm du monomère et de l'intégrale du signal des CH du cycle du monomère et du polymère ($3H_{\text{monomère}} + 3H_{\text{polymère}} + 1H_{\text{styrène}}$, 5.7-7.6 ppm) alors que la conversion en styrène est calculée à partir de l'intégrale d'un proton vinylique à 5.75 ppm et les intégrales des protons aromatiques du monomère et du styrène ($6H_{\text{styrène}} + 5H_{\text{polystyrène}} + 1H_{\text{monomère}}$, 6.25-7.30 ppm) sont utilisées (Figure 14). Le polymère est purifié par précipitation dans le méthanol froid puis il est séché sous vide pendant 24h.

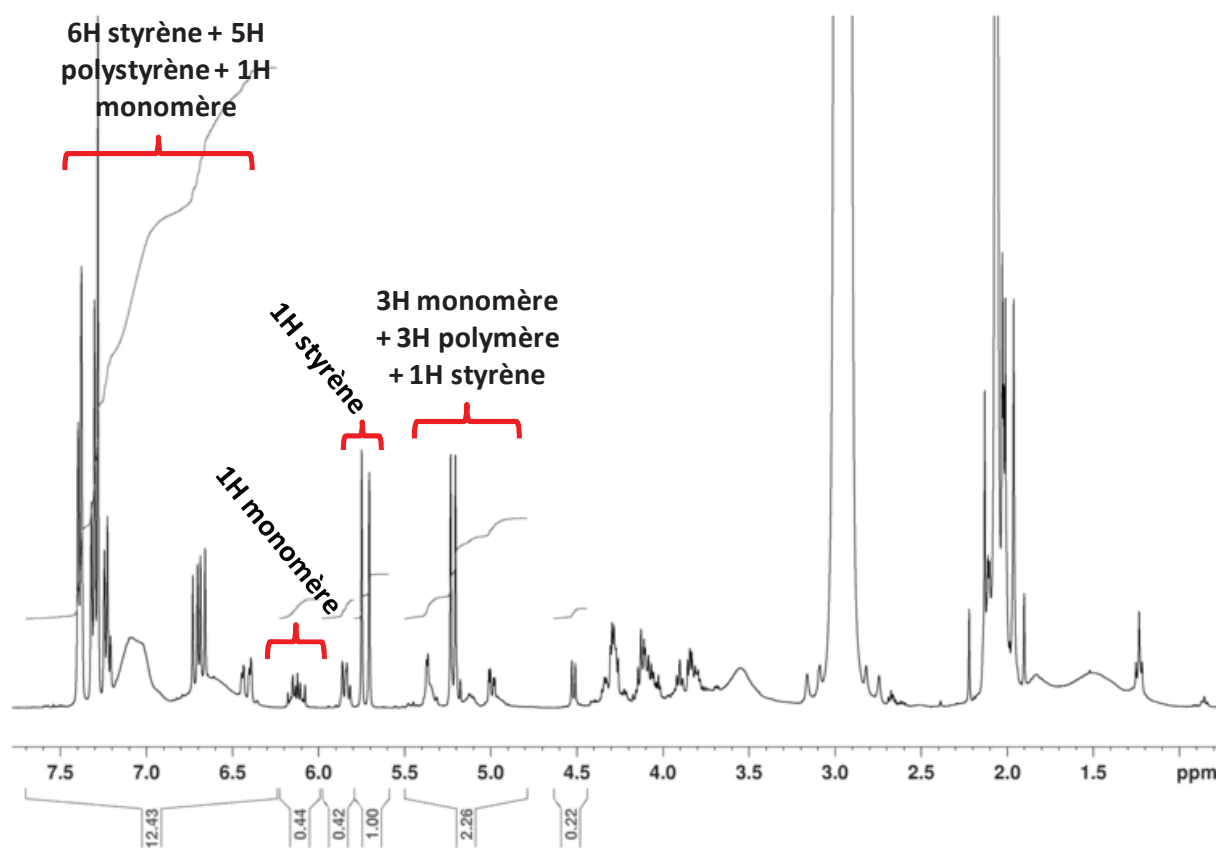


Figure 14- Détermination de la conversion en PAcGalEA et en PS par RMN 1H dans le CDCl₃ à 400 MHz.

E-3.2.5 Synthèse des copolymères à gradients par RAFT

Comme nous l'avons dans le chapitre D, deux méthodes de synthèse de copolymère gradient ont été utilisées : semi batch ou batch.

- **Synthèse semi-batch du copolymère de PS-*b*-P(AcGalEA-grad-S)** - Dans un premier temps, le styrène (1.04 g, 1×10^{-2} mol) et l'agent RAFT de MCPDT (2.3×10^{-2} g, 5.3×10^{-5} mol)

sont introduits dans un ballon rodé de 10 mL. Une solution d'AIBN (1.3×10^{-2} g) dans la DMAc (0.96 g) est préparée puis la quantité nécessaire à la réaction est introduite dans le milieu. Après un dégazage de 45 min, le ballon est plongé dans un bain d'huile chauffé à 90°C. Des prélèvements sont effectués pendant la polymérisation pour le suivi cinétique (conversion du styrène) de cette première partie de la polymérisation. Pendant cette polymérisation du styrène, une solution du monomère d'AcGalEA (1.0 g, 2.3×10^{-3} mol) dans la DMAc (2.1 g) est dégazé puis prélevée avec une seringue (HAMILTON, 5 mL). Au temps souhaité, la solution d'AcGalEA/DMAc est progressivement ajoutée (0.5 mL/h) au milieu réactionnel initial par l'intermédiaire d'une pompe (KDS 100 Scientific, Figure 15). Au bout de 4h30, l'ajout de la solution est fini, la réaction est poursuivie pendant 1h de plus. Pendant et après l'ajout, des échantillons bruts sont prélevés pour déterminer les conversions pour chacun des monomères ainsi que la composition du copolymère formé par RMN ^1H dans le CDCl_3 . La conversion en AcGalEA est déterminée à partir de l'intégrale du signal des protons vinylique à 6.15 ppm du monomère et de l'intégrale du signal des CH du cycle du monomère et du polymère ($3\text{H}_{\text{monomère}} + 3\text{H}_{\text{polymère}} + 1\text{H}_{\text{styrène}}$, 5.7-7.6 ppm) alors que la conversion en styrène est calculée à partir de l'intégrale d'un proton vinylique à 5.75 ppm et les intégrales des protons aromatiques du monomère et du styrène ($6\text{H}_{\text{styrène}} + 5\text{H}_{\text{polystyrène}} + 1\text{H}_{\text{monomère}}$, 6.25-7.30 ppm) sont utilisées

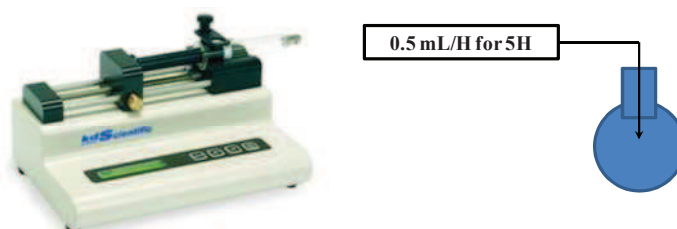


Figure 15- Pompe KDS Scientific 100 pour la synthèse semi batch

Le copolymère final est purifié par précipitation dans l'éther diéthylique puis séché sous vide pendant 24h.

- Synthèse batch du copolymère de P(AcGalEA-*grad*-S) - Le styrène (0.094 g, 9.0×10^{-4} mol), l'AcGalEA (1.513 g, 3.3×10^{-3} mol), l'agent RAFT de MCPDT (0.011 g, 2.6×10^{-5} mol) ainsi que l'AIBN (4.5×10^{-4} g, 2.7×10^{-6} mol) sont introduits dans un ballon rodé. Le DMAc (1.943 g, 2.2×10^{-2} mol) est ensuite ajouté puis le mélange est placé sous un flux d'azote pour un dégazage pendant 30 min à 0°C dans un bain de glace. A la fin de ce dernier, le ballon est placé dans un bain d'huile préchauffé à 90°C. Plusieurs prélèvements sont effectués pendant

la polymérisation pour déterminer les conversions de chacun des monomères en RMN ^1H ainsi que les masses molaires et les dispersités par CES dans le THF. La conversion en AcGalEA ainsi que la composition instantanée sont déterminées à partir de l'intégrale du signal des protons vinylique à 6.15 ppm du monomère et de l'intégrale du signal des CH du cycle du monomère et du polymère ($3\text{H}_{\text{monomère}} + 3\text{H}_{\text{polymère}} + 1\text{H}_{\text{styrène}}$, 5.7-7.6 ppm) alors que la conversion en styrène est calculée à partir de l'intégrale d'un proton vinylique à 5.75 ppm et les intégrales des protons aromatiques du monomère et du styrène ($6\text{H}_{\text{styrène}} + 5\text{H}_{\text{polystyrène}} + 1\text{H}_{\text{monomère}}$, 6.25-7.30 ppm) sont utilisés

E-3.2.6 Détermination des dn/dc

- **homopolymère de PAcGalEA**- L'incrément d'indice de réfraction d'un polymère peut être, déterminé via la relation suivante :

$$A = K \times \left(\frac{dn}{dc} \right) \times m_{inj}$$

Ainsi par l'injection de plusieurs solutions de concentrations différentes (Tableau 2), et l'intégration des pics résultant, il est possible d'obtenir pour chaque solution la masse injectée (m_{inj}) ainsi que l'aire du pic (A). La constante du détecteur (réfractomètre différentiel, RI) permet alors de déterminer le dn/dc par l'intermédiaire de la pente de la droite $A = f(m_{inj})$ (Figure 16).

Tableau 2- Caractéristiques des solutions de PAcGalEA préparées pour la détermination du dn/dc

m polymère (g)	V THF (mL)	[C] (g/L)	Aire OmniSEC (mV.mL)	masse inj (g)
0.0085	4.015	2.12	13.75	0.00021
0.0119	4.015	2.96	18.99	0.00029
0.0164	4.015	4.09	26.08	0.00040
0.0201	4.015	4.98	31.25	0.00049
0.0246	4.015	6.13	37.99	0.00061
K (RI) = 849 411 mV				

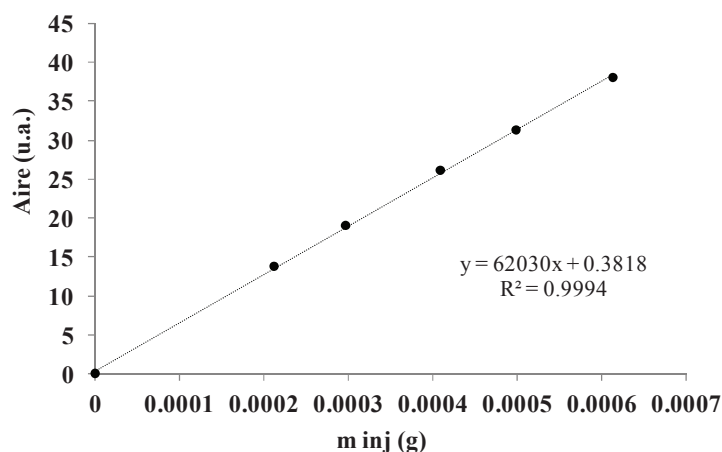


Figure 16- Tracé de l'aire des pics en fonction de la masse injectée pour des solutions à différentes concentrations de PAcGalEA (expt 3, Tableau 3 chapitre D)

- **Copolymères** – Pour les copolymères à base d'AcGalEA et de S, les incréments d'indice de réfraction ont été estimés à partir de la relation suivante :

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{copo} = w_{PAcGalEA} \times \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PAcGalEA} + w_{PS} \times \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PS}$$

avec,

$w_{PAcGalEA}$, la fraction massique de PAcGalEA dans le copolymère

w_{PS} , la fraction de PS dans le copolymère

$(dn/dc)_{PAcGalEA}$, l'incrément d'indice de réfraction du PAcGalEA = 0.073

$(dn/dc)_{PS}$, l'incrément d'indice de réfraction du PS = 0.190

Ainsi, par simple détermination de la fraction massique par RMN 1H de chaque phase, il est possible de connaître la valeur de l'incrément d'indice de réfraction.

E-3.2.7 Déprotection des copolymères à base de PAcGalEA

A partir d'une solution commerciale de méthoxyde de sodium NaOMe dans le méthanol (0.5 mol/L), une solution plus concentrée (1 mol/L) est préparée par concentration de la solution

mère par l'évaporateur rotatif. Le polymère à déprotégé (3×10^{-6} mol) est dissous dans une solution de CHCl_3 : CH_3OH (1 : 1, 8 mL), puis cette solution est dégazée sous flux d'azote pendant 30 min à température ambiante. Ensuite, 1 mL de la solution de NaOMe fraîchement préparée est introduit dans le mélange. Après 10 seconde, un précipité blanc apparaît puis disparaît immédiatement. La réaction est poursuivie pendant 1h puis le mélange final est concentré sous pression réduite. Le polymère déprotégé est purifié par précipitation dans le méthanol froid, séché puis analysé par RMN ^1H et FTIR pour confirmer la déprotection et la préservation des unités galactoses.

E-4 Matériels & Méthodes

E-4.1 Caractérisation des polymères

E-4.1.1 Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonnance magnétique nucléaire est une technique qui permet entre autre d'étudier la structure des polymères et l'environnement proche des noyaux atomiques. Comme son nom l'indique, son principe repose sur le magnétisme nucléaire. En effet, les noyaux de certains atomes possèdent un moment magnétique nucléaire : ils se comportent alors comme des dipôles magnétiques caractérisés par le nombre quantique de spin. Ainsi, soumis au champ magnétique produit par l'aimant, les différents moments magnétiques d'un échantillon vont se répartir en deux familles : ceux qui s'alignent par rapport au champ (spin α) et ceux qui s'alignent en sens contraire (spin β). Le système est alors à l'équilibre, les deux orientations possédant chacune un niveau d'énergie : le niveau le plus bas énergétiquement correspondant aux moments colinéaires et le plus haut aux moments opposés au champ. C'est la levée de dégénérescence des états de spin (effet Zeeman).

L'application d'un second champ magnétique dont la direction est perpendiculaire au champ produit par l'aimant permet alors ensuite de peupler le niveau énergétique supérieur qui rompt l'équilibre. L'énergie fournie pour peupler ce niveau supérieur correspond à une fréquence (fournie par une radio fréquence) appelée fréquence de Larmor. Sous l'effet de cette perturbation, le système entre en résonnance et la réponse à cette perturbation constitue le spectre RMN.

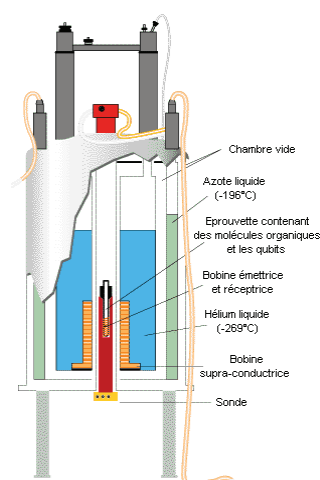


Figure 17- Appareillage RMN utilisé

Pour la détermination des rapports de réactivité par RMN in situ (cf Chapitre D) un double tube a été utilisé (Figure 18). Dans ce cas, le tube intérieur contenait le mélange de polymérisation à savoir les deux monomères, l'amorceur et le solvant de synthèse. Dans le tube extérieur se trouvait le solvant deutéré, le DMSO dans notre cas, qui permettait la polymérisation à 90°C.

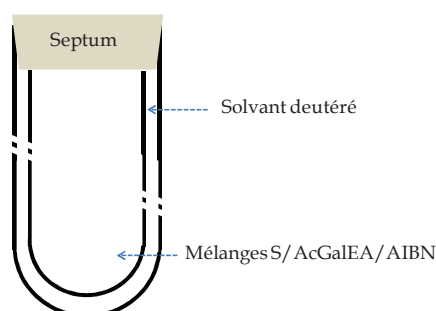


Figure 18- Montage double tube utilisé pour les expériences de polymérisation in situ en RMN

Appareil utilisé : Spectromètre Brüker 400 MHz, à 25°C dans le $CDCl_3$

E-4.1.2 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) aussi appelée SEC (pour Size Exclusion Chromatography) ou encore GPC (pour Gel Permeation Chromatography), est une technique chromatographique en phase liquide dans laquelle la phase stationnaire est un gel réticulé poreux et gonflé par la phase mobile.

La séparation des macromolécules est induite par la taille de ces dernières. En effet, les plus grosses macromolécules qui sont entraînées par la phase mobile vont être exclues par le gel

et donc éluées en premières. Au contraire, les petites chaînes de polymères vont quant à elles pénétrer dans les pores du gel entraînant une rétention caractéristique de la taille (ou masse moléculaire) de la chaîne.

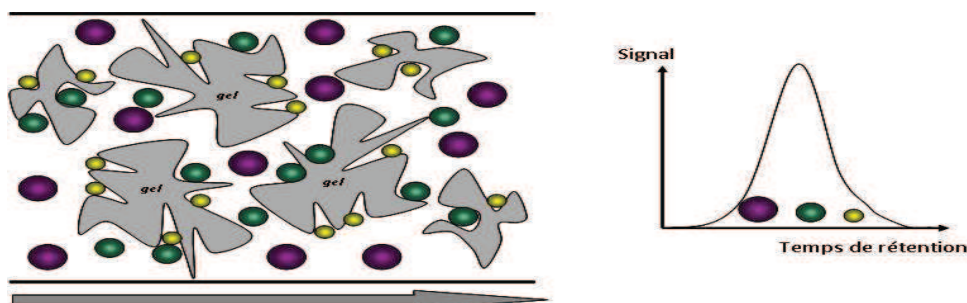


Figure 19- Principe de séparation par la masse moléculaire en Chromatographie d'Exclusion Stérique

Un exemple très schématique est représenté ci-dessus : on peut remarquer qu'une première famille de macromolécules non retenues dans les pores du gel est éluée en première alors que plus les chaînes sont petites, plus elles sont retenues par les grains du gel et présentent donc une rétention plus importante.

Un système chromatographique CES se compose donc d'une colonne (voir plusieurs), d'un éluant et d'un ou plusieurs détecteurs. Lors de ce stage nous avons travaillé avec deux types de détecteur : un réfractomètre différentiel et un détecteur à diffusion de la lumière. A l'aide du premier détecteur, il est possible d'obtenir les masses molaires M_n , M_w , la dispersité ainsi que l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) des polymères. Dans ce cas, les résultats sont relatifs à une calibration généralement effectuée à partir du polystyrène. La diffusion de la lumière est quant à elle utilisée afin de déterminer la masse molaire exacte du polymère, son rayon de giration r_g et le deuxième coefficient du viriel A_2 par le biais de l'équation suivante (modèle de Rayleigh généralisé par Zimm:

$$\frac{KC}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2 r_g^2}{3} \right) + 2A_2 C$$

$$\text{avec, } K = (4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2) / (N_A \lambda^4)$$

n_0 = indice de réfraction du solvant, N_A = nombre d'Avogadro, λ = longueur d'onde

C = concentration en polymère, $R(\theta)$ = le rapport de Rayleigh, M_w = la masse molaire moyenne en poids, q = vecteur de diffusion, r_g = rayon de giration, A_2 = second coefficient du Viriel

Systèmes utilisés :

- CES THF : Viscotek, débit 1 mL/min. Quatre colonnes chauffées à 30°C, montées en série (gamme de séparation : $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6$ g/mol). Références des colonnes : Waters Styragel HR 0.5, 2, 4. Détecteur RI ERC 7515-A et détecteur MALLS Wyatt Dawn-DSP multi angle light scattering detector (MALLS, $\lambda = 632.8$ nm, 18 angles).
- CES DMF : Viscotek VE 1122, débit 0.5 mL/min, trois colonnes chauffées à 50°C, montées en série (gamme de séparation : $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6$ g/mol). Détecteur Viscotek VE 3580 RI.

E-4.1.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie est une technique très utilisée pour étudier les transitions thermiques des polymères. Ces transitions sont en quelque sorte une réponse du polymère envers un stimuli thermique. La fusion, la cristallisation et la transition vitreuse sont les transformations les plus étudiées pour les polymères.

Le dispositif de cette technique comprend un four dans lequel repose deux creusets : celui de référence qui est vide et un autre contenant le polymère à caractériser. Ces deux creusets sont placés sur des thermocouples, eux-mêmes reliés à un ordinateur. Ce dernier effectue la différence de température entre les deux cellules et les convertit en flux de chaleur.

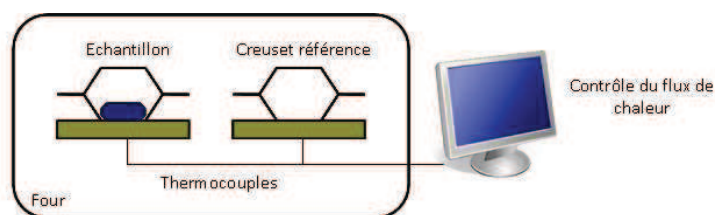
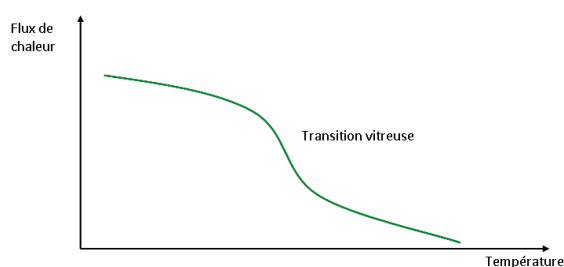


Figure 20- Dispositif de Calorimétrie à Balayage Différentiel

Du fait de la présence de l'échantillon de polymère, les deux creusets ne répondent pas de la même manière envers une rampe de température programmée. Le polymère entraîne une inertie thermique qui va être compensée par le système par un apport supplémentaire de chaleur. C'est cette quantité de chaleur ajoutée au creuset contenant l'échantillon qui est mesurée.

Par exemple, lors du passage de l'état vitreux à caoutchoutique, il faut qu'une certaine énergie soit transmise au polymère pour permettre la mise en mouvement des chaînes macromoléculaires. De ce fait, à la température de transition vitreuse T_g , le flux de chaleur va augmenter car il faut fournir plus d'énergie au polymère. Par conséquent, sur le thermogramme la T_g se manifeste comme un phénomène endothermique.



La fusion et la cristallisation sont deux autres transitions que l'on peut observer par DSC. Une fois la T_g dépassée, les chaînes sont très mobiles et peuvent s'ordonner. Cet arrangement très ordonné correspond à la formation de cristaux qui est un phénomène exothermique. Lors de la cristallisation, un thermogramme présente donc un pic assez large qui correspond à une diminution du flux de chaleur. La fusion est quant à elle le phénomène inverse et correspond donc à une transition endothermique.

Appareil utilisé : DSC Q100 TA Instruments

E-4.1.4 Thermogravimétrie

Une analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Dans notre cas, un isotherme (90°C) a été utilisé pour suivre la déprotection des unités de PAEE qui engendrent la perte de l'éther vinyle éthyle.

Appareil utilisé : TGA Q50 du fournisseur TA Instrument

E-4.2 Elaboration des films nid d'abeille

Le montage que nous avons utilisé pendant le stage est représenté sur la figure suivante :

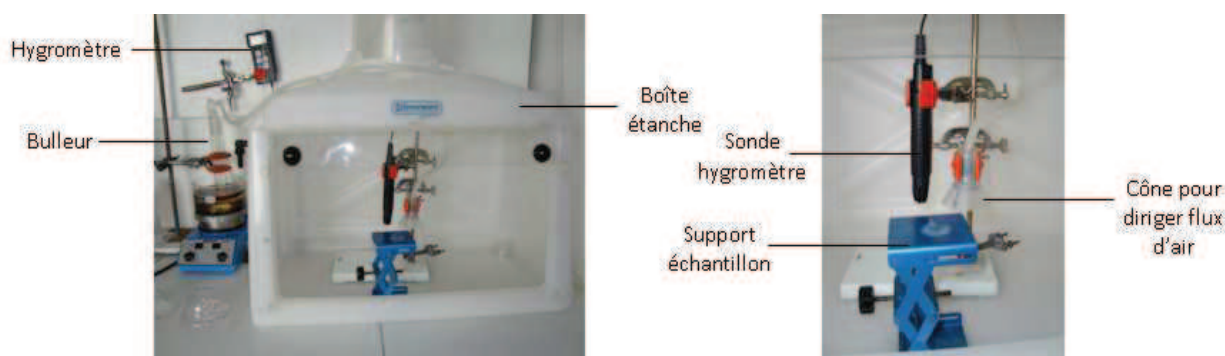


Figure 21- Montage expérimental pour l'élaboration des films en nid d'abeille sous hotte.

Le système de formation des films est donc composé : d'un cône directement relié à un bulleur monté sur plaque chauffante et lui même relié à une arrivée d'air comprimé. Il est alors possible de faire varier le taux d'humidité en chauffant plus ou moins l'eau contenue dans le bulleur, mais aussi de faire varier la vitesse du flux d'air projeté à travers le cône sur la solution. Notons qu'un capteur situé dans la chambre permet de mesurer le taux d'humidité à la sortie du cône ainsi que la température. Lors de l'élaboration des films, nous n'avons pas cherché à atteindre des taux d'humidité très important (<50%) pour ne pas obtenir des pores trop gros et ainsi de ne pas trop restreindre la taille des parois pour favoriser l'organisation des chaînes du copolymère diblocs. Nous avons également travaillé à température ambiante et avec des débits d'air de 20 cm³/min. De plus, la concentration des solutions étaient de 5 g/l et le solvant utilisé était le disulfure de carbone CS₂ (pour les copolymères de PAnBu-*b*-PS, de PA*t*Bu-*b*-PS, de PA*i*Bo-*b*-PS, de PS-*b*-PEEA et des systèmes à base de glycopolymères) ou le CHCl₃ (PS-*b*-P4VP).

E-4.3 Caractérisation des films

E-4.3.1 Microscopie optique

L'imagerie des films par microscopie optique a été réalisée en réflexion. Les images d'iridescence du chapitre B ont été enregistrées en transmission avec une diode mobile comme source lumineuse.

Appareil utilisé : Microscope LEICA DM/LM, équipé d'objectifs de grossissement $\times 5$, $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$ et $\times 100$. Une caméra LEICA DFC280 permet l'enregistrement des images et le logiciel Image Manager IM50 permet leur traitement.

E-4.3.2 Microscopie à Force Atomique (MFA)

La MFA est une technique qui permet de mesurer les différentes forces d'interactions entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces peuvent être de différentes natures : Van der Waals, électrostatiques, magnétiques, de friction, de répulsion ionique...

Cette pointe est montée sur un microlevier (ou cantilever) et lors d'une caractérisation par MFA, les déflexions de ce dernier sont suivies en positionnant un faisceau laser sur la partie supérieure de la poutre (Figure 22). Le faisceau réfléchi sur des photodétecteurs permet alors la mesure de la fluctuation du signal lumineux lié aux fluctuations du levier. Les mouvements suivant les axes x , y et z se font par l'intermédiaire d'une céramique piézoélectrique.

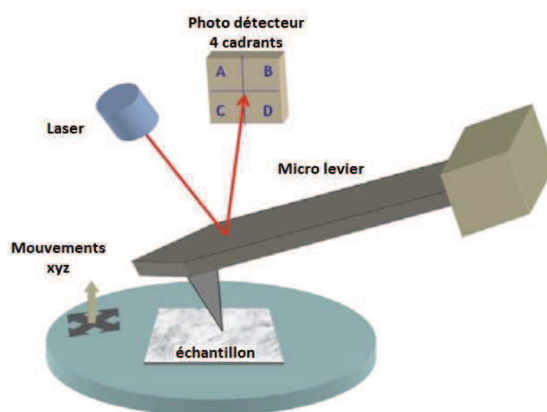


Figure 22- Schéma d'un appareil de microscopie à force atomique (MFA).

Lors de ces travaux de thèse, nous avons caractérisé la surface des échantillons par l'intermédiaire du mode « tapping » ou « contact intermittent ». Dans ce cas, la pointe oscille proche de sa fréquence de résonance et ne vient en contact avec l'échantillon que périodiquement. Dans ce mode, trois types d'image sont disponibles : (i) Les *images topographiques* qui décrivent les déplacements selon l'axe z du piezo électrique afin de maintenir la déflexion du cantilever constante par l'intermédiaire de la boucle d'asservissement. (ii) *l'image amplitude*, qui représente les variations d'amplitudes avant la

boucle de contre réaction. (iii) les oscillations de la pointe peuvent aussi être caractérisées par leur déphasage par rapport aux oscillations de la céramique étant donné que les oscillations du cantilever changent suivant la nature de la zone sondée. Les *images en contraste de phase* reflètent alors la dissipation d'énergie de la pointe vers l'échantillon, reliée aux variations de propriétés mécaniques de la surface.

Pour l'appareil de Peak Force, le principe de détection est le même mais un mode tapping n'est pas considéré. Il s'agit dans ce cas d'un mode où l'amplitude du levier est constante.

Appareil utilisé : Innova AFM (Veeco Instrument Inc.). Pointes Veeco MMP-12100-10 ($T = 1.5-2.5 \mu\text{m}$, $L = 11-135 \mu\text{m}$, $W = 25-35 \mu\text{m}$) avec une fréquence de résonnance de 75, 90 ou 150 kHz. Pour les images de Peak Force du Chapitre C, Brüker Nanoscope V Multi Mode.

E-4.3.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Tout comme pour la microscopie photonique, on utilise un faisceau pour éclairer un échantillon. Dans le cas de la microscopie optique, il s'agit d'un faisceau de photons alors qu'en microscopie électronique, l'échantillon est sondé par un faisceau d'électrons. Le pouvoir de résolution pour un microscope optique est limité entre autre par la longueur d'onde du visible, donc des photons. Les électrons permettent d'obtenir des longueurs d'ondes plus faibles que les photons visibles et par conséquent une meilleure résolution.

Le principe du MEB est le suivant : lorsqu'un électron du faisceau atteint la surface de l'échantillon, il interagit avec les électrons constitutifs de la matière sondée. De ces interactions électrons/matière résultent des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et une émission de rayon X. Chacun de ces électrons est détecté au cours du balayage de la surface et fournissent une information précise. Les électrons secondaires permettent l'accès à la *topographie* de la surface, les électrons rétrodiffusés donnent une *image en contraste chimique* et les rayons X peuvent fournir une *cartographie élémentaire*.

Cette technique permet dans notre cas une bonne complémentarité avec la microscopie optique et à force atomique pour caractériser la structuration des films nid d'abeille.

Appareil utilisé : Les analyses ont été effectuées au centre de nanomicroscopie de l'université d'Aalto dans le cadre de la collaboration avec le Pr. Janne Ruokolainen. L'appareil utilisé était un MEB EVO HD 15 du constructeur Zeiss.

E-4.3.4 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Dans un premier temps, les films nid d'abeille sont inclus dans une résine à basse viscosité pour permettre à cette dernière de pénétrer dans les pores. Nous avons utilisé la résine Specifix® de chez Struers qui nous a permis d'obtenir un bon enrobage des films à température ambiante en 24h. L'utilisation d'une résine fonctionnant à température ambiante était essentiel afin de ne pas dénaturer les films nid d'abeille ou d'influencer la nano-structuration. A la suite de cette préparation, des sections ont été préparées à l'aide d'un cryotome (température d'utilisation ~ - 70°C) ou d'une lame opérant à température ambiante. Dans les deux cas, des sections de 70 nm ont été découpées et placées sur des grilles de MET.

Appareil utilisé : Cryo-MET JEM-3200 FS distribué par JEOL. Cet appareil a été utilisé au centre de microscopie de l'université d'Aalto dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Janne Ruokolaïnen.

E-4.3.5 Diffusion de Neutron aux Petits Angles (DNPA)

Comme nous l'avons vu dans ce manuscrit de thèse, la diffusion de rayonnement aux petits angles permet d'étudier les structures de l'ordre du nanomètre. En DNPA, une source de neutron est utilisée. Les neutrons diffusés par la matière sont le résultat de la sensibilité des neutrons à la variation de densité de longueurs de diffusion de la matière. Le paramètre essentiel d'un appareil de diffusion aux petits angles est le module du vecteur de diffusion

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

Avec λ , longueur d'onde incidente et θ l'angle de diffusion

Le domaine de variation de ce paramètre, $q_{\min} < q < 5 \text{ nm}^{-1}$, caractérise les spectromètres construits sur un compromis entre la longueur de l'appareil et la plus petite valeur de $q_{\min}$ compatible avec une intensité diffusée suffisante. Ces impératifs expérimentaux sont à l'origine des tailles, un peu surprenantes, de ces appareils : entre 15 et 80 m suivant les sources de neutrons. Les plus longs d'entre eux permettent d'explorer correctement la gamme $10^{-2} \text{ nm}^{-1} < q < 5 \text{ nm}^{-1}$. Pour accéder à différentes gammes du module du vecteur de diffusion, l'utilisateur joue sur les paramètres λ et D .

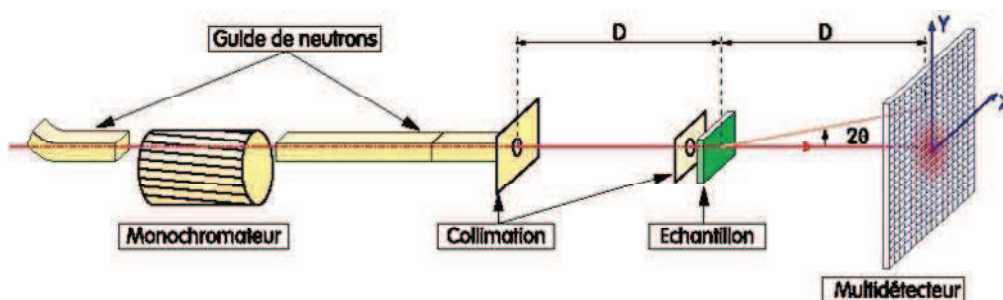


Figure 23- Principe de fonctionnement d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

Il est important de savoir qu'un milieu homogène ne diffuse pas, seules les fluctuations de densité de longueur de diffusion contribuent à l'intensité. Les densités de longueurs de diffusion sont caractéristiques de l'interaction atome/rayonnement. Chaque atome et donc chaque monomère a sa propre longueur de diffusion. Pour les copolymères diblocs, il est donc important d'avoir une différence de longueur de diffusion entre les deux blocs (un contraste) afin d'observer une diffusion de la structure. Pour les systèmes étudiés, les densités de longueur de diffusion sont (valeurs en $10^6 \text{ \AA}^{-2}$):¹

Solvants : D₂O (19.9), H₂O (-0.56), CDCl₃ (2.1) et CHCl₃ (1.6)

Polymères : PS (1.41), PAnBu (0.623), PAtBu (0.623), PiBoA (-0.736), PEEA (0.796), PAA (1.72) et P4VP (1.7).

Expérimentalement et pour la structuration de copolymères diblocs, la DNPA fournit un spectre constitué de pics de structure. La position en q de ces derniers est directement liée à la structuration de l'échantillon. Le premier d'entre eux, qui est le plus intense est appelé premier ordre et est caractérisé par q^* . Le tableau suivant représente la relation qui existe entre la structure et la position des quatre premiers ordres en fonction de q^* :

Structure (morphologie)	Pics caractéristiques en DNPA
Phase cubique (micelles)	$q^* / \sqrt{2} q^* / \sqrt{3} q^* / \sqrt{6} q^*$
Phase hexagonale (cylindrique)	$q^* / \sqrt{3} q^* / \sqrt{4} q^* / \sqrt{7} q^*$
Phase lamellaire (lamelles)	$q^* / 2 q^* / 3 q^* / 4 q^*$

¹ <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>

La DNPA nous permet donc de confirmer ou non la présence d'une structuration à l'échelle des copolymères, et dans le cas où plusieurs ordres sont observés, cette technique nous permet de remonter à la nature de la phase. Néanmoins

Appareil utilisé : Diffractomètre PAXY au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) Saclay, France. Local contact : Alain Lapp.

E-4.3.6 Diffusion de rayon-X aux Petits Angles (DXPA)

D'un point de vue théorique, la diffusion de rayon X aux petits angles est semblable à la DNPA. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS de l'anglais : Small Angle X-rays Scattering) est une technique expérimentale qui permet également d'étudier les propriétés structurales des matériaux à une échelle allant de 1 à 100 nm. Cette technique se base sur l'interaction élastique des photons avec les nuages électroniques atomiques. Les photons sont diffusés en traversant l'échantillon et fournissent des informations sur la fluctuation des densités électroniques dans la matière hétérogène. Deux différences sont donc à considérer avec la DNPA, à savoir : (i) la source qui se constitue de photon et non pas de neutrons. De ce fait les temps d'analyses sont écourtés du fait de l'intensité plus importante dans le cas de la DXPA (le flux est de 10^{13} photons.s⁻¹) et (ii) le contraste entre les domaines est fonction des densités électroniques et non pas des longueurs de diffusion. Il est alors possible d'observer un contraste en DXPA et pas en DNPA et/ou inversement. Il y a donc une complémentarité entre toutes les méthodes de caractérisation utilisées.

Appareil utilisé : Ligne ID02 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble, France. Local contact : Manuel Fernandez.

E-4.4 Etude des propriétés des films/ polymères

E-4.4.1 Test probe tack

Le test de « probe tack » consiste à mettre en contact à une pression donnée un film d'adhésif déposé sur un substrat avec un poinçon rigide cylindrique. L'appareil utilisé, un pégosimètre (Figure 24), mesure au cours de la traction, la force nécessaire à la rupture d'un système adhésif/substrat en fonction du déplacement pour arriver à déterminer l'énergie nécessaire G_{tack} de séparation. De plus, un dispositif optique camera rapide permet d'observer les mécanismes de nucléation et de cavitation conduisant à la rupture.

Présentation du dispositif expérimental et de ses caractéristiques :

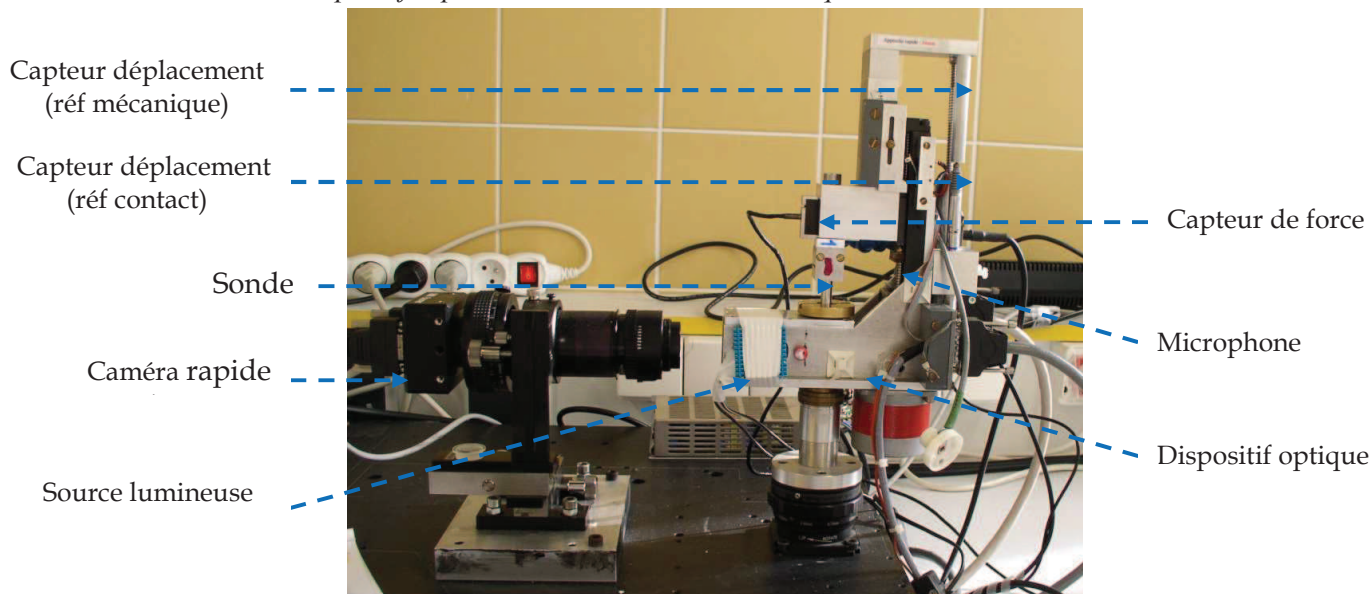


Figure 24- Dispositif de mesure de l'énergie de tack

Fréquence d'acquisition du capteur de force	10 – 1000 Hz
Gamme de vitesse de retrait	0.02 – 10 mm/s
Précision force	± 0.1 N
Caméra	Fréquence : 500 images/s Résolution : $\pm 100 \mu\text{m}$
Indenteur	Cylindre en inox de 8mm de diamètre
Plaque support échantillon	Lame en verre de microscope découpée
Complaisance du montage	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^5$ N/m

E-4.4.2 Mesure des angles de contact

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées en déposant une goutte de solution tampon aux pH = 3, 9 ou 10. Le volume de la goutte était de 8 μL . Les angles sont mesurés par l'intermédiaire du logiciel Windrop 1.9 qui permet d'obtenir l'angle droit et gauche en temps réel. Pour les études de mouillabilité des films de PS-b-PAEE, PS-b-PAA et PS-b-P4VP, un protocole bien précis a été suivi. (i) Dans un premier temps, le film est plongé dans une solution tampon au pH désiré pendant 1h. (ii) Après, le film est séché à l'étuve sous vide pendant 2h à température ambiante. (iii) Ensuite, la seringue pour la mesure de l'angle est remplie du tampon correspondant et la mesure est effectuée. Bien entendu, pour chaque mesure, la planéité de l'appareil est vérifiée et une calibration est aussi réalisée pour la justesse et la reproductibilité du volume des gouttes déposées.

Appareil utilisé : TECLIS Tracker équipé d'une caméra Telecentric 55mm et du logiciel d'acquisition et de traitement de données Windrop 1.9

E-5 Références

1. Feng, L.; Hu, J. W.; Liu, Z. L.; Zhao, F. B.; Liu, G. J., Preparation and properties of optically active poly(N-methacryloyl L-leucine methyl ester). *Polymer* **2007**, 48, (13), 3616-3623.
2. Clarke, C. J.; Eisenberg, A.; LaScala, J.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Li, Z.; Qu, S.; Nguyen, D.; Schwarz, S. A.; Strzhemechny, Y.; Sauer, B. B., Measurements of the Flory-Huggins interaction parameter for polystyrene-poly(4-vinylpyridine) blends. *Macromolecules* **1997**, 30, (14), 4184-4188.
3. Rubinstein, M.; Obukhov, S. P., POWER-LAW-LIKE STRESS-RELAXATION OF BLOCK COPOLYMERS - DISENTANGLEMENT REGIMES. *Macromolecules* **1993**, 26, (7), 1740-1750.
4. Semenov, A. N., THEORY OF DIBLOCK-COPOLYMER SEGREGATION TO THE INTERFACE AND FREE-SURFACE OF A HOMOPOLYMER LAYER. *Macromolecules* **1992**, 25, (19), 4967-4977.
5. Young, T., *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **1805**, 5, (65).
6. Dee, G. T.; Sauer, B. B., THE MOLECULAR-WEIGHT AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF POLYMER SURFACE-TENSION - COMPARISON OF EXPERIMENT WITH INTERFACE GRADIENT THEORY. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 152, (1), 85-103.
7. Vitt, E.; Shull, K. R., EQUILIBRIUM CONTACT-ANGLE FOR POLYMER/POLYMER INTERFACES. *Macromolecules* **1995**, 28, (18), 6349-6353.
8. Helfand, E.; Tagami, Y., THEORY OF INTERFACE BETWEEN IMMISCIBLE POLYMERS. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* **1971**, 9, (10), 741-&.
9. Ting, S. R. S.; Min, E. H.; Zetterlund, P. B.; Stenzel, M. H., Controlled/Living ab Initio Emulsion Polymerization via a Glucose RAFTstab: Degradable Cross-Linked Glyco-Particles for Concanavalin A/FimH Conjugations to Cluster E. coli Bacteria. *Macromolecules* **2010**, 43, (12), 5211-5221.

Conclusion générale

Ce travail de thèse consistait dans un premier temps en l'élaboration de matériaux poreux hiérarchiquement structurés par l'intermédiaire de films polymère nid d'abeille associés à la séparation de phases de copolymères diblocs. Les recherches sur de tels matériaux représentaient un challenge compte tenu de la cinétique du procédé d'élaboration des films nid d'abeille, qui repose sur l'évaporation rapide d'une solution de polymère. En effet, la ségrégation de phases des copolymères diblocs devait alors avoir lieu dans le temps imparti par le procédé de figure de souffle.

Le chapitre A, entièrement dédié aux méthodes permettant l'élaboration de films microporeux et structurés, nous a permis d'introduire le procédé de Breath Figure (BF) qui a été utilisé au cours de cette thèse. Ainsi, nous avons vu que plusieurs paramètres pouvaient influencer ce procédé basé sur l'évaporation d'une solution de polymère. Bien entendu, nous avons porté une attention particulière à l'élaboration de films hiérarchiquement structurés par cette méthode, ce qui constitue une façon de donner des propriétés aux films. La localisation spécifique d'entités à l'intérieur des pores constitue également un attrait pour l'utilisation de cette méthode pour l'élaboration de film poreux fonctionnels.

Dans le chapitre B, une série de copolymères diblocs comprenant une phase de polystyrène et une phase de poly(acrylate) a été synthétisée par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP). Dans un premier temps, les différentes températures de transition vitreuse, caractérisant les phases acrylates ont permis d'étudier l'impact de cette température sur la formation des films nid d'abeille. Si l'existence ou non d'une quelconque influence de cette température sur l'élaboration des films reste encore à approfondir, nous avons pu conclure quant à l'importance de la composition des copolymères diblocs pour la formation de films nid d'abeille organisés. Compte tenu de ces observations, nous avons réussi à élaborer des films hiérarchiquement structurés par l'intermédiaire du procédé BF et de la séparation de phase pouvant exister pour les copolymères diblocs. En effet, il s'est avéré que le phénomène thermodynamique de ségrégation de phase des copolymères diblocs a pu se mettre en place malgré la rapidité du processus d'élaboration des films nid d'abeille, ce qui constituait un challenge pour ce sujet de thèse. Ces films ont fait l'objet d'une caractérisation complète et complémentaire par plusieurs techniques comme la microscopie optique, la

microscopie à force atomique, la diffusion de neutrons et de rayon-X aux petits angles ou encore comme la microscopie électronique à transmission, permettant ainsi d'évaluer la structuration aux échelles micronique et nanoscopique. Parmi les systèmes étudiés, l'élaboration de films poreux à partir d'un copolymère de polystyrène-*b*-poly(acrylate de *n*-butyle) ayant une phase élastomère a permis d'aborder les propriétés d'adhésion de ces films. Utilisés en tant qu'adhésif, ou substrat pour l'adhésif, les films nid d'abeille permettent, malgré une surface de contact réduite, de maintenir l'adhérence par comparaison avec un film continu et permettent aussi de changer le régime de décollement des films de la digitation à la cavitation. Ces résultats préliminaires encourageants feront l'objet de recherches plus approfondies à la suite de cette thèse.

La mouillabilité d'un substrat quel qu'il soit est la conséquence de la composition chimique de la surface mais aussi de sa rugosité. Ainsi, nous avons pu étudier dans le chapitre C, par l'intermédiaire de films nid d'abeille conçus à partir de copolymères sensibles à un stimulus comme le pH, l'influence de la nature chimique du copolymère mais aussi de la rugosité de la surface sur le phénomène de mouillabilité. Les films nid d'abeille qui présentent une rugosité plus élevée qu'un film continu permettent également de former, par simple pelage de la surface, des films dits « pelés » à rugosité encore plus élevée. Le premier système pH sensible synthétisé fut un copolymère de polystyrène-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA). L'élaboration de film nid d'abeille à partir de ce type de copolymère souffre du constat d'études antérieures qui révèlent la formation d'une seconde porosité non contrôlée du fait de la formation de micelles inverses dans le solvant de formation des films nid d'abeille. Pour contourner ce problème, nous avons utilisé un copolymère de polystyrène-*b*-poly(acrylate d'étoxyéthyle) (PS-*b*-PAEE) hydrophobe pour la formation des films nid d'abeille, ce copolymère étant synthétisé à température ambiante par l'intermédiaire de cuivre natif. La phase PAA hydrophile est ensuite obtenue directement dans le film par simple déprotection via une thermo-dégradation des unités PAEE en unités PAA. Ainsi des films avec un réseau de pores parfaitement organisés ont pu être élaborés et une étude de mouillabilité a pu être menée. Il a été montré que par augmentation de la rugosité, l'angle de contact pouvait atteindre l'état de super-hydrophobicité (155°) dans le cas d'un film pelé PS-*b*-PAEE. De plus la déprotection *in situ* des films (nid d'abeille ou pelé) a été validée par le changement d'angle de contact en fonction du pH de la goutte utilisée pour faire la mesure. Les films nid d'abeille présentent par exemple un changement d'état intéressant en fonction de l'ionisation des unités PAA. Le deuxième système étudié a fait intervenir la synthèse de

copolymère diblocs de polystyrène-*b*-poly(4-vinylpyridine) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Compte tenu de la sensibilité au pH de la phase P4VP, une étude de mouillabilité a également été effectuée sur les films nid d'abeille et pelés. Si les films nid d'abeille présentent une variation d'angle de contact faible entre les états hydrophiles et hydrophobes de la P4VP, la variation est beaucoup plus marquée dans le cas des films pelés. Pour ces films pelés, nous avons également observé un changement de régime de Cassie-Baxter à Wenzel. De plus, les variations d'angles de contact entre les états se sont révélées réversibles pour les deux types de rugosité. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle réversibilité avec le pH est observée, en faisant un système original.

Les chapitres B et C traitaient de l'élaboration de surface hiérarchiquement structurées à partir de la séparation de phase des copolymères diblocs. Dans le chapitre D, nous avons utilisé une autre propriété du procédé de Breath Figure à savoir la localisation spécifique de groupements polaires à la surface des pores. Lors d'une étude antérieure à la thèse, nous avons mis à profit cette propriété pour permettre la complexation sélective d'une lectine dans les pores d'un film poreux avec les unités bio-actives d'un copolymère diblocs de polystyrène-*b*-poly(méthacrylate de galactose) synthétisé par NMP. Par la suite, les recherches ont été orientées vers la synthèse de copolymères en une seule étape. C'est en ce sens que des copolymères à gradients et statistiques ont été synthétisés afin de comparer la qualité des films nid d'abeille obtenue avec ces copolymères et celle obtenue à partir d'un copolymère diblocs. Cette étude est le cœur du chapitre D. La synthèse du monomère acrylate d'acétyl galactose et sa polymérisation radicalaire par transfert réversible d'addition/fragmentation (RAFT) ont été décrites dans le chapitre D. Compte-tenu des rapports de réactivité, nous avons du utiliser une méthode dite « semi-batch » (ajout continu d'un monomère au mélange réactionnel) pour la synthèse des copolymères à gradients contenant une phase majoritaire en polystyrène. Cette dernière morphologie s'est révélée être la plus apte à former des films nid d'abeille avec un réseau poreux bien organisé et sans seconde porosité non contrôlée.

En conclusion, ces trois années de recherche, fruit de réflexions, de discussions, de collaborations ont donc permis le développement de surfaces polymère poreuses avec des propriétés particulières d'adhésion, de mouillabilité ou encore d'immobilisation localisée d'entité bioactive.

Publication Chapitre A

Escalé, P.; Rubatat, L.; Billon, L.; Save, M., Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures, *European Polymer Journal*, 2012, 48(6), pp 1001-1025. (Feature Article and Cover)

Abstract: Since its introduction in 1994, the preparation of ordered porous polymer films by the breath figure (BF) method has received a considerable interest. The so-called "honeycomb" (HC) films exhibit a hexagonal array of micrometric pores obtained by water droplet condensation during the fast solvent evaporation performed under a humid flow. The main focus of this feature article is to describe the recent advances in the design of honeycomb polymer films by the BF process. We first review the recent studies related to the honeycomb film formation through the exploration of different parameters such as the relative humidity, the polymer concentration, the drying rate, the substrate or the role of interfacial tension. The influence of the architecture and microstructure of the polymer is examined through examples. In this contribution, a special attention is given to the recent articles focused on the preparation of elaborate functional honeycomb-structured polymer films obtained via the simple BF method. In this context, we review the preparation of hierarchical HC films showing either sub- or super-structure, the formation of hybrid HC films by self-assembly of nanoparticles or in situ generation of the inorganic matter, the fluorescence in HC films introduced either by a fluorescent polymer or by fluorescent chemical groups, the elaboration of biomaterials from HC films decorated by glycopolymer and/or showing sensing ability and finally the design of functional polymeric surfaces with either stimuli-responsive or superhydrophobic properties. (C) 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Publications Chapitre B

Escalé, P.; Save, M.; Lapp, A.; Rubatat, L.; Billon, L., Hierarchical structures based on self-assembled diblock copolymers within honeycomb micro-structured porous films, *Soft Matter*, 2010, 6(14), pp 3202-3210.

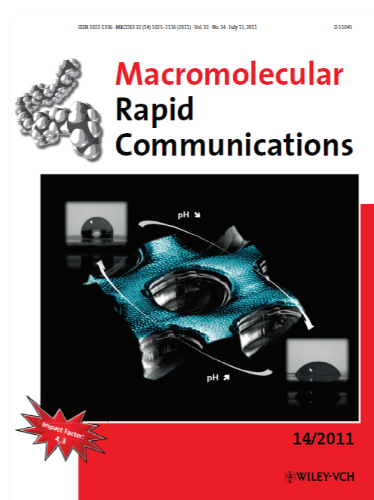
Abstract: This article details the preparation of hierarchically ordered microporous films using the so-called breath figure approach combined with the self-assembly of well-defined poly(n-butyl acrylate)-block-polystyrene or poly(tert-butyl acrylate)-block-polystyrene copolymers synthesized by nitroxide-mediated polymerization. The first level of organization was the hexagonal pattern of pores at the micrometre length scale leading to iridescence properties and surface hydrophobicity of the honeycomb structured films. Optical microscopy with the corresponding 2-Dimensional Fast Fourier Transform highlighted the ordering of the pores over a large scale (similar to 1 cm²). The second level of structuring was provided by the diblock copolymers chosen for their ability to self-assemble into ordered nanophases. The nanoscale morphology of both the honeycomb films and the corresponding thermally annealed continuous films was systematically investigated by atomic force microscopy (AFM) and small angle neutron scattering (SANS). The film characterization revealed a nanostructuration of the acrylate-based coil-coil diblock copolymer within the walls of the highly ordered microporous films obtained via a simple solvent evaporation method under humid atmosphere. The four synthesized diblock copolymers exhibited different macromolecular features with respect to the Flory-Huggins interaction parameter, the glass transition temperature of each block and the weight fraction of each monomer that influenced the quality of either the micropores structuration or the nanophase segregation.

Escalé, P.; Save, M.; Rubatat, L.; Billon, L., Highly ordered hierarchically structured porous film. In preparation

Publications Chapitre C

Escalé, P.; Rubatat, L.; Derail, C.; Save, M.; Billon, L., pH sensitive hierarchically self-organized bioinspired films, *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(14), pp 1072-1076. (Cover)

Abstract: In the present manuscript, we have demonstrated that hierarchically structured smart porous polymer films based on honeycomb-patterned surface can be elaborated from PS-*b*-P4VP pH-responsive block copolymer using the breath figure process. Despite the fast film formation by a bottom-up process, the copolymer nanostructuration was observed inside the walls of the honeycomb porous film. Atomic force microscopy (AFM), small angle X-ray and neutron scattering (SAXS and SANS) measurements were used to reveal both the hexagonal arrays formed by the pores at the micrometer length scale and the hexagonal copolymer self-assembly at the nanometer length scale. Contact angle (CA) measurements were used to point out the reversible pH-responsive wettability character of the surface. The PS-*b*-P4VP honeycomb film shows a contact angle variation of 20 degrees between pH 9 and pH 3. An increase of the roughness was obtained with the pincushions hexagonal array enhancing the pH responsiveness of the polymer film with a switching CA gap of 75 degrees when pH tuned from pH 9 to pH 3. This work presents the first report on honeycomb porous and pincushion films exhibiting a reversible pH-responsive character.



Escalé, P.; Save, M.; Rubatat, L.; Billon, L., pH and thermoresponsive hierarchically structured porous film from PS-*b*-PEEA block copolymers synthesized via SET-LRP. *In preparation*

Publications Chapitre D

Ting, S.R.S; Min, E.H.; Escalé, P.; Save, M.; Billon, L.; Stenzel, M.H., Lectin recognizable biomaterials synthesized via nitroxide-mediated polymerization of a methacryloyl galactose monomer, *Macromolecules*, 2009, 42(44), pp 9422-9434.

Abstract: The preparation of poly(2-(2',3',4',6'-tetra-O-acetyl-beta-D-galactosyloxy)ethyl methacrylate-co-styrene) (P(AcGalEMA-co-S)) glycopolymer was performed via nitroxide-mediated polymerization using it methacrylic acid-based alkoxyamine with N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl) (SG1) nitroxide its mediating agent. In the presence of a low proportion of styrene, the polymerization of the glycomonomer was conducted in a controlled fashion at 85 degrees C. The synthesis of the diblock copolymers was investigated via two routes by using either P(AcGalEMA-co-S) or polystyrene macroinitiators capped with SG1 nitroxide to yield P(AcGalEMA-co-S)-*b*-PS and PS-*b*-P(AcGalEMA-co-S), respectively. The AcGalE-MA moieties on the diblock copolymer were deacetylated to afford carbohydrate-based amphiphilic diblock copolymer, polystyrene-block-poly(2-(beta-D-galactosyloxy)ethyl methacrylate-co-styrene) (PS-*b*-P(GalEMA-co-S)). The self-assembling properties of PS-*b*-P(GalEMA-co-S) amphiphilic diblock copolymers were thoroughly exploited to obtain micellar structures and porous films. Lectin binding assays were conducted using the UV-vis spectroscopy and dynamic light scattering to test

the biofunctionality of the beta-galactose moieties with peanut agglutinin (PNA) on the micelles. The polymer was used to prepare honeycomb structured porous films with bioactivity. Fluorescent PNA was eventually conjugated with the sugar moieties on the porous films. Most protein was conjugated to glycopolymer inside the pore, demonstrating that this procedure can be a simple route to pattern proteins onto surfaces.

Escalé, P.; Ting, S.R.S., Khoukh, A.; Rubatat, L.; Save, M.; Stenzel, M.H.; Billon, L., Synthetic route effect on macromolecular architecture: From block to gradient copolymers based on acryloyl galactose monomer using RAFT polymerization, *Macromolecules*, 2011, 44(15), pp 5911-5919.

Abstract: Statistical, gradient, and block copolymer containing 2-(2',3',4',6'-tetra-O-acetyl-beta-D-galactosyloxy)ethyl acrylate (AcGalEA) glycomonomer and styrene (S) were synthesized by RAFT polymerization using S-methoxycarbonylphenylmethyl dodecyltrithiocarbonate (MCPDT) as control agent. The block copolymer was synthesized by a two-stage experiment, whereas the statistical and gradient copolymers were obtained in one-pot synthesis. Results obtained from the size exclusion chromatography (SEC) and the nuclear magnetic resonance (NMR) reveal that the polymers synthesized by RAFT were controlled. The kinetic of each synthetic route was investigated, and the reactivity ratio of both monomers was estimated by in situ NMR experiments $r(\text{AcGalEA}) = 0.07 \pm 0.01$ and $r(\text{S}) = 0.7 \pm 0.1$. Moreover the AcGalEA moieties were deacetylated to achieve potential amphiphilic bioactive copolymer. The preparation of three different macromolecular architectures to form honeycomb porous films by breath figure process was investigated using atomic force microscopy (AFM).

Communications dans des congrès internationaux

Communications orales

2012 IUPAC Macro 2012 World Polymer Congress, June 24-29, Blacksburg, Virginia, USA

Temperature and/or pH responsive hierarchically self-organized bioinspired films

Surfaces and interfaces symposium

IUPAC Macro 2012 World Polymer Congress, June 24-29, Blacksburg, Virginia, USA

*Self-assembly of amphiphilic glycopolymers into honeycomb structured-polymer films:
Influence of polymer microstructure*

Complex Macromolecular Systems symposium

2011 European Polymer Congress, 26th June-1st July, Grenada, Spain

*Synthetic route effect on Macromolecular architecture: from block to gradient copolymers
based on acryloyl galactose monomer using RAFT polymerization*

Topic 1 Oral contribution N°9

Communications par affiches

2011 Annual Meeting of the Belgian Polymer Group, 12-13 May, Houffalize, Belgium

*Smart surface based on hierarchically self-organized PS-*b*-P4VP Honeycomb porous film*

Poster session N°1

Communications dans des congrès nationaux

Communications par affiches

2011 40^{ème} colloque National du Groupe Français des Polymères, 21-24 Novembre, Pau

*Smart surface based on hierarchically self-organized PS-*b*-P4VP Honeycomb porous film*

*Synthetic route effect on Macromolecular architecture: from block to gradient copolymers
based on acryloyl galactose monomer using RAFT polymerization*

Prix

Grant from the European Science Foundation

Exchange program selected with MOLMAT group, Helsinki University of Technology

Partner: Pr. Janne Ruokolainen



Best Poster Awards in BPG 2011 (Belgian Polymer Group), Houffalize-Belgium

*Smart surface based on Hierarchically self-organized PS-*b*-P4VP Honeycomb porous film.*

P. Escalé, L. Rubatat, M. Save, L. Billon.

Elaboration de films nid d'abeille hiérarchiquement structurés à partir de copolymères : synthèse, structuration et propriétés de surface

Ce travail de thèse de doctorat vise à l'élaboration de surfaces poreuses hiérarchiquement structurées à partir de copolymères aux structures bien définies ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés. La chimie des polymères, en constante évolution, a permis dans ce travail de thèse la synthèse de copolymères diblocs de natures diverses par des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée tout aussi variées. En effet, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP), par transfert d'atome (ATRP), par transfert réversible d'addition/fragmentation (RAFT) et par le Cu(0) ont été utilisées pour la synthèse de copolymères diblocs associant un bloc de poly(styrène) à divers blocs d'acrylates ou de 4-vinylpyridine. Intimement associée à un procédé d'élaboration basé sur l'évaporation de solvant, nommé figure de souffle (*trad.* Breath Figure), la synthèse de ces copolymères a permis l'élaboration de surfaces poreuses hiérarchiquement structurées aux échelles du micro et nanomètre. Les différentes phases ont conféré à ces matériaux des propriétés particulières d'adhésion, de mouillabilité ou encore de bioactivité. Ces recherches doctorales ont bénéficié de la double compétence du laboratoire en chimie et en physico-chimie des polymères. En effet, des techniques de microscopie (optique, à force atomique ou électronique), de diffusion de rayonnement (neutrons et rayon-X aux petits angles) ainsi que des tests de pégosité et de mouillabilité ont permis l'étude de la structuration des films ainsi que l'étude de leurs propriétés de surface.

Mots clés : copolymère à blocs, polymérisation radicalaire contrôlée, structure hiérarchique, film polymère nid d'abeille, mouillabilité, adhésion

Design of hierarchically structured honeycomb film based on copolymers: synthesis, structuration and surface properties

The present studies aim at designing hierarchically structured porous surface from copolymers with well defined structures. As a science in constant evolution, polymer chemistry, enable the synthesis of diblock copolymers with different natures by the mean of various radical controlled polymerization techniques. Indeed, radical controlled polymerization with nitroxyde (NMP), by atom transfer (ATRP), by reversible addition/fragmentation transfer (RAFT) or by Cu(0) were used for the synthesis of diblock copolymers based on polystyrene and different acrylates or 4-vinylpyridine blocks. The intimately association between a fast solvent evaporation process named the Breath Figure and the synthesis of the copolymers enable the production of hierarchically structured materials from micro to nanoscale. The nature of the different blocks confers adhesion, wettability or bioactivity properties to these materials. These researches benefit from the chemistry and physico-chemistry laboratory competences. Indeed, microscopy techniques (optical, atomic force and electronic), scattering (small angle neutron or X-ray) as well as tack or wettability measurements enable the complete characterization of films structuration and point up their properties.

Keywords : block copolymer, controlled radical polymerization, hierarchical structure, honeycomb film, wettability, adhesion