



HAL
open science

Architectures (co)polymères à liens covalents dynamiques

Alexis Brastel

► **To cite this version:**

Alexis Brastel. Architectures (co)polymères à liens covalents dynamiques. Polymères. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLS004 . tel-04009106

HAL Id: tel-04009106

<https://pastel.hal.science/tel-04009106>

Submitted on 1 Mar 2023

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

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



THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI Paris-PSL

**Architectures (co)polymères à liens covalents
dynamiques**

Soutenue par

Alexis BRASTEL

Le 23 février 2022

Ecole doctorale n° 397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité

Chimie des Matériaux

Composition du jury :

Renaud, NICOLAY Professeur, C3M, ESPCI Paris-PSL	<i>Président du jury</i>
Corinne, SOULIE-ZIAKOVIC Maître de Conférence, C3M, ESPCI Paris-PSL	<i>Directrice de thèse</i>
Jean-Pierre, HABAS Professeur, ICGM, Université de Montpellier	<i>Rapporteur</i>
Olivier, SANDRE Directeur de recherche, CNRS LCPO, ENSCBP	<i>Rapporteur</i>
Elodie, BOURGEAT-LAMI Directrice de recherche, CNRS CP2M, CPE Lyon	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier Corinne Soulié-Ziakovic ma directrice de thèse . Merci pour ta confiance accordée pendant ses 3 ans et demi, ton écoute ainsi que la grande autonomie que tu m'as laissée dans l'accomplissement de ce travail. Je suis également très reconnaissant pour ton soutien lors de toutes les épreuves de cette thèse, du concours doctorale à la soutenance en passant par la période du Covid et la rédaction du manuscrit. On a réussi à surmonter tous les obstacles !!!

Je remercie les membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci au Pr. Jean Pierre Habas et au Pr. Olivier Sandre, qui en tant que rapporteurs, m'ont fait des retours très précis et bénéfiques pour améliorer le manuscrit. Je souhaite également remercier la Pr. Elodie Bourgeat-Lami et le Pr. Renaud Nicolaÿ d'avoir accepté d'examiner mon travail. Merci pour les échanges très enrichissants que l'on a pu avoir le jour de la soutenance.

Je souhaite remercier plus particulièrement Renaud Nicolaÿ qui en acceptant d'être mon président de jury a apporté un point final à une histoire qui a débuté il y a maintenant un plus de quatre ans au laboratoire MMC (avant que celui-ci ne devienne le C3M) lorsque je suis arrivé en stage de master. Merci de m'avoir fait découvrir la chimie des esters boroniques et la synthèse en grande quantité au laboratoire (qui n'est pas forcément la chose la plus aisée !). Merci de m'avoir fait grandir scientifiquement tout au long de ces 4 ans.

Je tiens à remercier tous les membres permanents du laboratoire pour leur aide et les discussions scientifiques que nous avons eues. Merci à Michel Cloître (directeur du laboratoire) pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et les échanges scientifiques sur la rhéologie et la diffusion dynamique de la lumière, à François Tournilhac pour l'aide en infrarouge, Laurent Corté pour les échanges en salle de réunion, Sophie Norvez pour les essais en TEM (même si ceux-ci ne se sont pas avérés concluants), Nathan Van Zee pour les nombreux conseils scientifiques (en CDM meeting, sur la SAXS, ...) ainsi que Stefano Aime pour les discussions enrichissantes par rapport à la diffusion de la lumière qui m'ont grandement aidé.

Je souhaite remercier Isabelle Marlart pour la gestion de la sécurité et de l'informatique au laboratoire et Aroul Radja pour son aide au niveau administratif.

Au niveau expérimental, je souhaite remercier l'ensemble des techniciens et ingénieurs d'études que j'ai pu côtoyer aux cours de ces 4 ans : Anne-Claire Dumanois (pour la synthèse du monomère fonctionnel utilisé lors de mon stage de master), Thomas Aubineau (pour la spectroscopie RMN), Mickaël Pomes-Hadda (pour l'aide en rhéologie) et Gaëlle Carré de Lusançay (pour l'aide au laboratoire et les bons moments passés en dehors).

J'en arrive maintenant aux différents stagiaires, doctorants, post-doctorants avec qui j'ai partagé ces 4 ans de vie de labo.

Je souhaite remercier chaleureusement Antoine Breuillac qui m'a encadré lors de mon stage de master. Merci pour tes conseils et ton aide pendant le stage puis pendant la thèse et même après (et je pense que tu n'as pas trop mal fait les choses car tu m'as donné envie de rester en doctorat au laboratoire). Merci d'avoir fait le déplacement de Montpellier pour assister à ma thèse, c'était ouf !

Avant de faire cette thèse, je suis arrivé en tant que stagiaire au laboratoire et je souhaitais remercier l'ensemble des autres stagiaires qui ont permis de rendre ces 6 premiers mois incroyables et qui m'ont donné envie de prolonger l'expérience au laboratoire : Louise, Chloé, Margarita, Elodie, Naima, Maika, Cyprien, ...

Après avoir été stagiaire, je suis devenu à mon tour maître de stage et je tenais à remercier Chloé Jost de m'avoir supporté pendant son projet 3A au sein du laboratoire. Même si avec les règles Covid, ton travail expérimental a été écourté, tu m'as grandement aidé dans la compréhension de mes systèmes copolymères en peignes et de leur auto-assemblage en solvant sélectif et je te souhaite le meilleur dans l'accomplissement de ta thèse.

Je souhaite remercier les anciens du laboratoire (#MMC is on fire) Maddalena Mattiello, Sarah Goujard, Quentin Nozet, Julien Crozzolo qui m'ont accueilli au sein du laboratoire et qui ont rendu cette intégration aussi facile.

Je voudrais également remercier l'ensemble des post-doctorants que j'ai pu côtoyer aux cours de ces 4 ans et qui m'ont aidé de près ou de loin : Florent Caffy (merci pour la transmission des bonnes pratiques de laboratoire), Mohammad Maaz, Camille Bakkali-Hassani, Jaroslav Minar, Emeline Placet, Marta Abellan-Flos, Anna Kharlamova, Noushin Hasanabadi, Quentin Sallembien, Quentin-Arthur Poutrel, Georges Formon, Estelle Palierse, Paolo Edera, Léo Gury, Chirine Ben Osman, Iurii Antoniuk, Raphaël Michel, Bogdan Tarus, Ralm Ricarte.

Je souhaite à présent remercier l'ensemble des doctorants de ma promotion : Olivia Kool, Larissa Hammer, Mailie Roquart, Stefania Traettino, Phuong-Anh Dang et Sélène Chappuis. Je voudrais vous remercier pour la super ambiance pendant ses 3 ans et demi. Je pense qu'on a réussi à créer une dynamique incroyable au sein du labo et je suis sûr que celle-ci va perdurer même après notre passage. Merci pour tous le temps passé au laboratoire et en dehors (à la Montagne, à la Perla, ...). Je tiens à faire une dédicace particulière à Phuong Anh Dang et Sélène Chappuis avec qui j'ai partagé le bureau pendant ses trois ans et demi. Merci de m'avoir supporté au quotidien, merci pour les nombreux échanges scientifiques et les nombreux débats que l'on a pu avoir, merci pour votre soutien dans les moments plus compliqués ainsi que votre joie et votre bonne humeur au quotidien qui m'ont donné l'envie de venir au laboratoire tous les jours.

Travailler dans un laboratoire de recherche, c'est accueillir de nouveaux membres en permanence et par conséquent je souhaite remercier l'ensemble des doctorants actuels qui sont arrivés année après année pendant ses trois ans et demi de thèse : Thomas Vialon, Alexi Riba Bremerch, Imed Ben Tarcha, Clément Desvaux, Alvaro Quinteros Sedano, Maxime Beaugendre (bon courage pour la fin de thèse, tu as Corinne pour toi tout seul à présent !), Jakob Langenbach, Henrique Trevisan, Pierre Marquaille, Violette Mohring, Deyo Maeztu Redin, Diego Ciardi (merci d'avoir supporté trois doctorants en fin de thèse alors que tu commençais la tienne, bon courage pour la suite et je suis persuadé que ton travail sera remarquable), Chiara Marraffa, Bruno Di Dio, Arnaud Chaud. Vous avez su perpétuer l'ambiance du labo et votre bonne humeur au quotidien ont permis de faire de ce labo un cadre de vie exceptionnel (que de moments passés ensemble que ça soit autour de pauses café, lors des repas du crous ou en salle de réunion, lors d'un footing ou d'une session workout, lors d'un week-end à Prague ou tout simplement autour d'un verre au Time Out ou à la Montagne). Je vous souhaite le meilleur pour la suite et suis persuadé que vous allez perpétuer cette cohésion et cette atmosphère incroyable entre doctorants.

Je voudrais à présent remercier l'ensemble de mes amis de Chimie Paris. Que de docteurs maintenant !!! Merci pour tous les moments partagés à Chimie Paris et après. Ca fait déjà trois ans et demi que l'on est diplômé, que le temps passe vite. Merci pour les nombreuses discussions et les nombreux partages sur l'expérience de la thèse. Merci à Antoine et Nicolas d'avoir été mes voisins de laboratoire à l'ESPCI, c'était sympa de vous croiser pour discuter. Je souhaitais remercier mes meilleurs amis de Chimie Paris, Matthieu et Nathan qui malgré la

distance et le Covid sont toujours restés à l'écoute. Bon courage à toi Matthieu pour ta thèse à Oslo et pour ton nouveau rôle de Papa, je te souhaite le meilleur pour la suite.

Merci à mes potes de prépa qui m'ont permis de décompresser après de longues journées passées au laboratoire et m'ont permis de prendre conscience qu'il y avait une vie en dehors du doctorat.

Je voudrais remercier l'ensemble de ma famille pour leur soutien pendant ses 26 ans. Tout d'abord merci à ma sœur Fanny, je te souhaite le meilleur dans ton installation agricole et j'espère que je ferai un bon Tonton pour Marcel. Ensuite merci à mes parents, merci de m'avoir toujours soutenu et supporté pendant ses années d'études. Si j'en suis arrivé là c'est en grande partie grâce à vous. Merci pour m'avoir toujours laissé la possibilité de faire ce que je voulais, de m'avoir encouragé et soutenu au quotidien et de m'avoir permis de voir plus loin.

Enfin j'aimerais avoir une pensée pour les personnes parties mais qui m'ont permis de devenir ce que je suis : mon arrière-grand-mère Jeanne, mon grand-père Lucien, mes grands-mères Renée et Michelle ainsi que Tonton Olivier.

Table des matières

Remerciements	1-6
Abréviations et variables	9-12
Introduction Générale	13-16
Chapitre I Copolymères à blocs amphiphiles à architectures complexes et implémentation de liens stimulables	17-100
Chapitre II Synthèses et caractérisations : pré-polymères PDMS et PEG, co-réseaux PDMS- <i>r</i> -PEG et copolymères en peigne PDMS- <i>g</i> -PEG	101-148
Chapitre III Co-réseaux PDMS- <i>r</i> -PEG : Propriétés et organisation mésoscopique.....	149-214
Chapitre IV Copolymères en peigne PDMS- <i>g</i> -PEG : Dispersions colloïdales, stabilité et déclenchabilité	215-274
Conclusion et perspectives	275-278

Abréviations et variables

a ₀	Aire de la tête hydrophobe
AAm	Acrylamide
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
aT, bT	Coefficient translationnel
ATRP	<i>Atom Transfert Radical Polymerization</i>
CEC	N-carboxyethyl chitosane
D	Coefficient de diffusion translationnel
Đ	Indice de dispersité en masse
DAPEG	PEG-dibenzaldéhyde
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> /diffusion dynamique de la lumière
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> / Analyse mécanique dynamique
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
E'	Module élastique
E''	Module de perte
E _a	Energie d'activation
eq	Equivalent
f	Fraction volumique
FTIR	<i>Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy</i>
G'	Module élastique en cisaillement
G''	Module de perte en cisaillement
GST	Transition de bobines gaussiennes à bobines étirées
h	Constante de Planck
HOMO	<i>High Occupied Molecular Orbital</i>
IRTF	InfraRouge par Transformée de Fourier
k	Constante de Boltzmann
L ₀	Longueur de la partie hydrophobe
LCST	<i>Lower Critical Solution Temperature</i>
LUMO	Low Occupied Molecular Orbital
m	Masse
MBA	N,N-methylene-bis-acrylamide
Mc	Masse critique d'enchevêtrements
Me	Masse entre enchevêtrements
min	Minute
MMA	Méthylméthacrylate
M _n	Masse molaire en nombre
MST	Transition de ségrégation faible à ségrégation forte
M _w	Masse molaire en masse
N	Degré de polymérisation
NHS	N-Hydrosuccimide

ODT	Température de transition ordre désordre
p	Paramètre d'empilement
PAAm	Polyacrylamide
PCL	Polycaprolactone
PDMS	Polydimethylsiloxane
PE	Polyéthylène
PEG	Polyéthylène glycol
PI	Polyisoprène
PMMA	Polyméthylméthacrylate
PNIPAM	Poly(N-isopropylacrylamide)
PS	Polystyrène
PTHF	Polytétrahydrofurane
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
q	Vecteur d'onde
R	Constante des gaz parfaits
RAFT	<i>Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer</i>
R _g	Rayon de giration
R _h	Rayon hydrodynamique
rpm	Rotations par minute
SANS	<i>Small Angle Neutron Scattering</i>
SAXS	<i>Small Angle X-Ray Scattering</i>
SBS	Styrène-Butadiène-Styrène
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i>
SIS	Styrène-Isoprène-Styrène
T	Température
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> / Microscopie électronique en transmission
T _f	Température de fusion
T _g	Transition vitreuse
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet
V ou V ₀	Volume
η	Viscosité
ρ	Masse volumique
T	Taux de relaxation (s ⁻¹)
τ _R	Temps de relaxation terminal

Introduction générale

Développer des matériaux qui répondent aux enjeux écologiques, économiques et sociétaux (recyclables, réparables, peu onéreux) est un défi actuel. Parmi les matériaux innovants, les copolymères à blocs ont une place de choix et on les retrouve dans de nombreuses applications (structuration de surface, encapsulation, filtration, ...). Ils forment des matériaux aux propriétés uniques, combinaison des propriétés de chaque bloc, et organisés à l'échelle mésoscopique de par leur nature amphiphile. Cependant, du fait de l'incompatibilité chimique des blocs, leur synthèse est souvent délicate et ce d'autant plus que les architectures visées sont complexes. A l'heure actuelle, seuls des copolymères à blocs linéaires sont commercialisés à grande échelle comme produits à forte valeur ajoutée.

L'implémentation de liens covalents dynamiques entre blocs de systèmes copolymères répond globalement à la problématique de synthèse : en utilisant des blocs élémentaires équipés d'une ou plusieurs fonctions réactives complémentaires en positions terminales ou latérales, il devient possible de former tout type d'architectures (linéaire, peigne, brosse, étoile, réseau). De surcroît, le catalogue de blocs élémentaires commerciaux peu onéreux, utilisables en l'état ou pouvant être fonctionnalisés simplement, est très large en terme de nature chimique, de taille, de position et de nombre de fonctions réactives.

L'implémentation de liens covalents dynamiques répond également à la problématique de recyclage au sens large. En effet, dans un réseau, leur dynamique associative d'échange confère au matériau des propriétés vitrimères : alors qu'à basse température le matériau se comporte comme un thermodurcissable (propriétés mécaniques, dimensions stables), il peut s'écouler comme un thermoplastique à haute température grâce à la thermo-activation des réactions d'échange des liens. Le matériau peut ainsi être remis en forme, soudé et réparé à chaud. Enfin, certains liens covalents dynamiques sont réversibles dans des conditions douces (pH, molécules compétitrices) : il est donc possible de dissoudre un réseau ou de déclencher un système encapsulant (micelles, hydrogels, ...).

L'objectif de cette thèse est de montrer que la chimie covalente réversible est un outil efficace pour synthétiser des copolymères à blocs à architectures complexes et est un levier pour les recycler et/ou les déclencher. Cette approche *grafting to* basée sur la chimie des imines a permis d'obtenir deux systèmes amphiphiles complexes, des copolymères en peigne et des co-réseaux,

à partir de prépolymères PDMS (hydrophobe) et PEG (hydrophile) munis de fonctions réactives amine et benzaldéhyde.

Ce travail s'articule en trois parties principales. La première porte sur la stratégie de synthèse des architectures copolymères qui repose essentiellement sur la chimie des prépolymères PDMS et PEG choisis. Les deux suivantes ont pour objectif commun d'établir un lien entre structures et propriétés des architectures synthétisées, les co-réseaux amphiphiles PDMS-*r*-PEG d'une part et les dispersions colloïdes de copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG d'autre part.

Le chapitre I est une étude bibliographique des systèmes copolymères amphiphiles et de leur intérêt. Les voies de synthèse traditionnelles employées pour obtenir des architectures en peigne et des co-réseaux sont présentées pour identifier la stratégie la plus adaptée à nos systèmes. La chimie des liens réversibles, supramoléculaires et covalents dynamiques, est décrite et leur intérêt pour obtenir des matériaux copolymères stimulables illustré à travers quelques exemples. L'accent est mis sur la liaison imine, que nous utiliserons dans notre étude comme outil de formation, de déclenchabilité et de recyclage de nos systèmes copolymères.

Le chapitre II décrit les différentes synthèses réalisées pour notre étude. Dans un premier temps, les prépolymères commerciaux (PDMS et PEG) et leur éventuelle fonctionnalisation (PEG-OH converti en PEG-benzaldéhyde) sont présentés. Les protocoles de synthèse des co-réseaux PDMS-*r*-PEG et des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG sont ensuite exposés. Enfin, la formation des liens imines dans ces systèmes est mise en évidence par spectroscopie FTIR et RMN ¹H et le caractère réticulé des co-réseaux est démontré par des tests de gonflement. Les propriétés de ces systèmes sont décrites dans la suite du manuscrit.

Le chapitre III est consacré à l'étude des propriétés des co-réseaux PDMS-*r*-PEG en fonction du taux de réticulation. Après avoir présenté l'évolution de leurs propriétés thermiques et thermomécaniques, nous mettons en évidence et quantifions la dynamique d'échange par transimination par une étude rhéologique. Cette dynamique est mise à profit dans des tests de recyclage et de reprocessabilité à chaud. Cette dernière expérience a mis en évidence une instabilité thermique des matériaux dont nous montrons qu'elle est causée par les amines libres pendantes du PDMS. La conversion complète de ces fonctions amines en fonctions imines permet de restaurer la stabilité thermique des co-réseaux sans impacter fortement leurs propriétés. Enfin, les différentes analyses des co-réseaux révèlent qu'ils présentent une

séparation de phase. Des analyses en diffusion des rayons X (SAXS) et en microscopie à force atomique (AFM) ont été conduites pour la caractériser.

Dans le chapitre IV, nous étudions les propriétés d'auto-assemblages des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG en solvant sélectif (eau). Après avoir décrit la méthode de nanoprécipitation, l'évolution temporelle des objets colloïdaux formés par le copolymère greffé à 75% (Graft-75) est suivie par DLS et RMN ¹H. Leur capacité à encapsuler et délivrer de façon contrôlée des principes actifs est ensuite présentée. Enfin, une étude préliminaire permet de poser la preuve de concept que les copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG sont de bons candidats pour stabiliser des émulsions déclenchables par rupture des liens imines.

Chapitre I

Copolymères à blocs amphiphiles à architectures complexes et implémentation de liens stimulables

Chapitre I : Copolymères à blocs amphiphiles à architectures complexes et implémentation de liens stimulables

Table des matières

Introduction	21
1. Pourquoi vouloir faire des copolymères à blocs ?.....	22
a. Place des copolymères à blocs dans le domaine des polymères	22
b. Intérêt des copolymères à blocs : auto-assemblage et micro-séparation de phase	23
i. Comportement et applications en masse	23
ii. Comportement en solvant sélectif ⁷ – copolymères amphiphiles	28
2. Copolymères à blocs amphiphiles à architectures complexes	31
a. Méthodes de synthèse des copolymères en peigne A-g-B	32
i. Méthode grafting to	32
ii. Méthode grafting from	34
iii. Méthode grafting through	38
b. Méthodes de synthèse des co-réseaux amphiphiles	40
i. Copolymérisation d'un monomère et d'un macro-monomère	41
ii. Copolymérisation séquencée d'unités hydrophobes suivie d'une commutation de l'un des blocs en bloc hydrophile.....	43
iii. Réticulation d'un copolymère amphiphile tribloc ou multibloc	44
iv. Réticulation d'oligomères hydrophiles/hydrophobes : méthode <i>grafting to</i> appliquée aux co-réseaux amphiphiles.....	47
c. Stratégie retenue pour la synthèse de nos architectures copolymères.....	51
3. Chimie dynamique réversible : un outil pour des matériaux plus « verts ».....	51
a. Copolymères à blocs supramoléculaires	52

i.	Copolymères à blocs formés par liaisons hydrogène	52
ii.	Copolymères à blocs formés par interactions ioniques.....	54
b.	Copolymères à blocs formés par chimie covalente réversible	56
i.	Réaction de Diels-Adler	56
ii.	Liaison ester boronique.....	58
iii.	Liaison disulfure	59
iv.	Bases de Schiff : liaisons oxime, hydrazone, acylhydrazone, imine	61
4.	Copolymères à blocs à liens imines	65
a.	Chimie des imines	65
i.	Synthèse et mécanisme de formation	65
ii.	Conditions d'équilibre	68
iii.	Réactions des imines.....	69
b.	Organisation des copolymères à liens imines en solution.....	72
i.	Copolymères à blocs linéaires	72
ii.	Copolymères à blocs en peigne.....	74
iii.	Vésicules, étoiles, nanoparticules	75
c.	Co-réseaux et gels à points de réticulation imines	78
5.	Co-réseaux amphiphiles : choix des blocs polymères de l'étude.....	82
	Références	83

Introduction

Les copolymères à blocs sont composés de plusieurs blocs polymères de nature chimique différente, et le plus souvent incompatibles. Au cours des dernières décennies, l'intérêt académique et industriel pour ces matériaux a été croissant. En effet, ils présentent des propriétés originales, combinaison de celles de chacun des blocs, qui peuvent être modulées aisément (nature chimique, taille et fraction massique des blocs). L'incompatibilité entre blocs conduit le copolymère à s'organiser (micro-séparation de phase) et les morphologies dépendent directement des paramètres physico-chimiques des blocs comme il a été montré par Ludwik Leibler¹ en 1980 pour les copolymères linéaires en masse.

Cependant, en raison de cette incompatibilité, les copolymères à blocs ne sont pas aisés à synthétiser, et ce d'autant plus qu'on recherche une architecture complexe (peigne, brosse, étoile, co-réseau) et amphiphile (blocs hydrophiles et hydrophobes). Pour répondre à ce besoin, de nombreuses stratégies ont été développées : *grafting through*, *grafting to*, *grafting from*, ... qui permettent de lier entre eux les différents blocs.

Habituellement, les liens formés sont covalents et les copolymères formés dans le cadre de réseaux therm durcissables, s'ils présentent des propriétés intéressantes, ne répondent pas aux enjeux économiques et sociaux actuels car ils ne sont pas recyclables. L'introduction de liens réversibles, supramoléculaires ou covalents dynamiques, est une première réponse, puisqu'ils peuvent être stimulés en température ou en présence de molécules compétitrices.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'utilisation de liens imines, capables d'être hydrolysés ou échangés, pour former des copolymères à blocs amphiphiles PDMS-PEG d'architecture peigne et co-réseaux. Dans une première partie, nous passons en revue les différentes méthodes de synthèse de ce type de copolymères amphiphiles pour évaluer la stratégie la plus adaptée à notre système. Nous présentons ensuite quelques systèmes copolymères à liens dynamiques (supramoléculaire et covalent) pour identifier le lien le plus aisé à implémenter et à stimuler. Parmi les chimies présentées, nous portons une attention particulière à celle des imines, qui sera retenue pour notre système, et présentons quelques exemples de la littérature l'utilisant. Pour conclure, nous présentons la stratégie que nous avons adoptée pour la synthèse de copolymères en peigne et de co-réseaux.

1. Pourquoi vouloir faire des copolymères à blocs ?

a. Place des copolymères à blocs dans le domaine des polymères

Les copolymères sont des polymères synthétisés à partir de plusieurs types de monomères. On distingue différents types de copolymères selon la distribution des unités monomères dans la chaîne : copolymères statistiques (répartition aléatoire des unités monomères), copolymères à gradient (gradient de composition en unités monomères), copolymères alternés, copolymères à blocs (longues séquences d'un même type de monomère).

La synthèse des copolymères à blocs a été rendue possible grâce au développement de nouvelles stratégies de synthèse, en particulier la polymérisation vivante au début des années 1950.²

Les copolymères à blocs les plus étudiés et utilisés sont linéaires (diblocs, triblocs) mais il existe des structures plus complexes, comme des copolymères en peigne³ ou en étoile⁴.

L'intérêt pour les copolymères à blocs, apparu dans les années 1970, est croissant et culmine dans les années 2010, comme en témoignent le nombre de publications sur cette période (Figure I. 1a).⁵ En parallèle, sur cette même période, leur production à l'échelle industrielle s'est fortement développée, même si celle-ci est assez faible devant la production mondiale de polymères classiques (Figure I. 1b). Par exemple, en 2002, la production de copolymères à blocs représentait moins de 0,5% de la production de plastiques (200 millions de tonnes).⁶

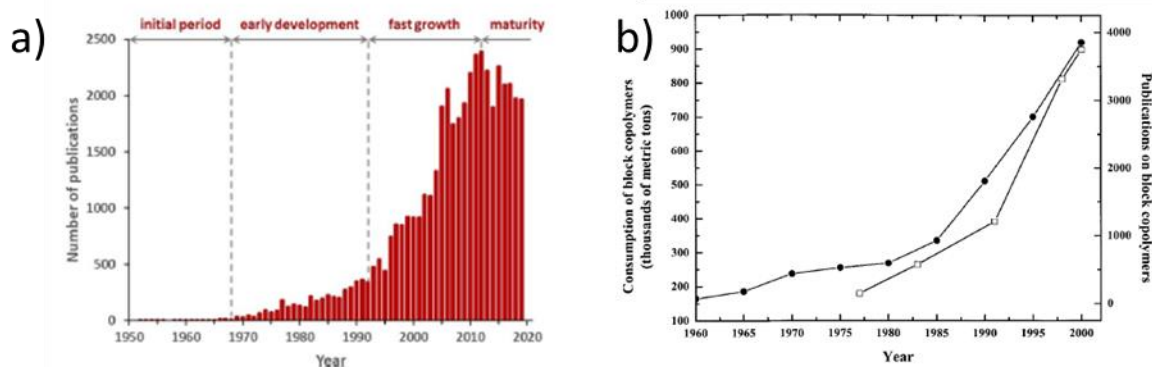


Figure I. 1 Importance des copolymères à blocs : a) nombre de publications entre 1950 et 2019⁵
b) Consommation de copolymères à blocs⁷

b. Intérêt des copolymères à blocs : auto-assemblage et micro-séparation de phase

L'intérêt pour les copolymères à blocs repose sur leurs propriétés uniques qui combinent les propriétés de chaque bloc (mécaniques, thermiques ...). En effet, l'incompatibilité chimique des blocs résulte en leur séparation et leur auto-assemblage (le plus souvent par forces de dispersion) en domaines afin de minimiser leur énergie interfaciale. Ce comportement conduit alors à des structures organisées à l'échelle mésoscopique en masse ou dans un solvant sélectif. Nous allons maintenant préciser les conditions nécessaires à ces organisations et les paramètres qui les gouvernent.

i. Comportement et applications en masse

En plus des paramètres habituels tels que les masses molaires moyennes et l'indice de dispersité en masse (M_n , M_w , \mathfrak{D}), on doit s'intéresser à la fraction volumique de chaque bloc, au degré d'incompatibilité des blocs, caractérisé par le paramètre d'interaction de Flory χ et au type d'architecture (linéaire, peigne, ...).

Leibler a théorisé le comportement des copolymères diblocs linéaires AB et prédit leurs morphologies, en fonction du degré de polymérisation N du copolymère, de l'incompatibilité χ des blocs et de leur fraction volumique f .¹ On voit ainsi que pour une valeur suffisante de χN ($\chi N > 10$), la micro-séparation de phase apparaît et, selon la fraction volumique d'un bloc, conduit à des morphologies lamellaire, hexagonale, gyroïde bicontinue et cubique face centrée (Figure I. 2).⁸

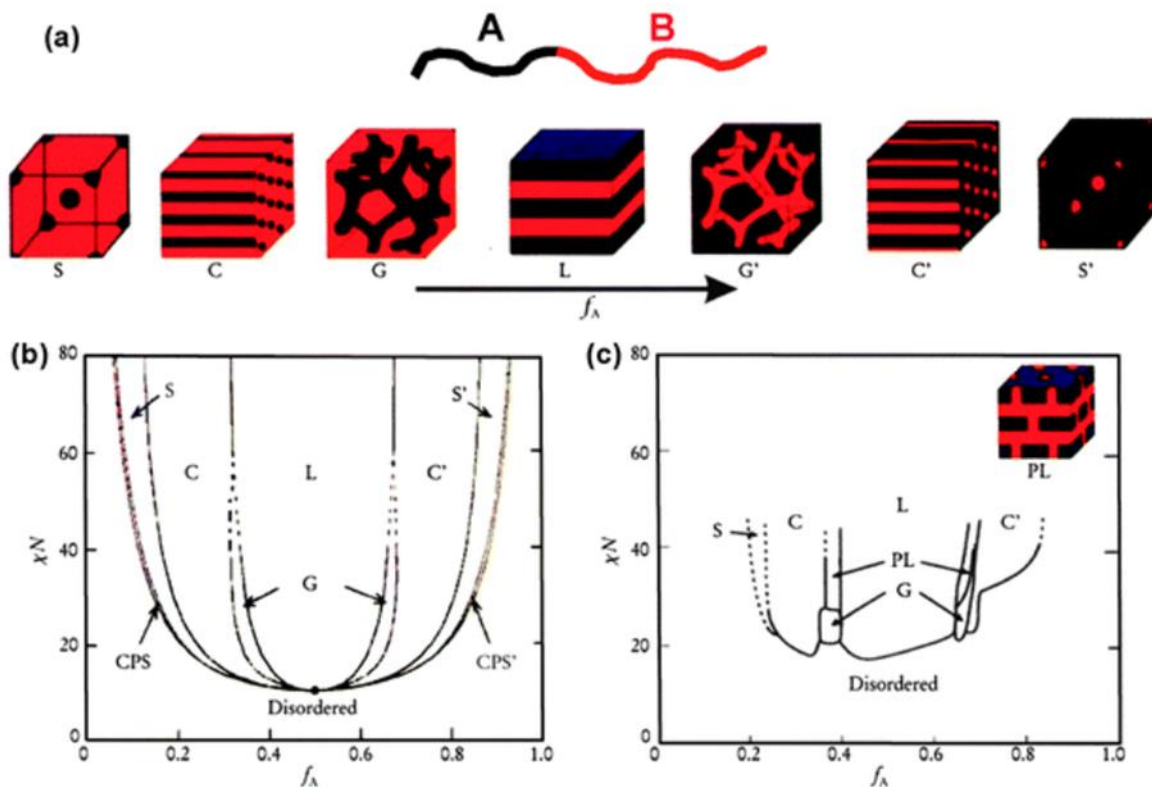


Figure I. 2 a) Morphologies à l'équilibre de copolymères diblocs AB en masse en fonction de la fraction volumique f_A du bloc A : S/S'- sphères cubiques faces centrées, C/C'- cylindres hexagonales compacts, G/G' - gyroïdes bicontinus et L - lamellaire. b) Diagramme de phase théorique d'un dibloc AB obtenu en portant χN en fonction de la fraction volumique du bloc A f_A avec χ le paramètre de Flory-Huggins et N le degré de polymérisation c) Diagramme de phase expérimental du copolymère à blocs polyisoprène-polystyrène. (issu de la référence ⁸)

Le paramètre d'interaction χ présente une dépendance avec la température.⁹ Expérimentalement, il a été démontré que, pour un mélange de deux polymères, le paramètre d'interaction χ prend la forme suivante : $\chi_{1-2} = A + \frac{B}{T}$ avec A et B, des paramètres propres à chaque polymère¹⁰.

On peut ainsi observer des transitions (ODT, MST, GST) en fonction de la température et l'apparition de morphologies intermédiaires et moins marquées (Figure I. 3). On notera que dans le cas de blocs hautement incompatibles (ségrégation forte), aucune transition n'est observée avec la température.

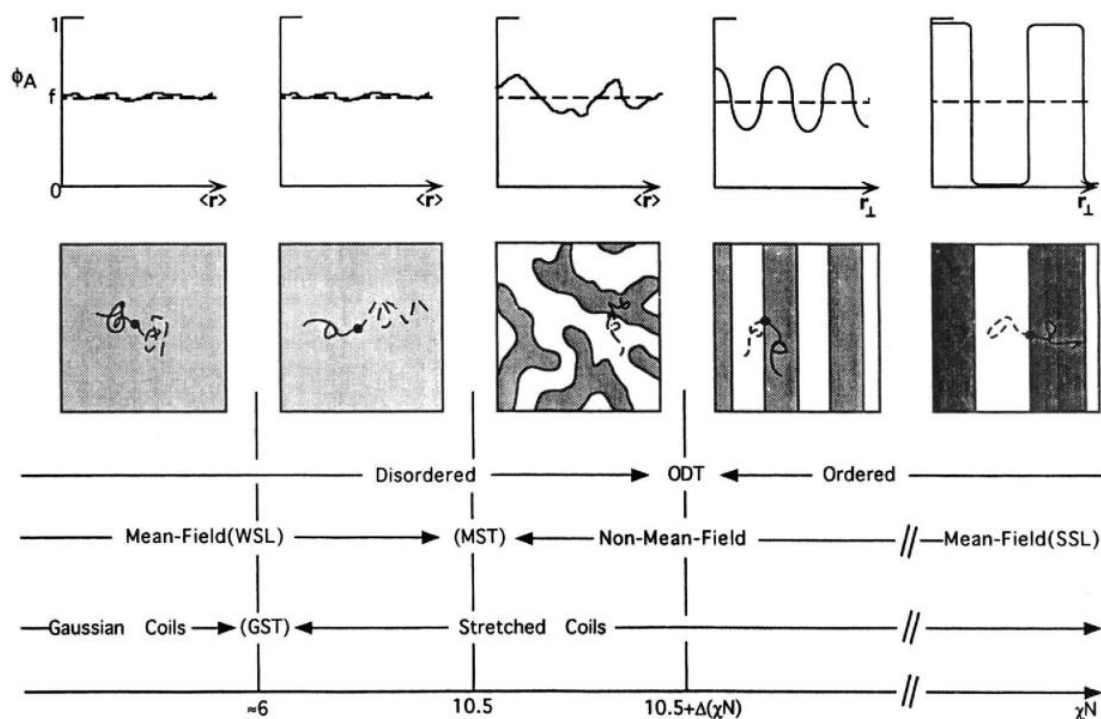


Figure I. 3 Représentation des états de ségrégation pour un copolymère dibloc symétrique en fonction de la valeur du produit χN . Les transitions sont associées à des températures caractéristiques : ODT - température de transition ordre-désordre, MST - transition ségrégation faible à ségrégation forte, GST - transition de bobines gaussiennes à bobines étirées¹⁰

La prédiction des morphologies d'architectures copolymères plus complexes (triblocs ABC, peigne, étoiles, etc...) est plus difficile même si des études théoriques concernant des triblocs ABC et ABA^{11,12} ou des architectures dendritiques ou en brosse^{13,14} existent.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le marché des copolymères à blocs ne représente qu'une très petite fraction de celui des matériaux polymères. En masse, ils sont essentiellement utilisés comme matériaux résistants aux chocs (élastomères thermoplastiques SBS, SIS) et dans la comptabilisation d'homopolymères.⁷

Les élastomères thermoplastiques sont des copolymères linéaires qui se composent de blocs souples (T_g inférieure à la température d'utilisation) et de blocs rigides (semi-cristallins ou vitreux à la température d'utilisation). Parmi les blocs souples on retrouve le polybutadiène, le polyisoprène, les polysiloxanes, Et parmi les blocs rigides, le polystyrène, les polyesters ou les polyamides.¹⁵ On distingue les copolymères styréniques (diblocs ou triblocs type SBS, SIS) et les copolymères multiblocs (polyuréthanes, polyesters, polyamides, ...). Les copolymères

styréniques sont obtenus par polymérisation vivante pour permettre la croissance successive de chaque bloc¹⁶, tandis que les copolymères multiblocs sont obtenus par réactions d'addition ou de condensation.¹⁷

Ces élastomères sont réticulés physiquement, par cristallisation des blocs rigides (sphérulites). Ainsi, contrairement aux élastomères traditionnels qui sont réticulés chimiquement, il est possible de les recycler et les remettre en forme à chaud, au-delà de la fusion des blocs cristallins.

D'autres architectures permettent également d'obtenir des élastomères thermoplastiques. Par exemple, Chen et al¹⁸ ont synthétisé un copolymère à blocs en brosses dont le squelette est une chaîne styrénique et les chaînes latérales des polyacrylates (polyesters) porteurs d'une fonction amide terminale (Figure I. 4). Les fonctions amides des chaînes latérales s'associent entre elles par liaison hydrogène et conduisent à une séparation de phase des brosses souples et du squelette PS rigide. En chauffant, les liaisons hydrogènes se relâchent et permettent de réparer le matériau.

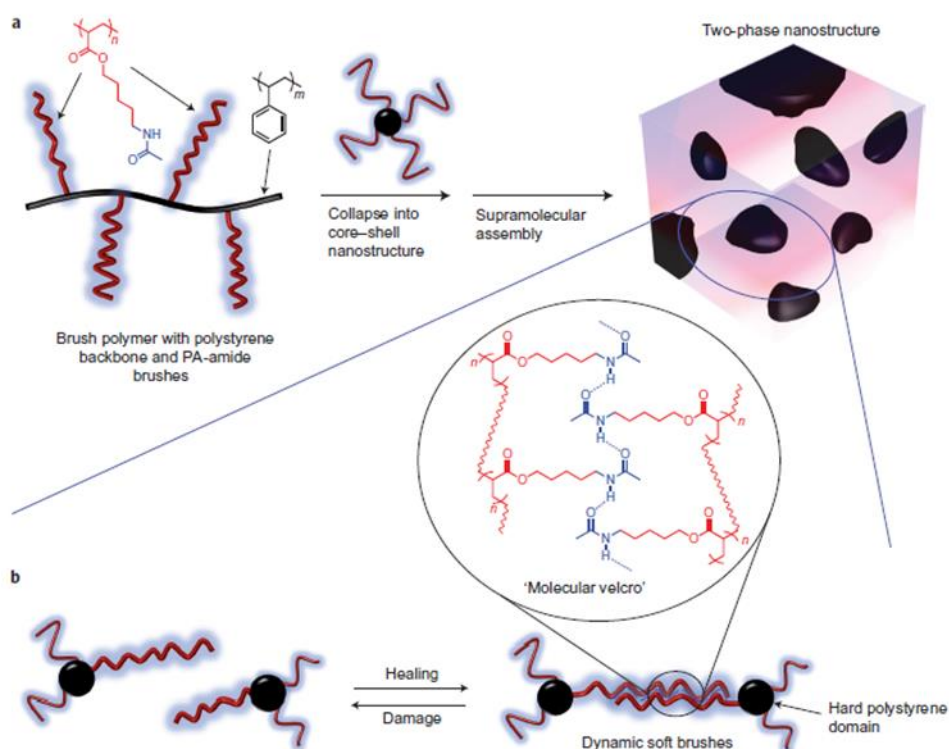


Figure I. 4 Concept de fabrication de systèmes polymériques autoréparables basé sur des polymères multiphasiques de structures brosses : a) structure chimique des brosses et nanostructuration du matériau b) schéma présentant le principe d'autoréparation par dissociation/association des chaînes pendantes par liaisons hydrogène¹⁸

Dans le cas de réseaux à réticulation chimique formés de copolymères à bloc, l'une des applications les plus connues est la lentille de contact souple. Le matériau, un co-réseau amphiphile, assure la biocompatibilité par son caractère hydrophile et la diffusion de l'oxygène jusqu'à la cornée par son caractère hydrophobe. Les matériaux actuels ont de faibles modules élastiques, avec un taux de mouillage important et un haut taux de perméabilité à l'oxygène (Figure I. 5).¹⁹

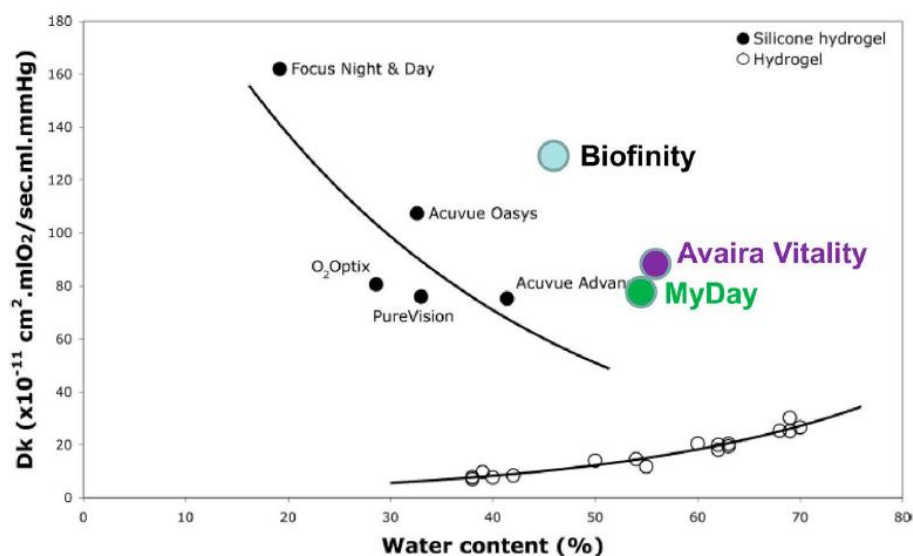


Figure I. 5 Perméabilité à l'oxygène en fonction de l'hydratation de lentilles de contacts. Comparaison des performances de lentilles hydrogel et hydrogel siliconé. La troisième génération de lentilles de contact correspond aux points colorés sur le diagramme²⁰

Les copolymères à blocs sont également utilisés pour compatibiliser des mélanges de polymères. Utilisés en faible quantité (quelques pourcents massiques), ils migrent à l'interface, réduisent la tension interfaciale entre les polymères incompatibles et permettent ainsi d'éviter une séparation de phase.²¹⁻²³

Enfin, parce qu'ils se structurent de façon régulière et à une échelle nanométrique, les films de copolymères à blocs peuvent être utilisés en nanolithographie (*directed self assembly technique*) pour réaliser des composés électroniques aux motifs très précis. La Figure I. 6 présente des films de copolymères diblocs asymétrique PS-*b*-PMMA, obtenus par spin-coating d'une solution à 1 wt% dans le toluène et suivi d'un recuit à 120°C pendant 24h sous vide afin d'induire la microséparation de phase.²⁴⁻²⁷

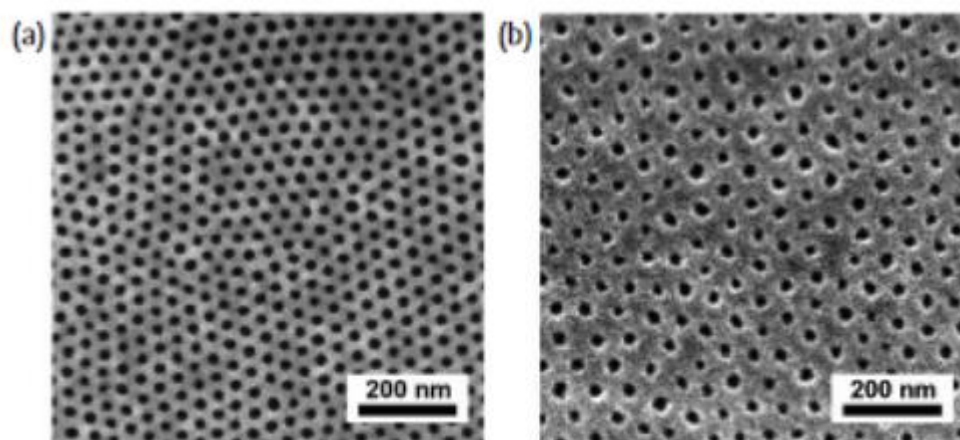


Figure I. 6 Films minces d'un copolymère à bloc PS-*b*-PMMA : a) sphères PMMA dans la matrice PS, b) cylindres PMMA dans la matrice PS ²⁷

ii. Comportement en solvant sélectif⁷ – copolymères amphiphiles

On l'a vu, l'incompatibilité des blocs conduit les copolymères à s'organiser pour minimiser les énergies d'interface. En solution, si le solvant est sélectif d'un des blocs, le copolymère s'organisera pour minimiser les interactions entre le solvant et les blocs incompatibles. Ce comportement, observé en solvant organique ou dans l'eau^{8,28,29}, est particulièrement intéressant pour organiser des copolymères amphiphiles en solution aqueuse. Dans ce cas, l'un des blocs doit être hydrophile et un autre hydrophobe, ce sont des copolymères amphiphiles.

Les morphologies atteignables - micelles sphériques, bâtons, lamelles, vésicules, ... - dépendent de nombreux paramètres : architecture des copolymères à blocs, rapport volumique entre les parties hydrophile et hydrophobe, nature chimique et rapport des solvants (systèmes biphasiques), concentration en copolymère,⁸ ...

Pour les copolymères diblocs amphiphiles, à l'image des tensio-actifs amphiphiles, deux paramètres permettent de prédire l'organisation : le paramètre d'empilement p (*packing*), défini par $V_0/(a_0L_0)$ (avec V_0 le volume totale du surfactant, a_0 l'aire de la tête hydrophobe, et L_0 la longueur de la queue hydrophobe) et la courbure spontanée C_0 est inversement proportionnelle à la longueur L_0 de la partie hydrophobe (Figure I. 7).³⁰

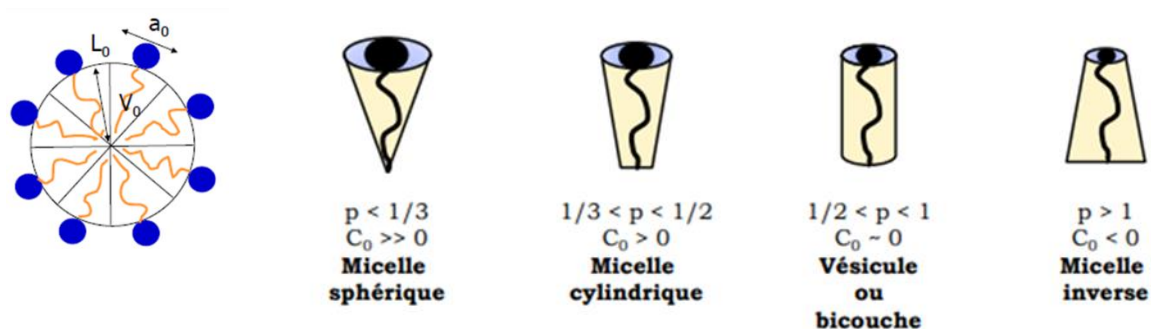


Figure I. 7 Représentation schématique d'un tensio-actif amphiphile (partie bleue : tête polaire, partie orange : queue hydrophobe) et des morphologies adoptées par un tensio-actif en solution aqueuse en fonction du paramètre d'empilement p et de la courbure spontanée C_0 ³¹

Si le bloc hydrophile est le plus important, le copolymère s'auto-assemble en micelle sphérique. L'allongement du bloc hydrophobe conduit à une augmentation du paramètre d'empilement p et à des morphologies de type micelles cylindriques, lamelles ou vésicules. (Figure I. 8)

Cependant, il peut être difficile de prédire la structure des objets formés, le paramètre d'empilement ne pouvant être déterminé de façon aussi précise que pour les tensioactifs ioniques. De plus, des paramètres extérieurs tel que le pH et/ou la présence de sels peuvent induire une modification dans les morphologies observées.³¹

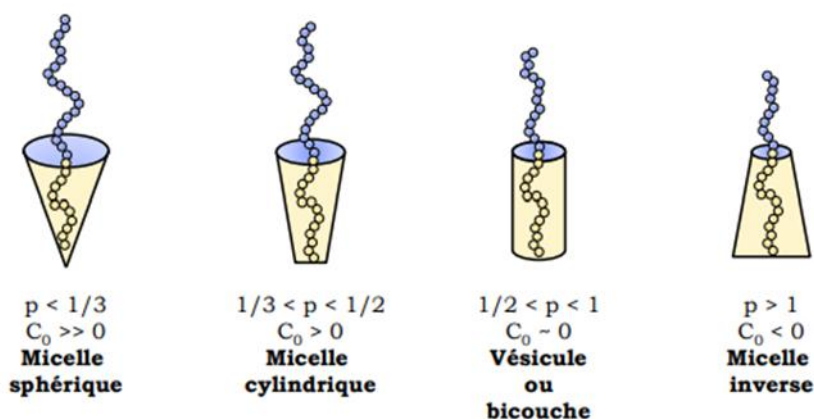


Figure I. 8 Représentation des morphologies adoptées par un copolymère dibloc amphiphile en solution aqueuse en fonction du paramètre d'empilement p et de la courbure spontanée C_0 ³¹

Les morphologies les plus fréquentes sont les micelles, les bâtons, les lamelles et les vésicules.^{32,33} Cependant, à concentration élevée de copolymères (gamme autour de 40% à 50% en masse), on observe des structures plus complexes, comparables à celles obtenues en masse (Figure I. 9).

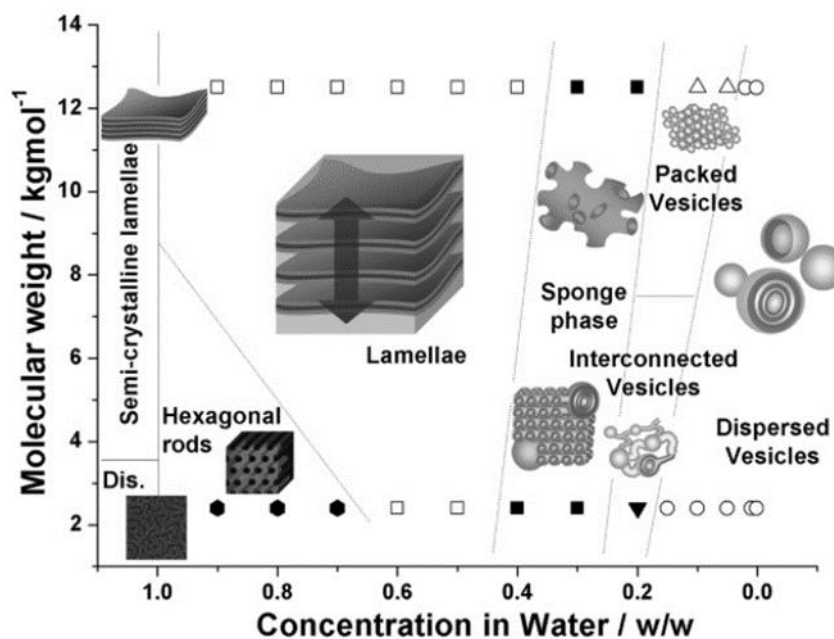


Figure I. 9 Diagramme de phase expérimental obtenu pour un copolymère dibloc poly(ethylene oxide)-co-poly(butylene oxide) en fonction de sa masse molaire et de sa concentration en phase aqueuse³³

En solution, l'auto-assemblage des copolymères à bloc amphiphiles permet d'envisager de nombreuses applications.⁸ Leur auto-assemblage sous forme de nanoparticules avec un cœur hydrophobe peut être utilisé pour l'encapsulation d'une substance active et son relargage contrôlé et localisé³⁴. Leur utilisation comme nanoréacteurs est également possible compte-tenu de l'importante interface entre la phase hydrophile et la phase hydrophobe.³⁵

Par leur adsorption sélective aux interfaces, ils peuvent être utilisés pour stabiliser des émulsions (propriétés tensioactives)³⁶⁻³⁹ ou des mélanges de polymères^{40,41}.

2. Copolymères à blocs amphiphiles à architectures complexes

Les deux architectures amphiphiles étudiées dans ce travail de thèse sont les copolymères à blocs en peigne et les co-réseaux (Figure I. 10). Les copolymères en peigne sont constitués d'un squelette central hydrophile (ou hydrophobe) et de chaînes polymères pendantes hydrophobes (resp. hydrophiles). Les co-réseaux combinent des blocs multifonctionnels hydrophiles et hydrophobes liés entre eux de manière covalente.

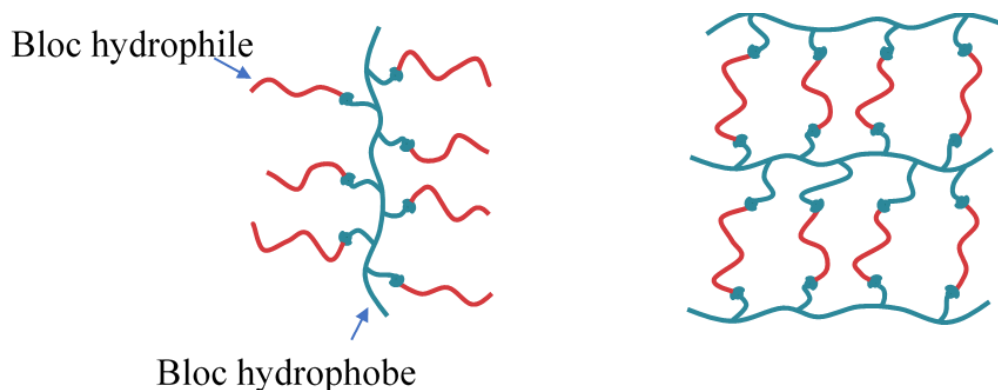


Figure I. 10 Architectures amphiphiles étudiées : a) copolymères en peigne, b) co-réseaux.

Les copolymères à blocs linéaires peuvent être synthétisés par différentes méthodes, notamment par polymérisation séquencée des monomères. Il s'agit le plus souvent d'une polymérisation vivante avec ajout successif des monomères dans le milieu réactionnel. Il est également possible de coupler deux blocs par formation d'une liaison covalente.^{2,42}

Certaines de ces méthodes sont transposables ou utilisées lors de la synthèse d'architectures complexes tel que le couplage de plusieurs blocs ensemble ou la polymérisation de macromonomère.

a. Méthodes de synthèse des copolymères en peigne A-g-B

Trois grandes stratégies existent pour synthétiser des copolymères en peigne : la méthode *grafting to*, la méthode *grafting from* et la méthode *grafting through*⁴³. Celles-ci sont représentées schématiquement dans la Figure I. 11 et seront détaillées dans la suite.

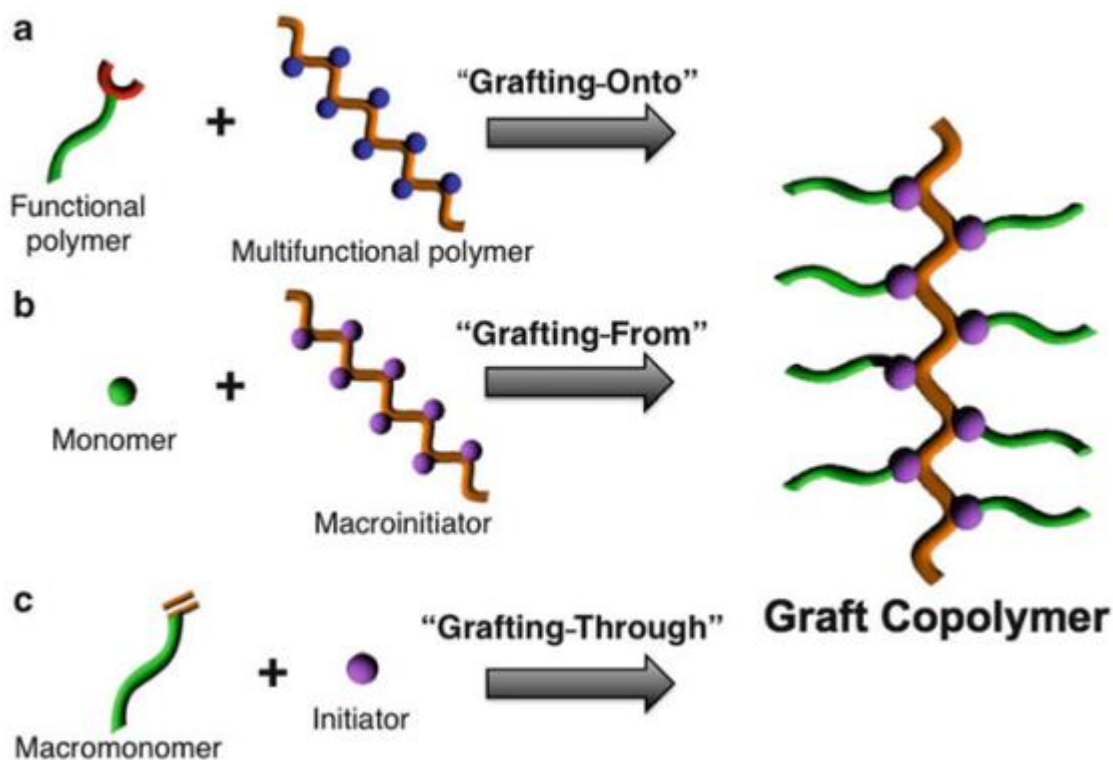


Figure I. 11 Stratégies de synthèse des copolymères à blocs greffés : a) méthode *grafting to*, b) méthode *grafting from* et c) méthode *grafting through*⁴³

i. Méthode *grafting to*

La méthode *grafting to* consiste à faire réagir la fonction terminale de chaînes polymères B sur les fonctions réactives latérales d'une chaîne polymère A. On obtient alors un copolymère en peigne A-g-B.

Cette méthode repose donc sur le fait que chaque polymère doit être équipé de fonctions réactives entre elles. Par exemple, Balci *et al.*⁴⁴ ont utilisé la substitution nucléophile de groupes halogénés pendants par des PEG-alcoolates monofonctionnels (Figure I. 12a). Gacal *et al.*⁴⁵ se sont appuyés sur la réaction de Diels-Adler pour greffer des chaînes PEG ou PMMA équipés de groupes maléimides sur un squelette PS équipé de groupes pendants anthryles (Figure I. 12b). Cependant, la voie la plus fréquente de greffage repose sur des réactions de chimie *click*, notamment entre un azoture et un alcyne.⁴⁶⁻⁵⁰ Par exemple, Demirci et Tasdelen⁴⁹ ont synthétisé par ouverture de cycle des polycaprolactones équipées d'une fonction alcyne terminale qui sont

ensuite greffées sur un poly(chlorure de vinyle) dont les fonctions latérales chlorures ont été modifiées en fonctions azotures (fonctions *azide* en anglais) (Figure I. 12c). Zhang et al⁴⁶ ont également synthétisé des poly(caprolactones)-*g*-poly(éthylène glycol) en peigne par cette voie et étudié leur auto-assemblage en phase aqueuse à 1mg/mL. Ils s'organisent en micelles sphériques dont la taille dépend du taux de greffage, le diamètre hydrodynamique variant entre 10 et 40 nm.

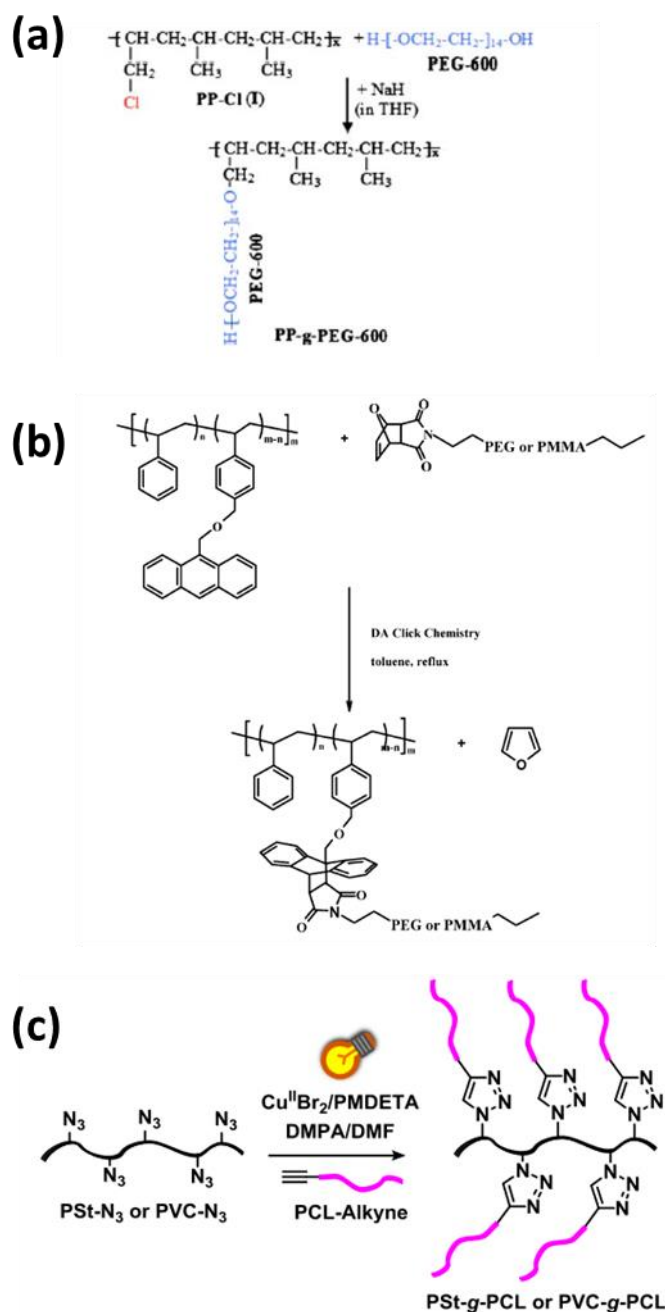


Figure I. 12 Exemples de synthèse de copolymères en peigne par la méthode grafting to : a) par substitution nucléophile d'halogène⁴⁴, b) par réaction de Diels-Adler⁴⁵, c) par chimie click azoture-alcyne⁴⁹

La synthèse de copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG repose en général sur la réaction d'hydrosilylation (Figure I. 13).⁵¹⁻⁵⁴ Les chaînes PEG sont équipées d'une fonction alcène terminale qui peut réagir sur les fonctions hydrogénosilane (Si-H) de la chaîne PDMS en présence d'un catalyseur, le plus souvent du platine.⁵⁵

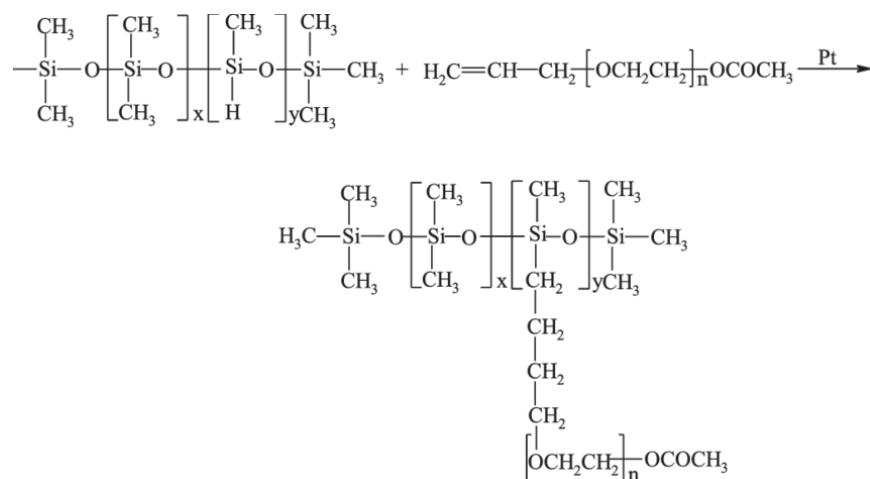


Figure I. 13 Greffage de chaînes PEG sur un squelette siloxane par réaction d'hydrosilylation⁵¹

ii. Méthode grafting from

La méthode *grafting from* consiste à synthétiser un polymère présentant le long de sa chaîne des groupes chimiques pouvant ultérieurement amorcer une polymérisation en présence d'autres monomères (*macro-amorceur*). La synthèse du *macro-amorceur* ainsi que la croissance des chaînes latérales doivent être réalisées par polymérisation contrôlée, radicalaire ou anionique.

Le groupe de Maryjaszewski a ainsi développé et utilisé la polymérisation radicalaire ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization, *polymérisation radicalaire par transfert d'atomes*) pour la synthèse de copolymères en peigne.⁵⁶⁻⁵⁸ Liu *et al.*⁵⁹ ont également utilisé cette méthode pour synthétiser des copolymères en peigne amphiphiles PEG-*g*-PMMA (Figure I. 14). La chaîne principale hydrophile est obtenue par condensation de blocs PEG fonctionnalisés en bouts de chaînes par des fonctions isocyanates et du monomère diol équipé d'un brome (Figure I. 14, étape ii) utilisé ultérieurement pour la polymérisation par ATRP des chaînes PMMA latérales (Figure I. 14, étape iii).

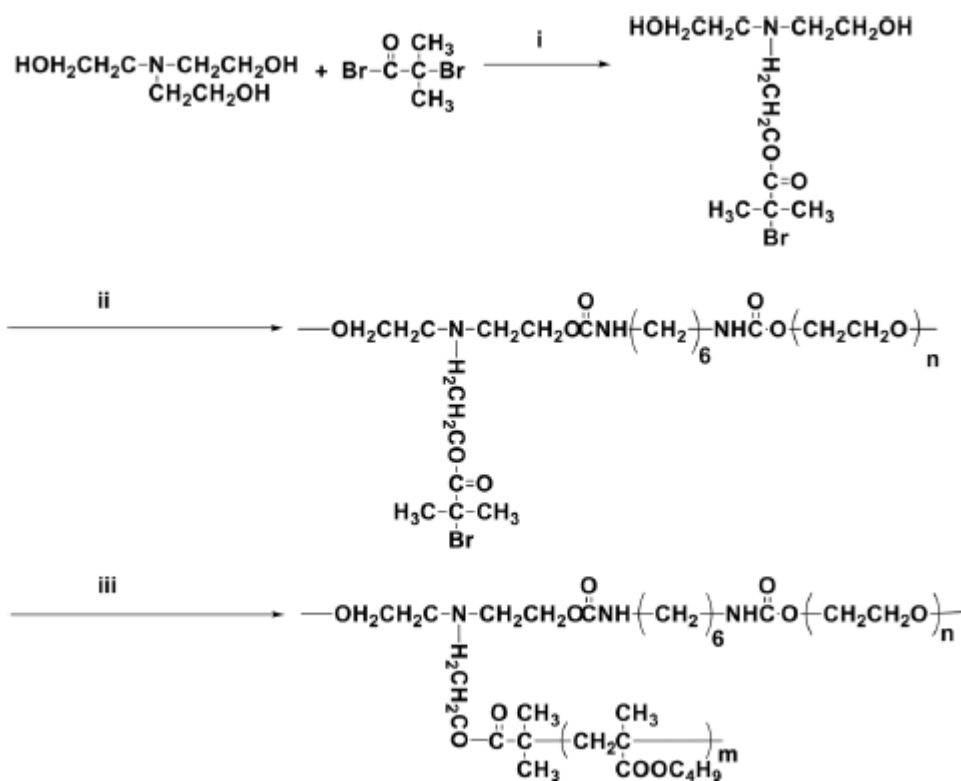


Figure I. 14 Schéma de synthèse de copolymères PEG-g-PMMA par ATRP⁵⁹

La polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) est également contrôlée. Par exemple, Wu *et al.*⁶⁰ ont introduit des groupes d'agent de transfert de chaînes RAFT trithiocarbonate le long de chaînes PMMA par réaction click puis ont fait croître par RAFT des chaînes pNIPAM latérales. Les copolymères obtenus sont dissous dans le DMF puis précipités dans l'eau jusqu'à obtenir une concentration de 0,4 mg.mL⁻¹. Ils s'auto-assemblent en micelles et sont sensibles à la température, le pNIPAM présentant une LCST. Ainsi, au-delà de la température critique, les objets formés en solution s'agrègent.

Ikkene *et al.*⁶¹ ont greffé des groupes trithiocarbonate sur des chaînes de dextrane et ont ensuite polymérisé le 1-glycérol méthacrylate à partir de ces agents RAFT.

Jiang *et al.*^{62,63} ont utilisé la polymérisation RAFT pour contrôler la synthèse d'un macro-amorceur ATRP (monomère portant un brome) à partir duquel ils ont fait croître des chaînes latérales uniformes de N-vinylcaprolactame (Figure I. 15).

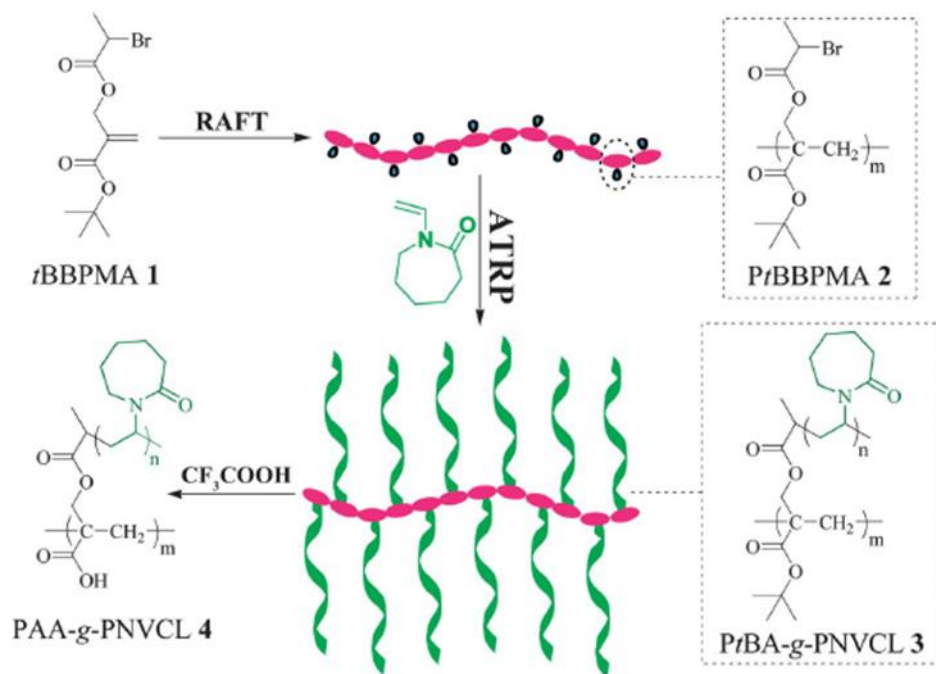


Figure I. 15 Exemple de la synthèse contrôlée d'un copolymère en peigne utilisant successivement la polymérisation RAFT puis la polymérisation ATRP⁶²

Il est également possible d'introduire des chaînes pendantes le long d'une chaîne principale par réaction de télomérisation (transfert au site réactif). Teulère *et al.*⁶⁴ ont utilisé cette technique pour la synthèse de brosses multiples. Après copolymérisation d'un méthacrylate et d'un monomère présentant un thiol protégé, les fonctions thiols sont déprotégées et permettent la polymérisation transfert radicalaire de chaînes latérales de compositions chimiques diverses (méthacrylate, acrylate et acrylamide) (Figure I. 16).

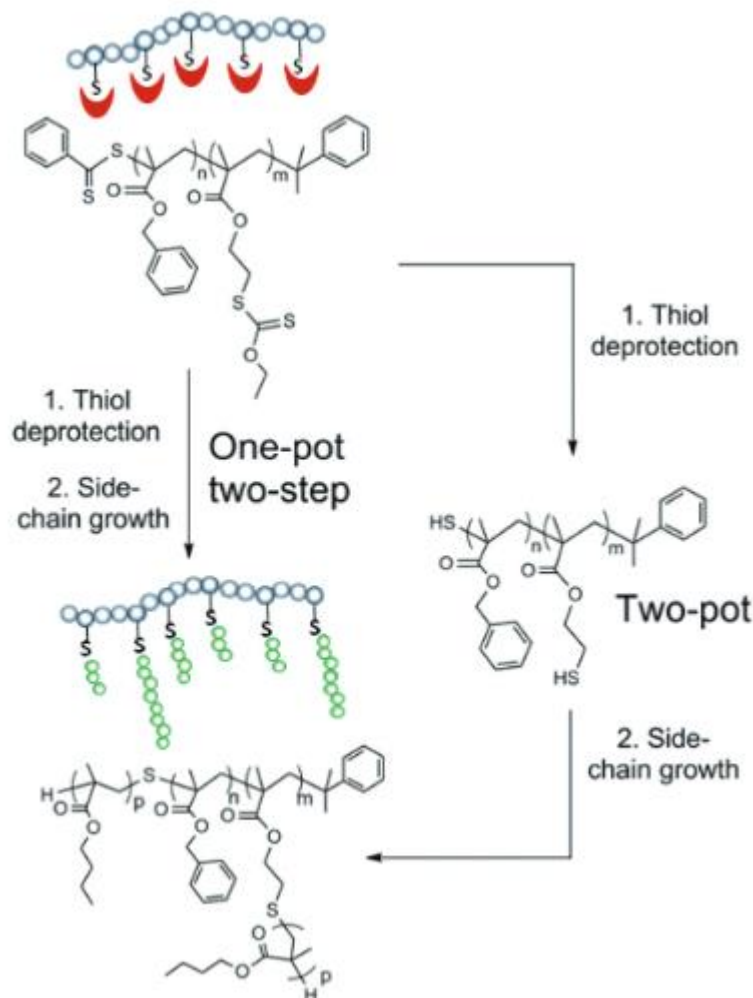


Figure I. 16 Synthèse de brosses moléculaires s'appuyant sur la réaction de transfert radicalaire⁶⁴

Toutes les méthodes précédentes reposent sur la polymérisation radicalaire contrôlée du macro-amorceur et/ou des chaînes latérales. Le contrôle de la croissance de ces dernières est également possible par voie anionique pour certains monomères, en générant des sites anioniques le long de la chaîne principale (Figure I. 17).⁶⁵ Ce type de polymérisation est néanmoins limité à certains monomères tels que les monomères styréniques⁴².

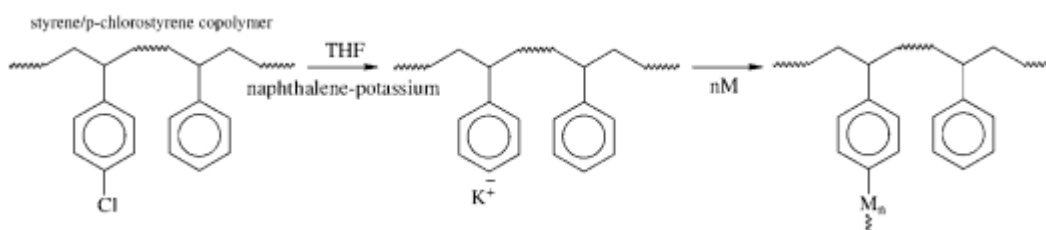


Figure I. 17 Exemple de synthèse de copolymères en peigne se basant sur une polymérisation anionique pour la synthèse des chaînes latérales⁴²

iii. Méthode grafting through

La méthode *grafting through* consiste à polymériser des *macro-monomères*, par exemple des chaînes polymères équipées d'une fonction vinylique terminale.

Matyjaszewski *et al.*⁶⁶ ont ainsi reporté la synthèse de copolymères PMMA-*g*-PDMS par polymérisation radicalaire d'un macro-monomère PDMS équipé d'une fonction méthacrylate terminale et du méthacrylate de méthyle. Lorsque la polymérisation n'est pas contrôlée, on obtient un mélange de copolymères de taille, d'architecture et de densité de greffage très variable. Lorsqu'elle est conduite par RAFT, on observe un gradient des chaînes latérales le long de la chaîne principale en croissance. Cette répartition non homogène des chaînes latérales s'explique par une réactivité différente du monomère MMA et du macro-monomère qui conduit à une différence d'incorporation au cours de la polymérisation⁶⁷. Seule la voie ATRP permet d'obtenir une distribution uniforme des chaînes greffées. Les différences observées entre l'ATRP et la RAFT provient des valeurs de réactivités des monomères qui diffèrent selon la technique de polymérisation utilisée.

Carrot et Hilborn⁶⁸ ont utilisé la méthode *grafting through* par voie radicalaire pour synthétiser des copolymères en peigne amphiphiles PS-*g*-acrylates (macro-amorceur polystyrène, monomères acryliques - acide acrylique ou hydroxyéthylméthacrylate).

Mecerreyes *et al.*⁶⁹ ont utilisé la polymérisation par métathèse d'un macro-amorceur norbornène et du norbornène en présence d'un catalyseur de ruthénium (Figure I. 18).

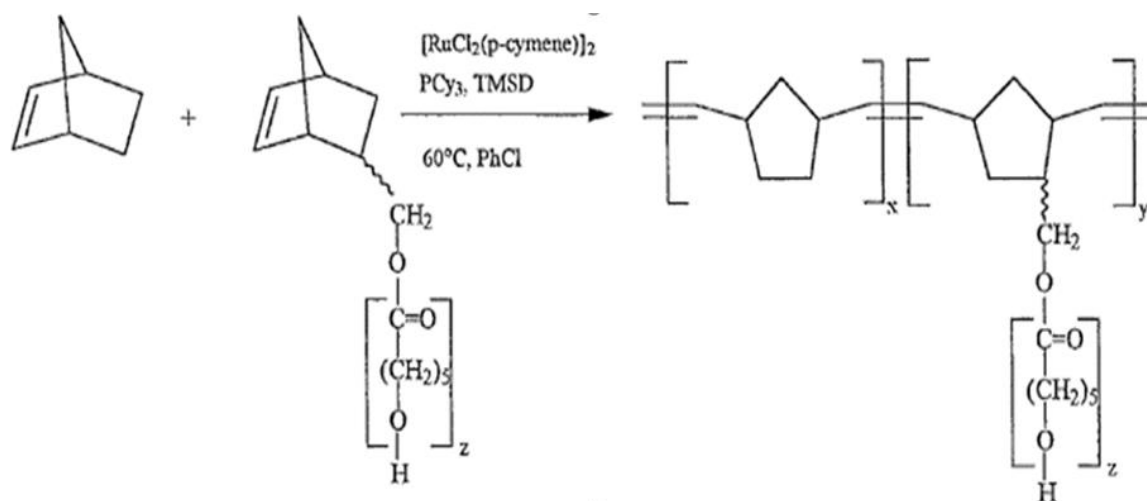


Figure I. 18 Exemple de copolymérisation par la méthode *grafting through* (polymérisation par métathèse des alcènes)⁶⁹

Enfin, Gungor et Kiskan⁷⁰ ont développé une stratégie combinant les méthodes *grafting through* et *grafting from*, en utilisant un macro-monomère équipé d'une fonction azoture, d'une fonction alcyne et d'une fonction alcool. Les fonctions azoture et alcyne se couplent pour former la chaîne principale tandis que la fonction alcool pendante permet d'initier une polymérisation par ouverture de cycle sur la même caprolactone afin de former des chaînes pendantes polyester.

b. Méthodes de synthèse des co-réseaux amphiphiles

Une grande variété de co-réseaux amphiphiles ont été synthétisée depuis leur première apparition à la fin des années 1980. Leurs différentes voies de synthèse^{71,72} sont regroupées sur la Figure I. 19 et décrites dans ce qui suit au travers de quelques exemples. Chacune vise à contourner le problème principal de la formation des co-réseaux amphiphiles, à savoir la non-miscibilité des blocs polymères à combiner.

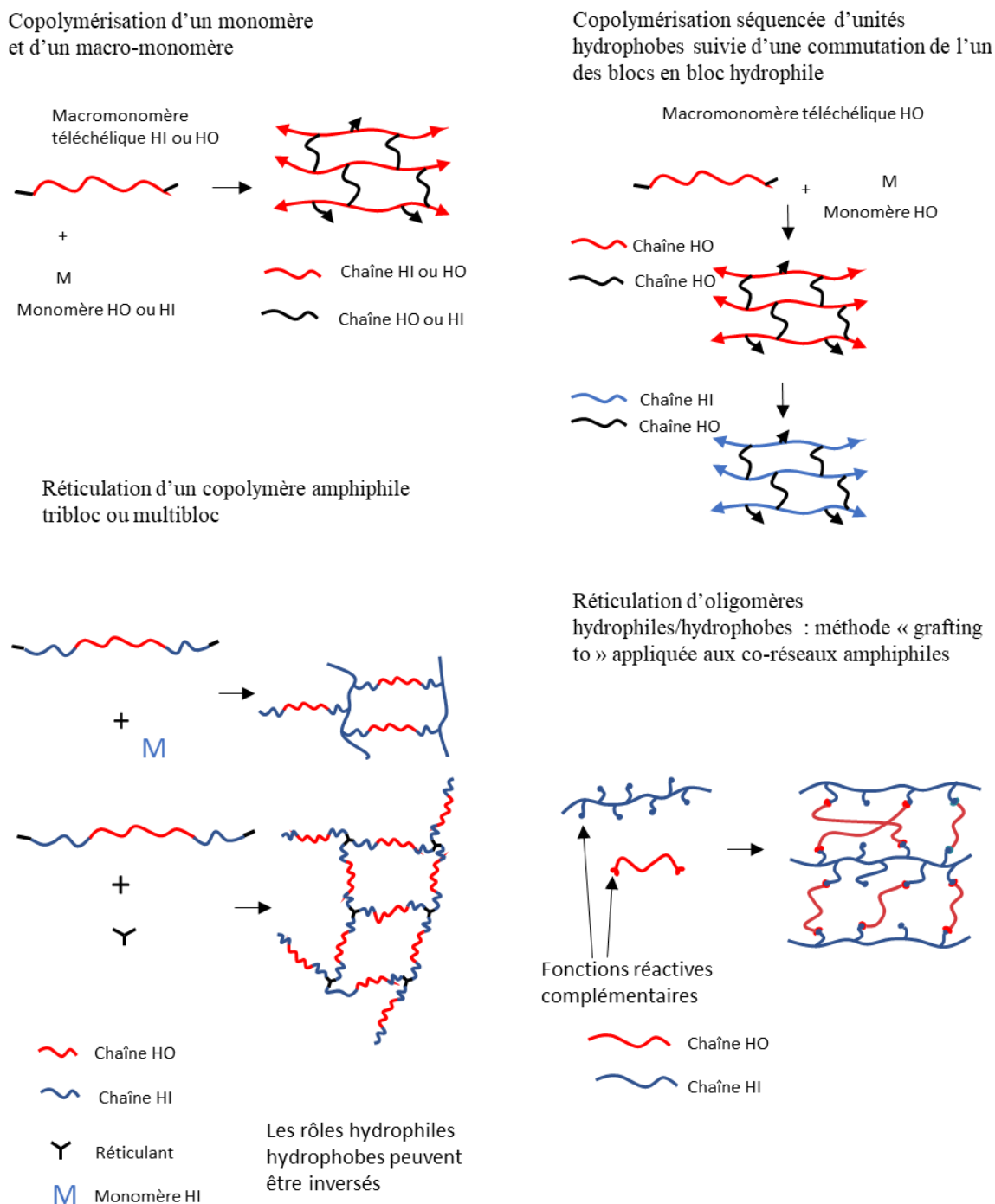


Figure I. 19 Stratégies utilisées pour la synthèse de co-réseaux amphiphiles, d'après la référence⁷² HO = hydrophobe, HI = hydrophile

i. Copolymérisation d'un monomère et d'un macro-monomère

Une première voie pour synthétiser un co-réseau amphiphile consiste à faire réagir ensemble un monomère et un macro-monomère, généralement bifonctionnel pour assurer la réticulation, de propriétés opposées pour assurer la séparation de phase.

Pour contourner l'incompatibilité des blocs polymères en croissance, deux voies principales de polymérisation sont possibles - en solvant non-sélectif et en émulsion, qui sont illustrées dans les deux exemples suivants.

Fodor *et al.*⁷³ ont ainsi synthétisé un co-réseau amphiphile par polymérisation radicalaire non contrôlée dans l'éthanol (solvant non sélectif) d'un macro-monomère polytétrahydrofurane diméthacrylate (hydrophobe) avec le N-vinylimidazole (hydrophile). En faisant varier le rapport hydrophile/hydrophobe, les auteurs ont mis en évidence différentes morphologies pour les co-réseaux pVIm-*l*-pTHF (Figure I. 20). Bien que l'évolution des morphologies ne corresponde pas exactement aux prédictions de la littérature^{8,12}, elle présente néanmoins des similitudes avec celle-ci. En effet, les co-réseaux sont macroscopiquement homogènes mais présentent une séparation de phase à l'échelle nanométrique. La taille des domaines varie avec la taille du macro-monomère et la fraction volumique de chaque bloc. Comme attendu, leurs propriétés de gonflement en solvant hydrophile et hydrophobe dépend de la fraction volumique de chaque bloc dans le matériau. Ainsi, avec un taux important de PTHF (hydrophobe), le taux de gonflement est élevé dans le THF mais faible dans l'eau.

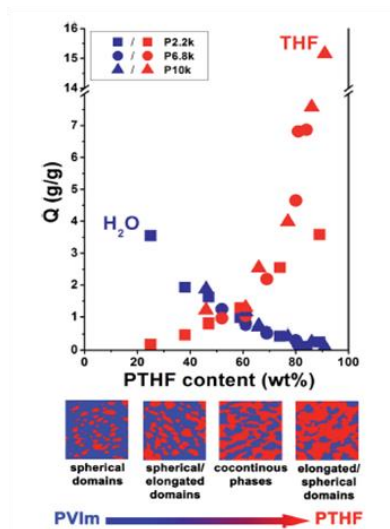
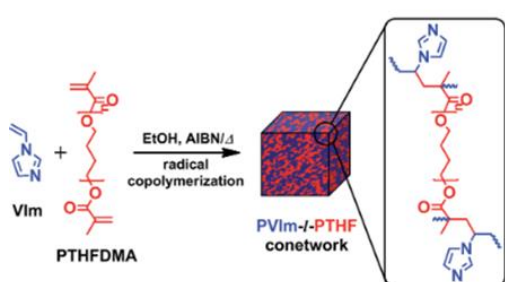


Figure I. 20 Co-polymérisation d'un macro-monomère PTHFDMA avec le N-vinylimidazole. Le rapport des deux composants permet de contrôler la morphologie et le taux de gonflement en solvant sélectif⁷³

Meier^{74,75} a réalisé des co-réseaux structurés par polymérisation en microémulsion huile dans eau d'un polymère PEG difonctionnel (hydrophile) et du méthacrylate de dodécyle (hydrophobe). Le rapport des deux composants a été choisi pour former une morphologie lamellaire. Le monomère méthacrylate hydrophobe est localisé dans les gouttes d'huiles tandis que les chaînes PEG permettent de faire des ponts entre les différentes gouttes (Figure I. 21). Le taux de réticulation dépend donc de la concentration des gouttes d'huile : trop faible, la distance entre elles est trop importante et ne permet pas de réticuler efficacement. Les nageoils hydrophobes ne sont alors plus reliés entre eux, et on observe une chute drastique des propriétés mécaniques des co-réseaux. L'organisation en lamelles des co-réseaux induit un comportement anisotrope au gonflement en solvant sélectif, qui dépend de l'axe considéré.

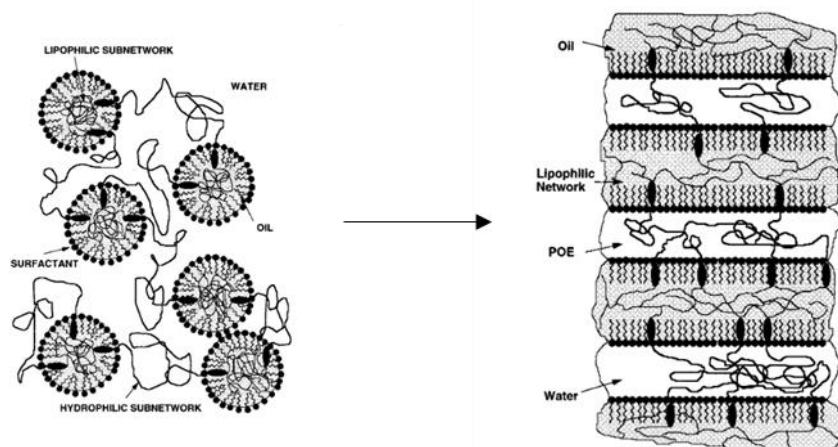


Figure I. 21 Co-polymérisation en émulsion huile dans eau d'un polymère PEG difonctionnel et du méthacrylate de dodécyle conduisant à une structure lamellaire⁷⁴

ii. Copolymérisation séquencée d'unités hydrophobes suivie d'une commutation de l'un des blocs en bloc hydrophile

Dans cette stratégie, les blocs polymères en croissance sont compatibles. La modification chimique d'un des blocs post-polymérisation permet de rendre le système amphiphile, comme illustrer dans les deux exemples suivants.

Tillier *et al.*⁷⁶ ont synthétisé des revêtements antimicrobiens composés de blocs PDMS et de blocs hydroxyéthylacrylate / acide acrylique (Figure I. 22). La synthèse repose sur le photoamorçage de la copolymérisation d'un macromonomère PDMS fonctionnalisé méthacrylate en bout de chaîne avec deux monomères hydrophobes, le triméthylsilyl-2-oxyéthylacrylate et le triméthylsilylacrylate. Les blocs protégés par les fonctions triméthylsilyles sont ensuite hydrolysés ce qui provoque une séparation de phase entre les blocs PDMS hydrophobes et les blocs acide acrylique/hydroxyéthylacrylate, hydrophiles. Les films obtenus permettent l'encapsulation et le relargage lent et contrôlé d'un actif antimicrobien, en fonction des conditions de pH et de la concentration en sels ou surfactants dans le milieu.

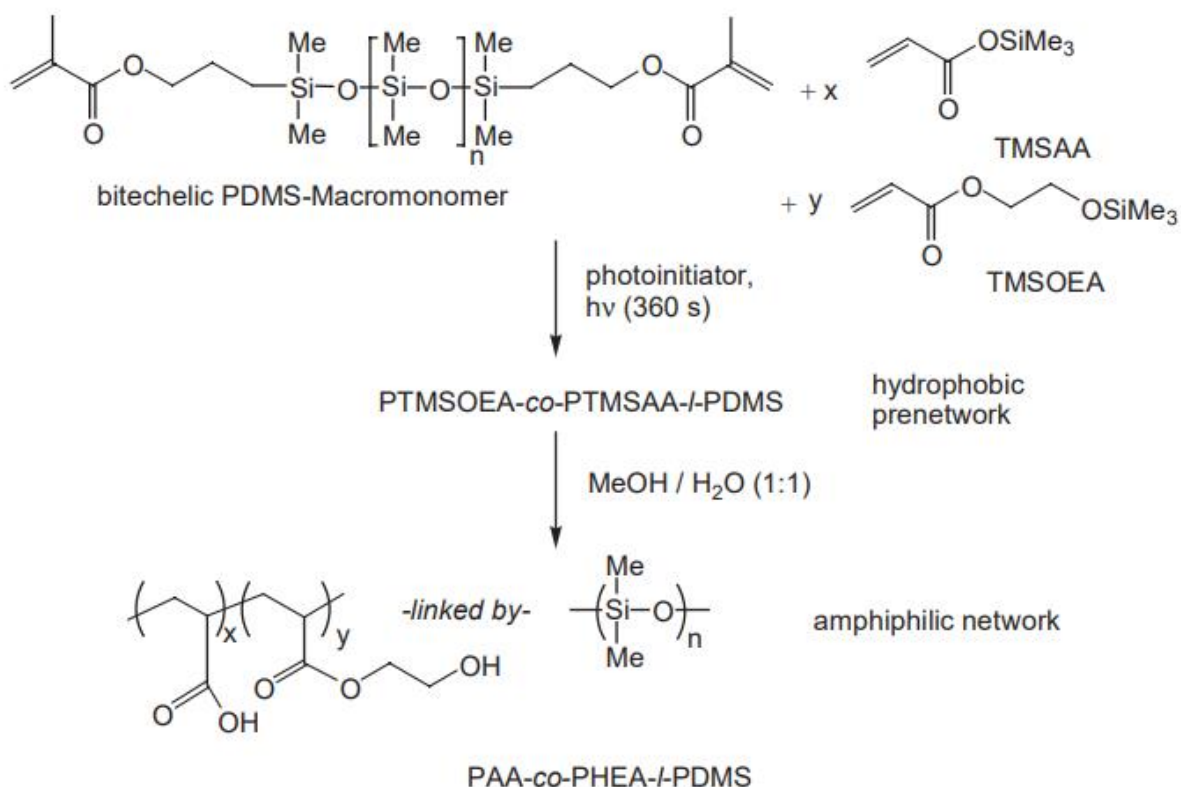


Figure I. 22 Synthèse de co-réseaux PAA-co-PHEA-I-PDMS selon la procédure proposé par Tillier⁷⁶

Haraszti *et al.*⁷⁷ ont utilisé une procédure analogue pour la synthèse de co-réseaux amphiphiles poly(acide méthacrylique)-polyisobutylène. La synthèse consiste en la polymérisation radicalaire dans le THF de polyisobutylène α,ω -diméthacrylate avec le triméthylsilylméthacrylate. Le co-réseau hydrophobe obtenu est converti en co-réseau amphiphile par hydrolyse des fonctions triméthylsilyles en acide.

iii. Réticulation d'un copolymère amphiphile tribloc ou multibloc

Afin de résoudre le problème de macro-séparation de phase intervenant au cours de la synthèse des réseaux amphiphiles, certains auteurs ont proposé de réticuler des triblocs, déjà structurés. La stratégie repose alors sur la fonctionnalisation terminale des copolymères qui permet la réticulation - réaction radicalaire, condensation, hydrosilylation, chimie click – comme illustrée dans les exemples suivants.

Rikkou *et al.*⁷⁸ ont ainsi réalisé une polymérisation ATRP séquencée de deux monomères, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. L'amorçeur difonctionnel permet la synthèse d'un polymère à gradient ABA où A est un bloc à majorité méthylméthacrylate et B, un bloc à majorité 2-(diméthylaminoéthyl)méthacrylate. Bien que les blocs ne soient pas complètement homopolymères en raison de la présence de monomères résiduels dans le milieu lors de l'ajout du second monomère, les copolymères obtenus sont assimilables à des copolymères à blocs amphiphiles. Les triblocs sont ensuite réticulés avec un diméthacrylate qui réagit avec les bouts de chaînes. Ces co-réseaux amphiphiles présentent des taux de gonflement d'autant plus élevés en milieu acide que la fraction hydrophile est élevée.

Georgiou *et al.*⁷⁹ ont synthétisé des co-réseaux à partir de polyisobutylène méthacrylate et de 2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate. Dans une première étape, un macromonomère polyisobutylène hydrophobe est formé par polymérisation cationique quasi-vivante, puis modifié en bout de chaîne par une fonction méthacrylate. Dans une seconde étape, le bloc hydrophile central de 2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate est obtenu par polymérisation par transfert de groupe séquencée puis, dans une dernière étape, mis en réaction avec le macromonomère polyisobutylène. Les triblocs obtenus sont enfin réticulés par ajout d'un réticulant dans le milieu contenant le tribloc dissous dans du THF (solvant non sélectif). Les taux de gonflement des co-réseaux résultants dépendent des fractions hydrophiles/hydrophobes

et de la densité de réticulation lors de gonflement en solvant sélectif (organique ou dans l'eau à différentes valeurs de pH).

Pour éviter la séparation de phase entre PEG et PDMS, Erdodi *et al.*⁸⁰ ont synthétisé dans un premier temps des copolymères statistiques multiblocs PEG/PDMS par condensation, en solvant non sélectif, d'oligomères téléchéliques PEG et PDMS et d'un allongeur de chaîne, utilisé comme réticulant dans l'étape suivante. Leur réticulation est réalisée en masse par condensation catalysée en milieu acide. Les co-réseaux obtenus ont un comportement classique de co-réseau amphiphile⁸¹ : le taux de gonflement, en solvant hydrophile et hydrophobe, dépend de la fraction PEG et est d'autant plus important dans l'eau que la fraction PEG est élevée. De plus, leur perméabilité à l'oxygène est supérieure à celle des matériaux utilisés actuellement pour les lentilles de contacts.

Xu *et al.*⁸² ont synthétisé des co-réseaux amphiphiles PDMS-poly(diméthylacrylamide) par ATRP, en utilisant un macro-amorceur PDMS difonctionnel (Figure I. 23). Les blocs N,N-diméthylacrylamide croissent aux extrémités du macro-amorceur. Les extrémités des copolymères triblocs sont ensuite converties en fonctions vinyliques ce qui permet de réticuler des derniers dans le toluène avec du polyméthylhydrosiloxane (PMHS). Cette méthode permet d'obtenir des copolymères faiblement dispersés et de contrôler précisément l'architecture des co-réseaux. Les co-réseaux présentent de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la traction de 4 MPa) et une capacité élevée de prise en eau.

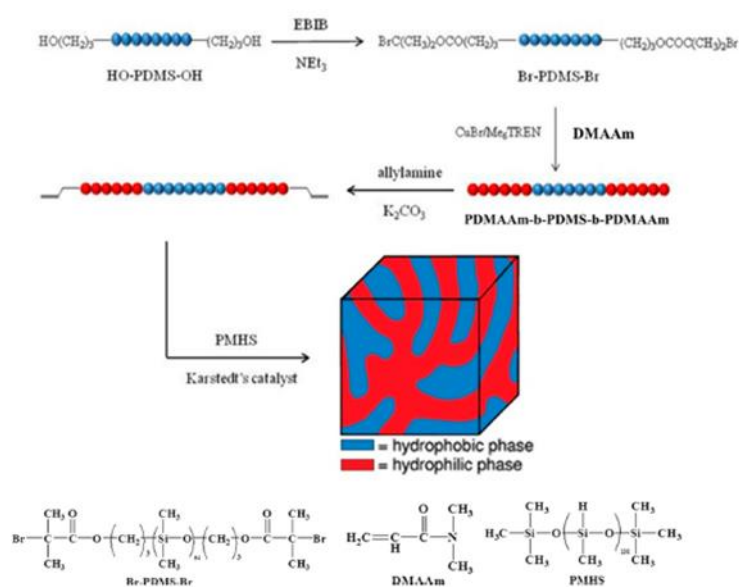


Figure I. 23 Co-réseaux amphiphiles obtenus par réticulation de copolymères triblocs amphiphiles⁸²

Yuan *et al.*⁸³ ont développé des réseaux amphiphiles polyéthylène glycol/polycaprolactone. Les copolymère triblocs PCL-PEG-PCL sont obtenus par polymérisation par ouverture de cycle de la caprolactone sur un bloc PEG difonctionnalisés OH en bouts de chaîne (Figure I. 24). Les fonctions terminales des triblocs sont ensuite modifiées en fonction azoture qui réagissent par chimie click sur un réticulant tétrafonctionnel alcyne, la réaction se déroule dans le DMF, solvant non sélectif. Ces co-réseaux présentent une bonne cytocompatibilité et une capacité prometteuse au relargage de composés actifs.

La vitesse de relargage peut être contrôlée par la fraction relative des blocs hydrophiles et hydrophobes. De plus, ces co-réseaux étant biodégradables, ce qui ajoute un second mécanisme de diffusion. Ainsi, le principe actif encapsulé se libère lentement par diffusion dans le co-réseau gonflé et/ou totalement par dégradation du co-réseau.

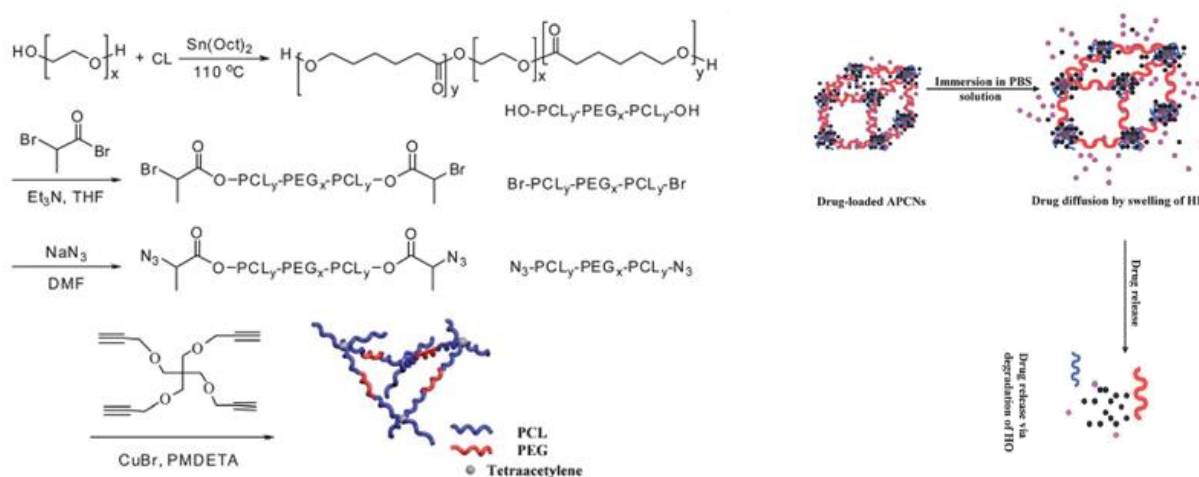


Figure I. 24 Synthèse de triblocs PCL-PEG-PCL difonctionnalisés azoture et de co-réseaux amphiphiles par réaction click sur un réticulant tétra-alcyne. Mécanisme en deux étapes de relargage d'un composé encapsulé : 1 – par diffusion par gonflement du co-réseau, 2 – par dégradation du co-réseau⁸³

iv. Réticulation d'oligomères hydrophiles/hydrophobes : méthode *grafting to* appliquée aux co-réseaux amphiphiles

Cette stratégie est une version simplifiée de la précédente puisqu'il s'agit de fonctionnaliser des oligomères homopolymères pour les réticuler en présence d'un réticulant ou directement, par exemple par chimie click ou réaction de Michael.

Lin *et al.*⁸⁴ ont réalisé une structure amphiphile PEG/PDMS par simple mélange d'oligomères PEG et PDMS difonctionnalisés alcool en bouts de chaîne et de deux réticulants, tétraéthoxysilane (TEOS) et oxyde de bis[(3-méthyltriméthoxysilyl)propyl]-polypropylène (BMPPPO). Le BMPPPO joue également le rôle de compatibilisant. Les co-réseaux obtenus sont amphiphiles mais sans structure précise en raison de la non-sélectivité de la réaction de réticulation. Ils présentent néanmoins une microséparation de phase avec des domaines de l'ordre de 50 μm .

Rambarran *et al.*⁸⁵ ont synthétisé des co-réseaux amphiphiles PEG-PDMS à partir de copolymères greffés PDMS-*g*-PEG fonctionnalisées propiolate en bout de chaînes et de PDMS α,ω -azotures (chimie click). Les co-réseaux ainsi obtenus ont une matrice PDMS avec des chaînes PEG pendantes libres. Les auteurs ont également réalisé des co-réseaux PDMS-PEG à partir de PDMS présentant des fonction azotures latérales et de PEG difonctionnalisés propiolate en bouts de chaîne.

Bruycker *et al.*⁸⁶ ont proposé la synthèse de co-réseaux amphiphiles en utilisant la réaction de *thia*-Michael entre des PDMS α,ω -fonctionnalisés par des thiolactones et des PEG di-acrylates. La réaction est conduite en présence d'une diamine : l'aminolyse des thiolactones conduit à deux fonctions thiol latérales qui réagissent les acrylates (*thia*-Michael) pour former le co-réseau (Figure I. 25). L'aminolyse étant l'étape déterminante, le temps de gel peut être contrôlé en changeant la structure de l'amine.

Les co-réseaux obtenus sont transparents ce qui laisse penser à une structuration en micro-domaines des deux polymères, ce que confirme l'analyse des propriétés thermiques (T_g des deux blocs identifiées et non modifiées). Les co-réseaux gonflent en solvant hydrophile et hydrophobe.

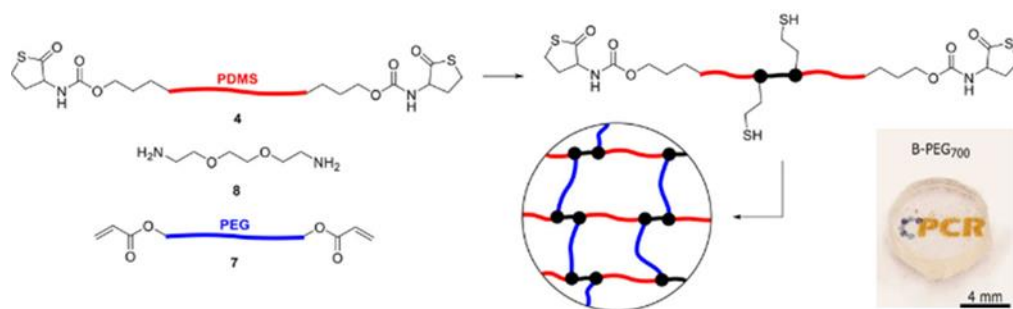


Figure I. 25 Co-réseaux PEG-PDMS. L'aminolyse des thiolactones terminales des chaînes PDMS permet la libération de fonctions thiols qui réagissent sur les fonctions acrylates des PEG (thia-Michael)⁸⁶

Hiroi *et al.*⁸⁷ ont étudié par analyse SAXS et SANS le gonflement de co-réseaux amphiphiles PEG-PDMS dans différents solvants. Pour obtenir des co-réseaux parfaitement définis, les auteurs ont utilisé des PDMS téléchéliques diamine et des PEG en étoile tétrafonctionnalisés avec des N-hydroxysuccinimides. Dans un solvant non sélectif comme le toluène, aucune séparation de phase n'est observée. En revanche, en solvant hydrophile, une microséparation de phase apparaît dont la morphologie dépend de la fraction volumique de chaque polymère (Figure I. 26).

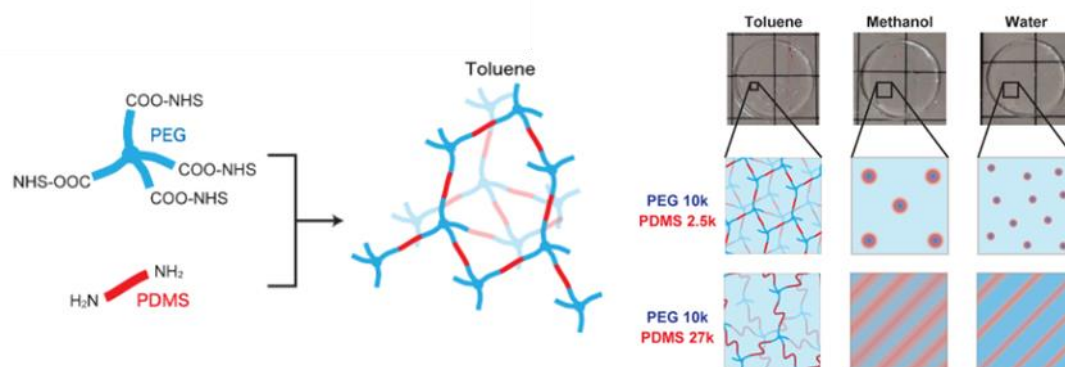


Figure I. 26 Co-réseaux PEG-PDMS obtenus par couplage NHS/NH₂ et leur structuration en solvant sélectif (hydrophile)⁸⁷

Nutan *et al.*⁸⁸⁻⁹⁰ et Chandel *et al.*^{91,92} ont exploré une autre chimie pour la synthèse de co-réseaux amphiphiles. Cette voie de synthèse repose sur la substitution nucléophile entre un halogénure et une amine. Nutan *et al.* ont proposé différentes stratégies pour obtenir des co-réseaux amphiphiles par cette voie.

Les différentes voies sont :

- La synthèse de copolymères linéaires multiblocs PEG-*b*-PCL (les copolymères présentent des fonctions amines secondaires dans leurs structures) qui sont ensuite mis en présence d'un réticulant (1,4-bis(chlorométhyl)benzène) afin d'obtenir un gel⁸⁸
- Le mélange de deux prépolymères PEG et PCL fonctionnalisés terminales par un chlore mis en présence d'un réticulant multifonctionnel amine pour obtenir un gel⁹⁰
- La mise en présence d'oligomères aux fonctions complémentaires pour observer la réticulation et formation d'un co-réseau amphiphile⁸⁹

Les différentes stratégies employées par Nutan et al ont permis de synthétiser des co-réseaux amphiphiles PEG-*co*-PCL biodégradables en raison de la présence de liens hydrolysables esters dans la structure. En modifiant légèrement la structure des co-réseaux par ajout d'un troisième prépolymère ou la modification de certaines fonctions hydrolysables, les auteurs ont réussi à contrôler la vitesse de dégradation et observer des différences notables selon les conditions étudiées (pH, températures, présence de lipase,...)(Figure I. 27)⁸⁹. De plus, les co-réseaux formés sont intéressants pour des applications biomédicales en raison de leur biocompatibilité, de leurs propriétés mécaniques (50-200 kPa) et de leur force d'adhésion (40-90 kPa)⁹⁰.

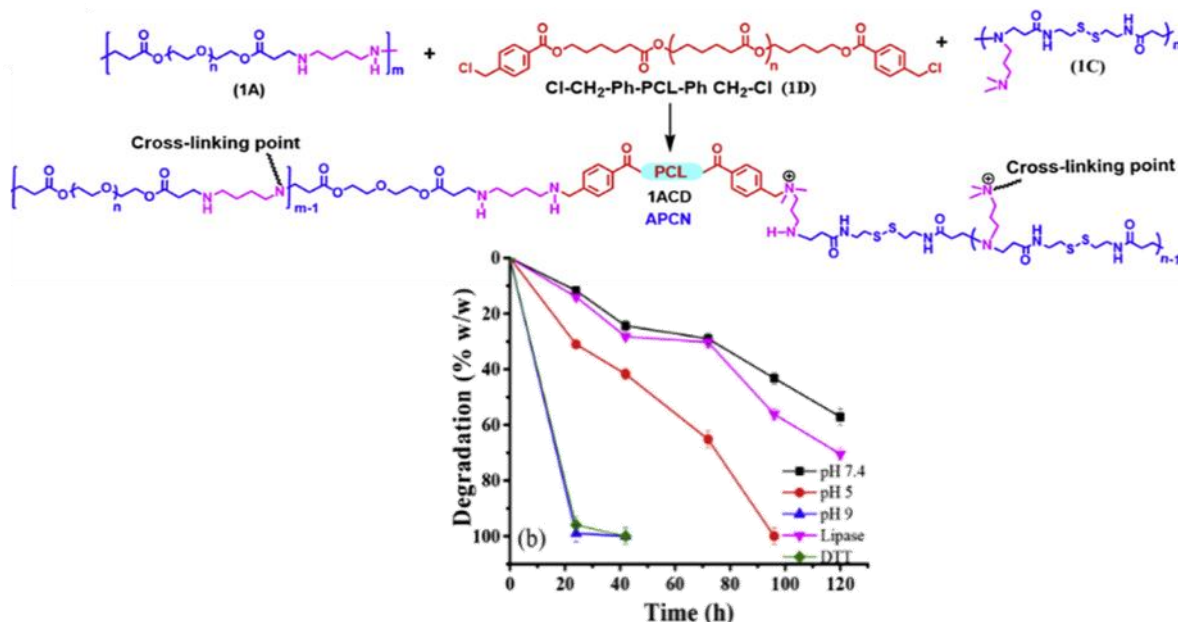


Figure I. 27 Synthèse d'un co-réseau amphiphile s'appuyant sur la substitution nucléophile entre un halogénure et une amine et taux de dégradation au cours du temps d'un co-réseaux amphiphiles reposant sur la synthèse entre 1A, 1C et 1D dans différentes conditions (voir légendes). Les gels présentent une dégradation en présence de DTT en raison de la présence de liaisons disulfures dans leurs structures⁸⁹

Chandel et al⁹¹ ont synthétisé des co-réseaux amphiphiles de gels polysaccharides-polycaprolactone réactifs vis-à-vis de stimuli grâce à l'introduction dans la structure d'une faible quantité de poly(2-diméthyl amino éthyl méthacrylate)-b-poly(N-isopropylaacrylamide)(PDMA-b-PNIPAM). Le PDMA-b-PNIPAM a plusieurs rôles. Il sert dans un premier temps de compatibilisant dans la synthèse, ce qui facilite l'étape de réticulation entre le PCL et l'agarose hydrophile. Après synthèse, il confère aux réseaux des propriétés thermosensibles et pH-sensibles permettant de contrôler le relargage de composés hydrophiles ou hydrophobes (Figure I. 28). Les gels obtenus sont également dégradables au cours du temps en raison de la présence de liens hydrolysables dans la structure.

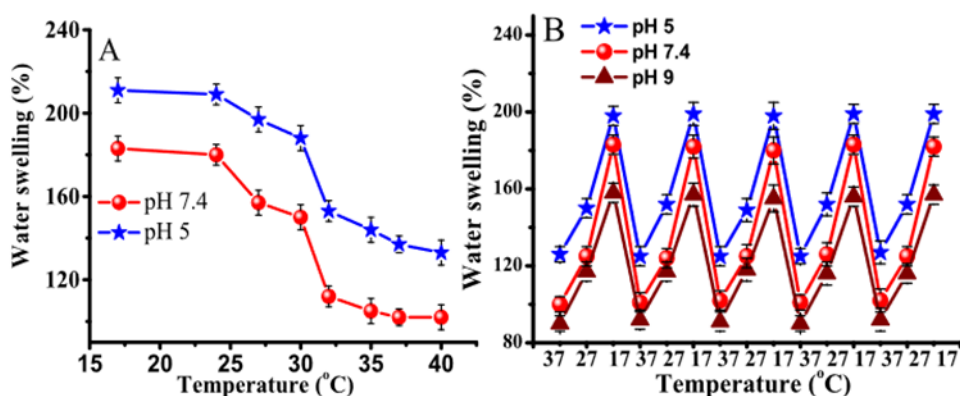


Figure I. 28 Variation du taux de gonflement en fonction de la température à différents pH pendant une rampe de chauffe ou pendant des cycles de chauffe-refroidissement pour un co-réseaux amphiphiles polysaccharide/PCL/PDMA-b-PNIPAM⁹¹

c. Stratégie retenue pour la synthèse de nos architectures copolymères

La dernière stratégie présentée est celle mise en œuvre dans le cadre de cette thèse. D'un point de vue synthétique, il s'agit de la technique la plus simple. Pour obtenir des structures définies, on s'appuie sur le couplage hétéro-complémentaire de deux oligomères/polymères, si possible commerciaux ou ne nécessitant que peu de modification chimique. Il est ainsi possible d'avoir un contrôle précis de la composition des copolymères en peigne et des co-réseaux (taille des blocs, taux de réticulation, fraction hydrophile/hydrophobe).

Le couplage des blocs se fait par la formation de fonctions échangeables et/ou réversibles. Ainsi, non seulement on s'attend à des comportements de copolymères (structuration, gonflement des réseaux, ...) mais aussi à des capacités de reprocessabilité et/ou de recyclabilité.

De nombreux liens dynamiques et/ou réversibles ont été utilisés pour la synthèse de copolymères à blocs, le plus souvent linéaires. Dans le paragraphe suivant, nous présentons les différentes chimies existantes et pointons leurs avantages et inconvénients. Nous terminerons par la présentation de la fonction imine, la mieux adaptée à notre stratégie (contrôle cinétique, contrôle thermodynamique, facilité d'implémentation sur les oligomères/polymères commerciaux).

3. Chimie dynamique réversible : un outil pour des matériaux plus « verts »

De nombreuses études utilisent la chimie dynamique réversible au sein de systèmes polymères.^{34,93-97} Cet intérêt marqué s'explique par les multiples possibilités offertes par ce type de chimie pour créer des systèmes innovants, par exemple stimulables pour la délivrance de médicaments ou auto-réparables.

On distingue deux types de chimie dynamique réversible : les liaisons supramoléculaires (faibles) et les liaisons covalentes (fortes).

a. Copolymères à blocs supramoléculaires

Les liaisons supramoléculaires sont des interactions faibles qui peuvent être classées en interactions directionnelles (liaisons hydrogène, liaisons de coordination, π -stacking) et non directionnelles (interactions de van der Waals – forces de dispersion, interactions ioniques, interactions hydrophobes). Leur force peut être très variable, de 1 à 120 kJ/mol.⁹⁸ Presque toutes ont été utilisées pour former des copolymères à blocs, structurés à l'échelle mésoscopique,⁹⁹ mais nous ne présenterons ici que des systèmes basés sur les liaisons H (directionnelles) et les interactions ioniques (non directionnelles).

i. Copolymères à blocs formés par liaisons hydrogène

Pour former des copolymères à blocs par liaisons H, les unités supramoléculaires doivent être choisies complémentaires et sélectives.¹⁰⁰ En effet, les unités auto-complémentaires, par exemple imidazolidones, conduisent principalement à des homopolymères macroséparés en raison de l'incompatibilité des chaînes polymères.^{101,102}

L'un des systèmes associatifs les plus étudiés est la paire Thy-DAT (Thymine-Diaminotriazine). En effet, l'alternance DAD/ADA (avec D : donneur, A accepteur) permet de favoriser la formation de la liaison Thy/DAT par rapport aux liaisons Thy/Thy et DAT/DAT. Ainsi, dans le chloroforme, la constante d'hétéro-association $K_{\text{Thy-DAT}}$ est égale à 900 M⁻¹ tandis que les constantes d'auto-association $K_{\text{Thy-Thy}}$ et $K_{\text{DAT-DAT}}$ sont respectivement de 4 M⁻¹ et 2 M⁻¹.¹⁰³

Bhaumik *et al.*¹⁰⁴ ont ainsi formé des copolymères supramoléculaires PS-PI en utilisant la paire Thy-DAT. Les copolymères s'organisent en lamelles, dont la taille est légèrement supérieure à celles de copolymères à blocs PS-PI classique. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la formation d'homopolymères par auto-association des unités supramoléculaires, qui viendraient gonfler les domaines (Figure I. 29a).

On le voit, il est nécessaire de choisir des unités supramoléculaires suffisamment sélectives pour favoriser l'hétéro-association sur l'auto-association. Ainsi, plus la constante d'hétéro-association sera élevée, plus il sera facile d'orienter vers la formation des copolymères. De façon générale, la constante d'hétéro-association est d'autant plus élevée que l'unité contient des sites donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène et que l'alternance ADA... est respectée, les interactions secondaires AA et DD étant défavorables.^{105,106} Yang *et al.*¹⁰⁷ ont ainsi utilisé l'association de groupes complémentaires à six sites hydrogène (WEDGE-CA, $K = 10^9$ M⁻¹) pour former des diblocs PEG-PS. Leur formation effective a été confirmée par SEC et leur

micro-séparation de phase par AFM. L'analyse GPC confirme la formation du copolymère à bloc supramoléculaire et l'analyse AFM d'un film mince montre une séparation de phase de type sphères (Figure I. 29b).

Ainsi le choix d'unités hétéro-complémentaires permet de former des diblocs AB et des triblocs ABA. En revanche, le choix des unités doit être orthogonal si l'on souhaite former des triblocs ABC. L'une des difficultés est alors d'obtenir un bloc central hétéro-téléchélique. Yang *et al.*¹⁰⁸ ont ainsi utilisé les paires UG-DAN et WEDGE-CA pour former des copolymères PEO-poly(norbornène imide)-poly(norbornène octyl ester) (Figure I. 29c). La formation effective des triblocs a été confirmée par RMN ¹H, RMN 2D, viscosimétrie et ITC (Isothermal Titration Calorimetry qui permet de déterminer les constantes d'association).

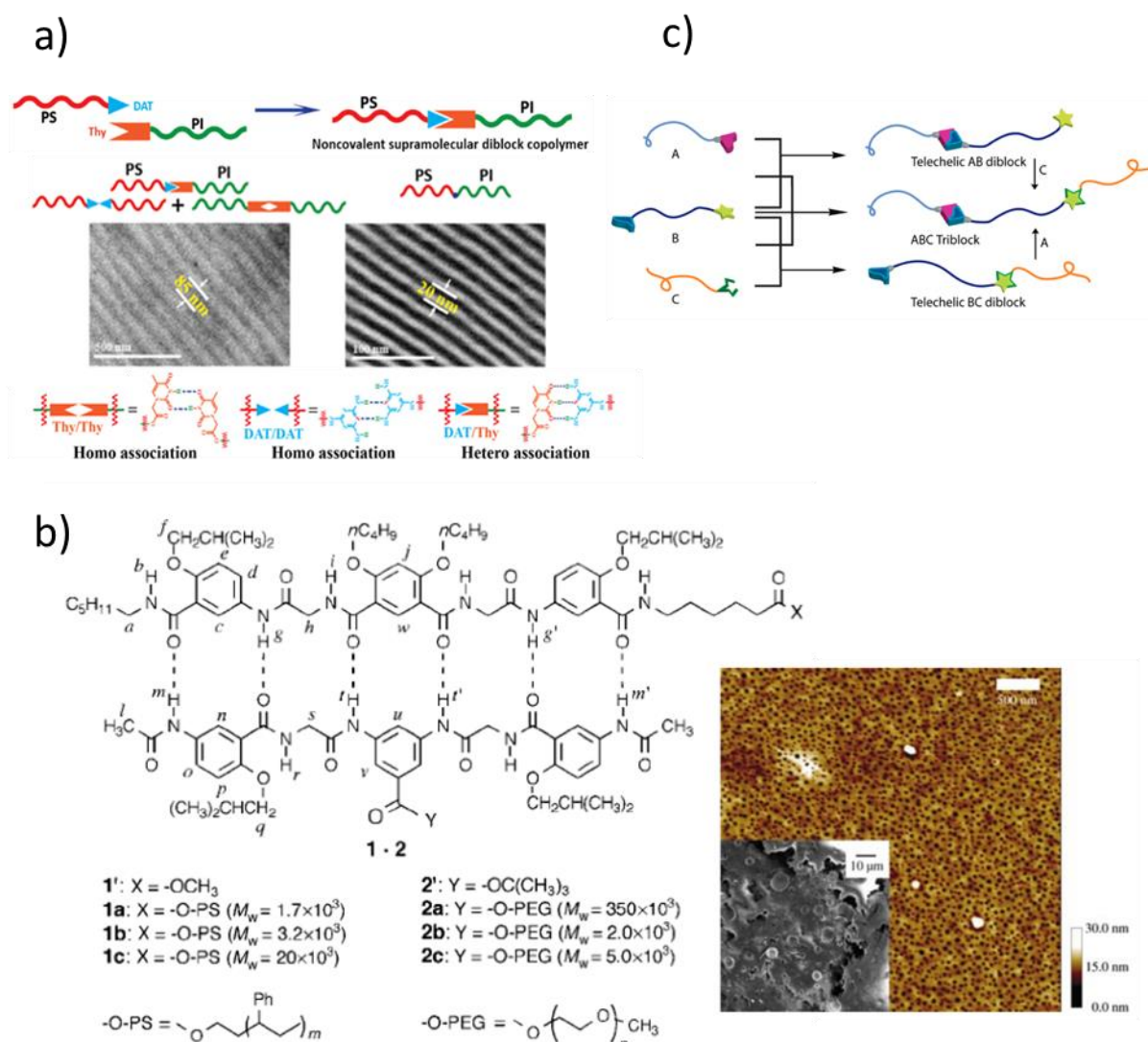


Figure I. 29 Copolymères à blocs supramoléculaires formés par liaisons hydrogène : a) diblocs PS-PI, paire Thy-DAT – structure lamellaire, comparaison avec un homologue covalent¹⁰⁴ ; b) diblocs PEG-PS, paire WEDGE-CA – structure sphère (image AFM)¹⁰⁷ c) triblocs ABC, paires orthogonales WEDGE-CA et DAN-UG¹⁰⁸

ii. Copolymères à blocs formés par interactions ioniques

La force des interactions ioniques est comparable à celle des liaisons hydrogène. Cependant, elles sont moins modulables, non directionnelles et moins sélectives, sauf si on suit le principe de Pearson (dureté/mollesse). C'est pourquoi, ces interactions ne sont que rarement utilisées pour former des copolymères supramoléculaires.

Huh *et al.*¹⁰⁹ ont étudié des triblocs polyisoprène-*b*-polystyrène-*b*-polyisoprène formés par interactions ioniques entre groupes SO_3H et NH_2 (réaction acide/base conduisant à $\text{SO}_3^-/\text{NH}_3^+$). En TEM, une structure lamellaire est observée ce qui confirme la formation du tribloc et sa micro-structuration (Figure I. 30).

Néanmoins, les interactions ioniques étant faibles, la présence de chaînes seules et/ou de diblocs est hautement probable. Ainsi, on observe que la taille des lamelles augmente avec la température, ce qui peut s'expliquer par la présence de plus de chaînes non associées qui gonflent les différents domaines, jusqu'à la macro-séparation de phase vers 190° . Le phénomène étant réversible, la température peut être utilisée pour contrôler le pas des lamelles.

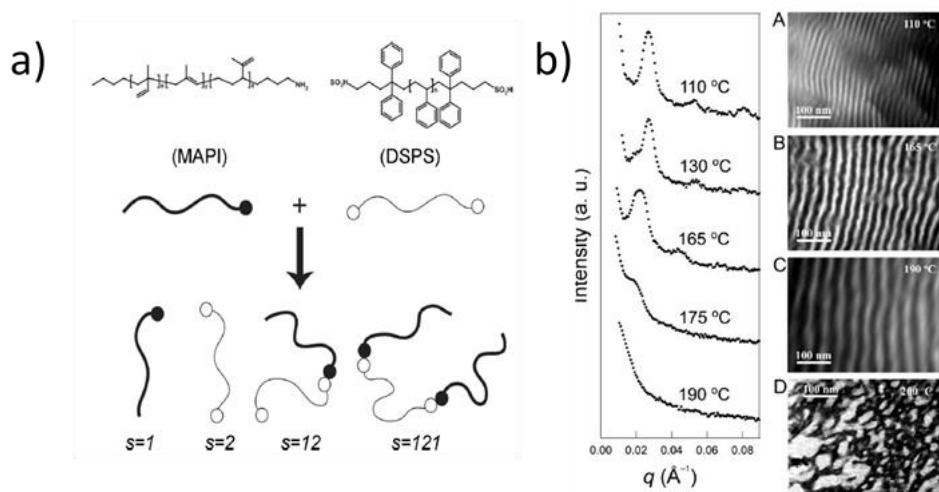


Figure I. 30 a) Copolymères triblocs PI-*b*-PS-*b*-PI formés par interaction ionique $\text{SO}_3^-/\text{NH}_3^+$; b) évolution de la morphologie lamellaire en fonction de la température (SAXS et TEM)¹⁰⁹

Néanmoins la force de la liaison ionique a été utilisée pour former des structures complexes appelées PICsomes (*polyion complex vesicles*)^{110,111}. La formation de ces structures peut se faire soit par formation couche par couche ou directement par autoassemblage de deux copolymères à blocs complémentaires (Figure I. 31). Ces structures sont utilisées pour l'encapsulation de composés dans des applications biomédicales, pour servir de nanoréacteurs à des enzymes, ...

Dans la plupart des cas ces structures sont détruites en condition physiologique en raison de la présence de la concentration élevée en ions. Une des solutions pour surmonter cette difficulté est la réticulation de la membrane extérieure. Néanmoins, Hori et al¹¹² ont proposé une solution alternative avec l'ajout de liaisons hydrogènes dans la structure afin de renforcer les interactions intermoléculaires. Les structures obtenues, de l'ordre de 100 nm, sont stables en conditions physiologiques à la température corporelle humaine et en présence de sérum de protéines.

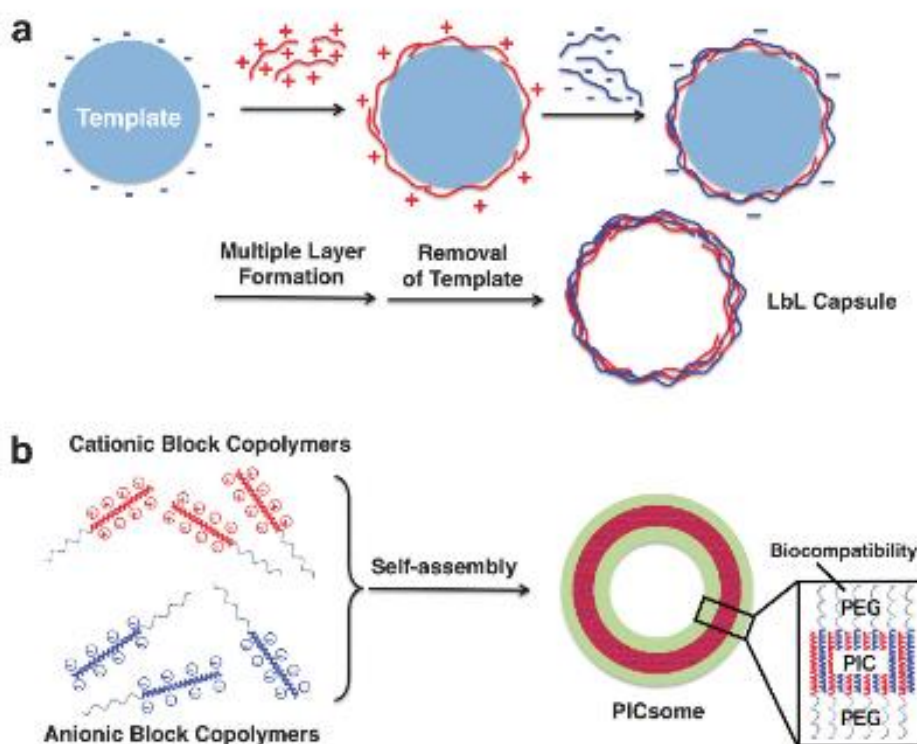


Figure I. 31 a) Schéma de formation de capsules multicouches obtenues par adsorption successive de polyélectrolytes de charges opposées b) « PICsomes » obtenus par auto-assemblage de copolymères à blocs chargés positivement et négativement¹¹⁰

La chimie supramoléculaire est donc un outil efficace pour former des copolymères à blocs. Comme pour les copolymères classiques, leur organisation mésoscopique est gouvernée par les forces de dispersion entre blocs incompatibles en masse et par leur affinité avec un solvant sélectif en solution. Toutefois, les associations supramoléculaires sont très sensibles au milieu. Parce qu'elles sont le plus souvent polaires et les blocs polymères peu polaires, on observe leur clusterisation et, dans le cas des unités à liaisons H, leur cristallisation.^{113,114} La force de la

liaison supramoléculaire sera ainsi d'autant plus élevée que le milieu est peu polaire.¹¹⁵ On comprend donc que dans le cas de copolymères amphiphiles, les blocs hydrophiles/polaires auront tendance à fragiliser l'association supramoléculaire¹¹⁶ et au-delà la structuration mésoscopique. Cette sensibilité sera encore accrue en solution, notamment dans les solvants protiques (alcools, eau) qui sont des compétiteurs des liaisons H et conduiront à la rupture des blocs.¹¹⁷

La chimie covalente réversible permet de pallier cette sensibilité au milieu tout en conservant la réversibilité des liaisons entre blocs.

b. Copolymères à blocs formés par chimie covalente réversible

Dans la littérature, on trouve de nombreux exemples de copolymères à blocs formés grâce à des liaisons covalentes réversibles. La réversibilité des liaisons est le plus souvent contrôlée par le pH ou leur capacité d'échange avec une molécule compétitrice ou la température. Dans ce qui suit, on présente quelques exemples de systèmes copolymères construits sur des liaisons covalentes réversibles.^{118,119}

i. Réaction de Diels-Adler

La réaction de Diels-Alder a été utilisée pour synthétiser des copolymères à blocs (méthode *grafting to*).¹²⁰ Il s'agit d'une réaction thermoactivée entre un diène et un diénophile. Les architectures obtenues sont diverses : copolymères à blocs linéaires,¹²¹⁻¹²⁶ polymères en étoile,¹²⁷ copolymères en peigne¹²⁸ et co-réseaux.^{129,130} Néanmoins, la réversibilité de cette liaison reste peu exploitée. En effet, la réaction de rétro Diels-Alder nécessite une température élevée, généralement supérieure à 100°C.

Langer *et al.*¹²¹ ont synthétisé un copolymère à bloc amphiphile poly(isoprène-*co*-styrène)-*b*-poly(triéthylène glycol méthyléther acrylate) par couplage à température ambiante dans l'acétate d'éthyle en présence de ZnCl₂ (catalyseur). Des cycles en températures suivis en RMN ¹H ont permis de suivre la formation et la rupture du lien entre les blocs (Figure I. 32).

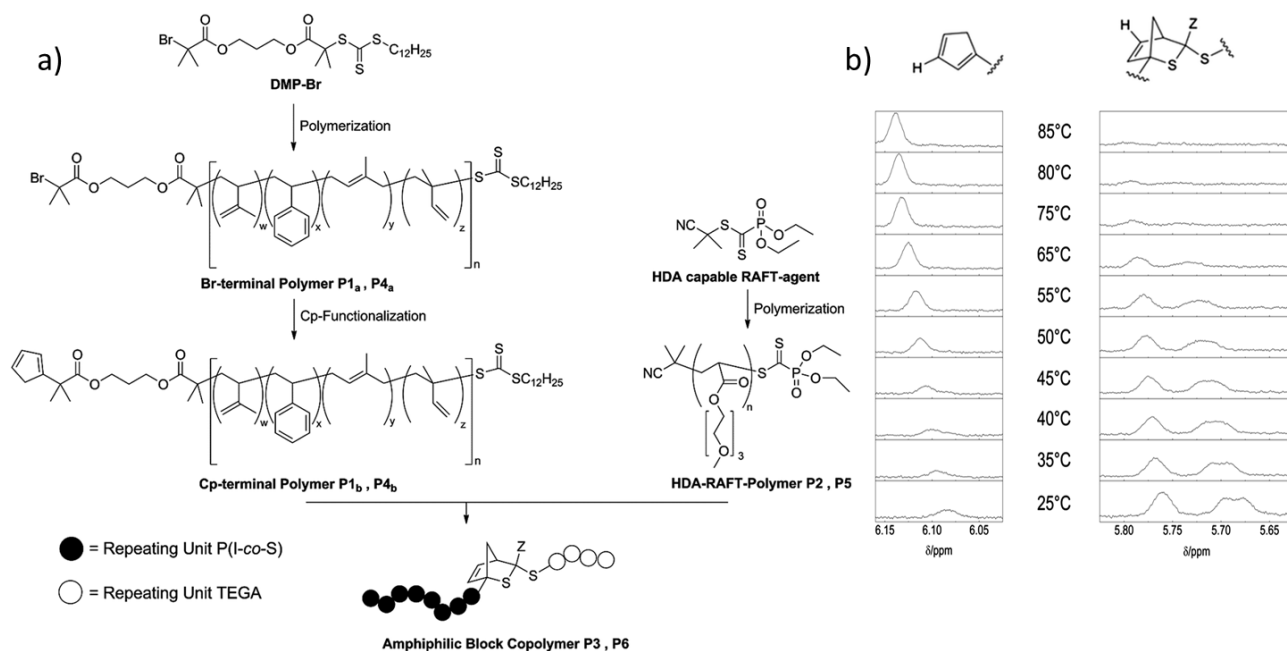


Figure I. 32 a) Schéma réactionnel pour la synthèse du copolymère à bloc et b) Suivi RMN ^1H de la formation et de la rupture de la liaison Diels-Alder avec la température¹²¹

De même, Glassner *et al.*¹²⁶ ont synthétisé un copolymère à bloc PS-*b*-PEG mis en forme en films nanoporeux (Figure I. 33). La nanoporosité est obtenue par rupture du lien Diels-Alder par chauffage à 90°C pendant 15 heures. Un lavage à l'eau permet d'éliminer le PEG libre.

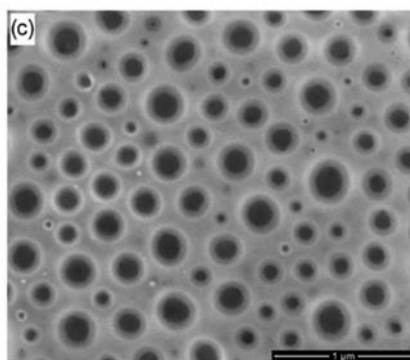


Figure I. 33 Film nanoporeux de copolymère à bloc PS-*b*-PEG ($10.6\text{-}b\text{-}5.0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) proposé par Glassner *et al.*¹²⁶

Imbesi *et al.*¹²⁹ ont utilisé la réaction de Diels-Alder pour former un co-réseau amphiphile de PEG et d'un polymère fluoré hyperbranché présentant des propriétés anti-adhésives vis-à-vis de composés biologiques (Figure I. 34). Ces co-réseaux résistent à la dissolution en bon solvant (THF) et présentent une capacité d'auto-réparation à chaud due à la réversibilité de la réaction de Diels-Alder.

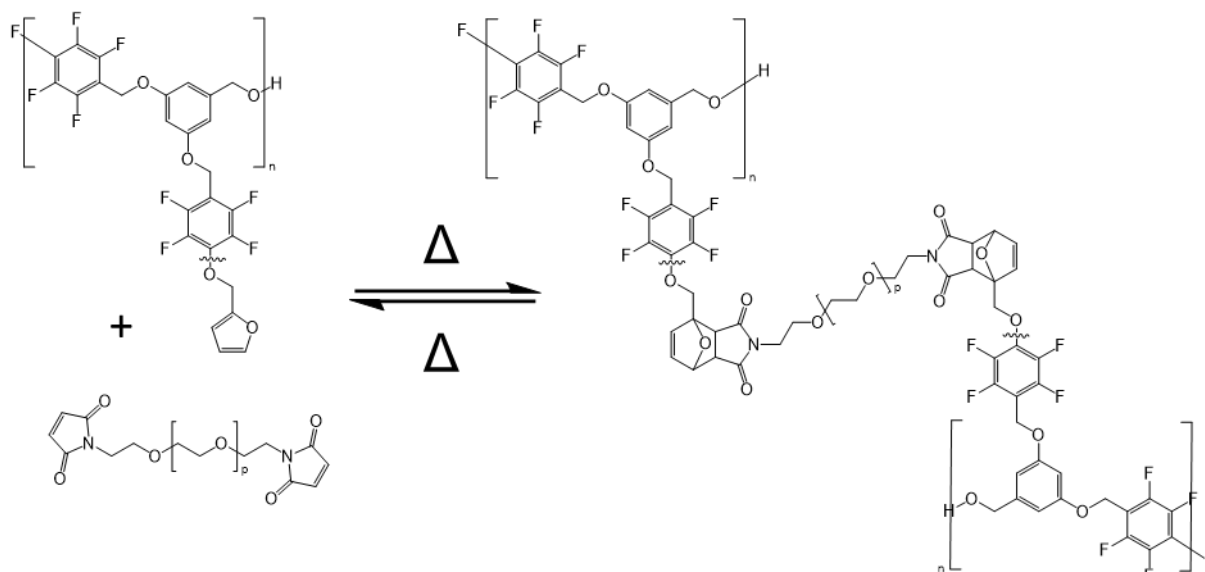


Figure I. 34 Formation et réparation du co-réseau amphiphile par réaction de Diels-Alder et rétro-Diels Alder¹²⁹

ii. Liaison ester boronique

La liaison ester boronique est formée par réaction d'un acide boronique et d'un diol 1,2 ou 1,3. La réaction est réversible en présence d'eau (Schéma I. 1). Des réactions d'échange sont possibles avec des diols compétiteurs ou d'autres esters boroniques (métathèse)^{131,132}.

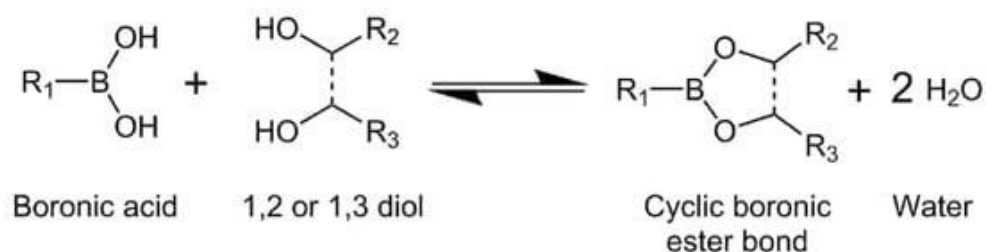


Schéma I. 1 Liaison réversible ester boronique formée par réaction entre un acide boronique et un diol

Nie *et al.*¹³³ ont étudié l'organisation en solution de copolymères PEG-*r*-PCL (polyéthylène glycol-polycaprolactone, *r* = réversible) dont les blocs sont liés par un ester boronique. Dans ce système, le fonction diol est introduite sous la forme d'une unité glucose greffée au bloc PEG par une liaison amide. L'azote de l'amide stabilise l'ester boronique et permet donc de contrôler la vitesse d'hydrolyse de ce dernier en fonction du pH. Ainsi, en milieu acide modéré (pH ≥ 5), les structures formées, polymersomes, ne se dissocient que très lentement mais cette dissociation est accélérée en présence de chlorure de sodium (Figure I. 35a).

Vrbata et Uchman¹³⁴ ont étudié un système équivalent PEG-*r*-PCL. La déstabilisation des micelles formées par leur auto-assemblage dans l'eau a été étudiée. En présence d'acide lactique, on observe une augmentation de la taille des micelles provoquée par l'agrégation des blocs PCL hydrophobes après hydrolyse de l'ester boronique. En présence de glucose, on observe également une augmentation de la taille des micelles et leur précipitation après 48h en cas de large excès de glucose. Les auteurs constatent que la dynamique d'échange (glucose) est plus lente que celle de l'hydrolyse (acide lactique) (Figure I. 35b).

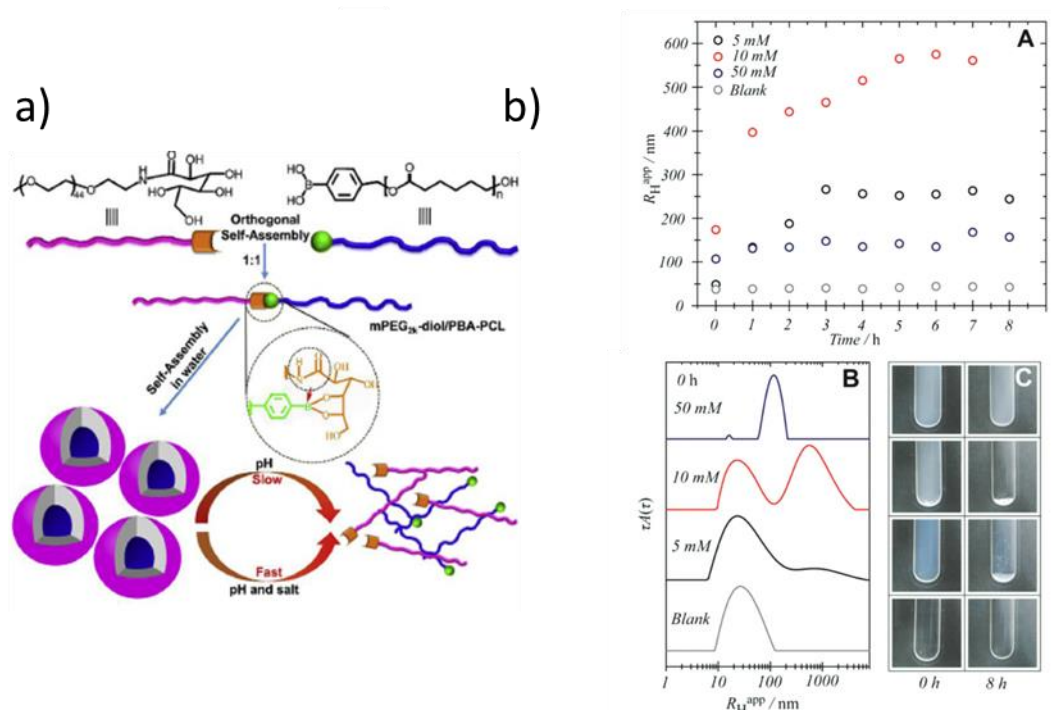


Figure I. 35 Copolymères à blocs à lien ester boronique : a) synthèse, organisation et déclenchabilité de diblocs PEG-*r*-PCL¹³³ b) Diblocs PEG-*r*-PCL stimulables par l'acide lactique : (A) augmentation du R_H mesuré par DLS des vésicules formées en solution aqueuse lors d'ajout d'acide lactique ; (B) distribution des tailles de R_H à $t=0$ pour différentes concentrations et (C) aspect des solutions correspondantes confirmant la formation d'agrégats¹³⁴

iii. Liaison disulfure

La liaison disulfure est formée par oxydation de deux groupes thiols. La réaction est réversible en milieu réducteur. Des réactions d'échange sont possibles avec des thiols compétiteurs (Schéma I. 2).¹³⁵

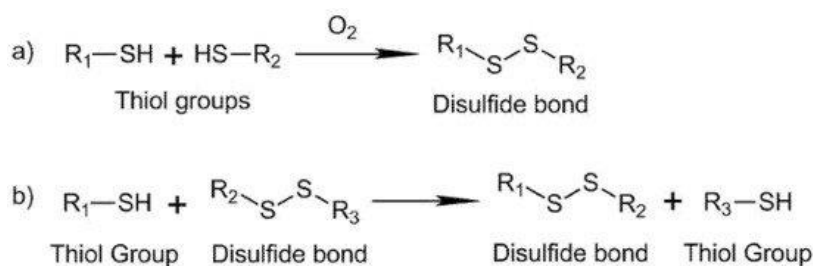


Schéma I. 2 Chimie des thiols : (a) formation d'une liaison disulfure par oxydation ; (b) réaction d'échange entre disulfure et thiol

Ryu *et al.*²⁵ ont synthétisé des copolymères à blocs PEG-*r*-PS présentant un pont disulfure qui se structurent en phase cylindriques. La réduction du pont disulfure permet de libérer les blocs PEG-SH et d'obtenir une morphologie poreuse présentant des fonctions thiols en surface. Ces fonctions surfaciques sont mises à profit pour complexer et stabiliser un revêtement d'or (Figure I. 36).

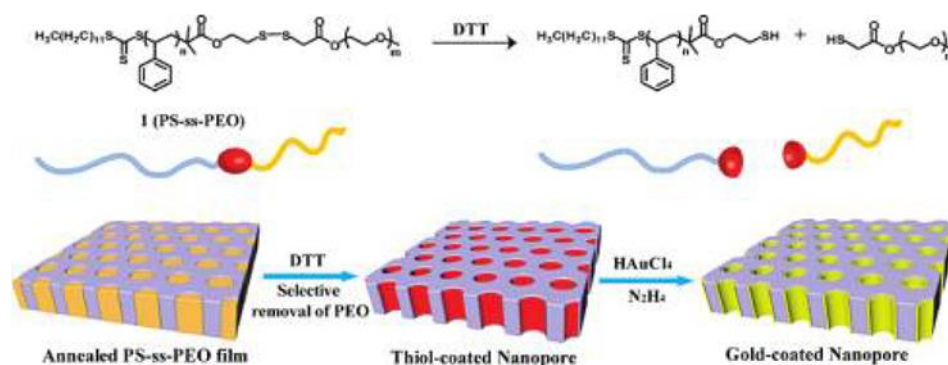


Figure I. 36 Copolymères diblocs PEG-*r*-PS à lien disulfure et préparation de films nanoporeux à revêtement d'or : structuration du copolymère (cylindre), perforation par rupture de la liaison disulfure, stabilisation du revêtement d'or par les thiols de surface²⁵

Klaikherd *et al.*¹³⁶ ont également développé des copolymères à blocs amphiphiles à lien disulfure. La composition des copolymères a été choisie de sorte qu'ils soient stimulables de façons différentes : température, pH et rédox. Ainsi, l'un des blocs est le PNIPAM qui présente une LCST : en chauffant, le bloc devient hydrophobe et se contracte en milieu aqueux ce qui conduit à la précipitation des copolymères. Le second bloc hydrophobe peut être hydrolysé en milieu acide ce qui supprime l'amphiphilie des copolymères et par conséquent leur organisation en solution. Enfin en milieu réducteur, la liaison disulfure peut être rompue et conduit à la destruction des organisations (Figure I. 37).

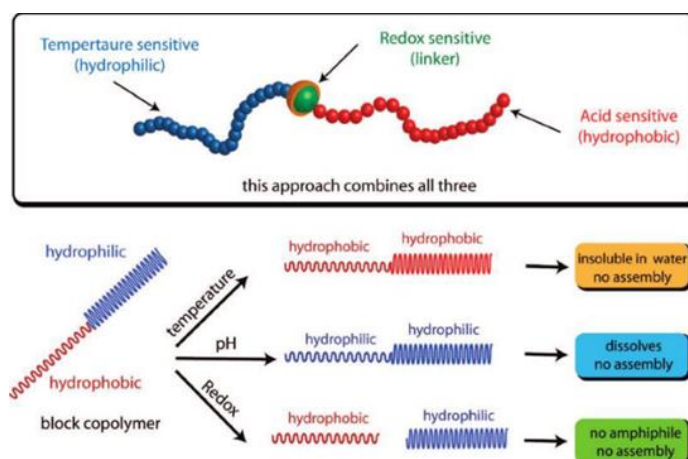


Figure I. 37 Représentation schématique d'un copolymère à bloc amphiphile multi-stimulable : température, pH, redox¹³⁶

iv. Bases de Schiff : liaisons oxime, hydrazone, acylhydrazone, imine

La réaction d'une amine ou d'un dérivé d'amine avec un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) conduit à la formation de bases de Schiff (Schéma I. 3). La réaction est réversible en présence d'eau et généralement activée en présence d'acide. Des réactions d'échange sont possibles avec des amines/dérivés d'amines compétiteurs ou entre bases de Schiff (métathèse).

Dans ce qui suit, on ne présente que des systèmes basés sur les liaisons réversibles oximes et acyl-hydrazone. La chimie et les systèmes basés sur les liaisons imines seront développés dans le paragraphe suivant.

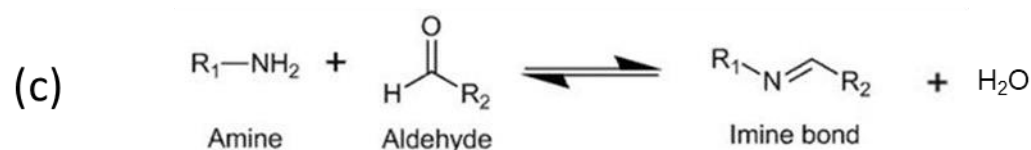
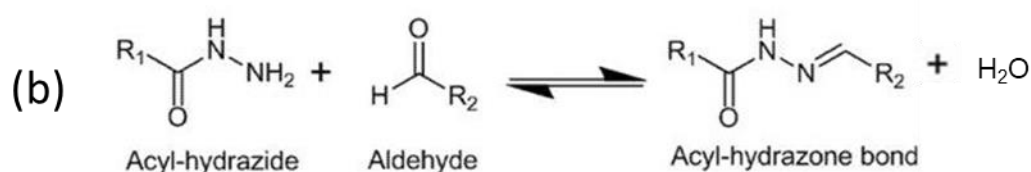
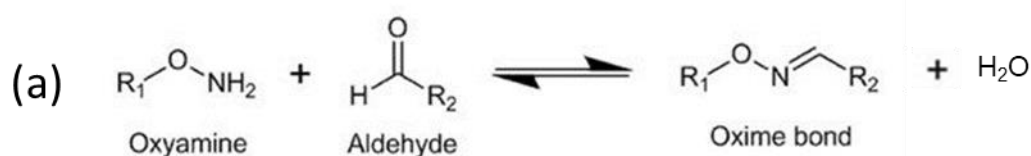


Schéma I. 3 Formation réversible de bases de Schiff : (a) oxime, (b) acyl-hydrazone et (c) imine

Jackson et Fulton¹³⁷ ont synthétisé une série de copolymères à blocs à partir de polystyrène, polyisoprène, polyméthacrylate et PEG fonctionnalisés en bout de chaîne par des benzaldéhydes ou des alkoxyamines. Les copolymères PI-*r*-PS s'organisent en micelles dans le DMF, solvant sélectif du bloc PS. L'ajout d'un compétiteur de la liaison oxime (alkoxyamine) permet de déstabiliser les micelles. La réaction d'échange entre les liens oximes et les alkoxyamines coupe le copolymère et libère les blocs PI qui s'agrègent car en mauvais solvant dans le DMF.

Jin *et al.*¹³⁸ ont également observé que leurs copolymères PEG-*r*-PCL-*r*-PEG, dont les blocs sont liés par liaisons oximes, s'auto-assemblent en milieu aqueux en micelles (avec un diamètre ~250 nm, PDI 0.25). Il est possible d'encapsuler un composé hydrophobe (DOX) et de le relarguer en milieu acide, quand la liaison oxime est hydrolysée (Figure I. 38).

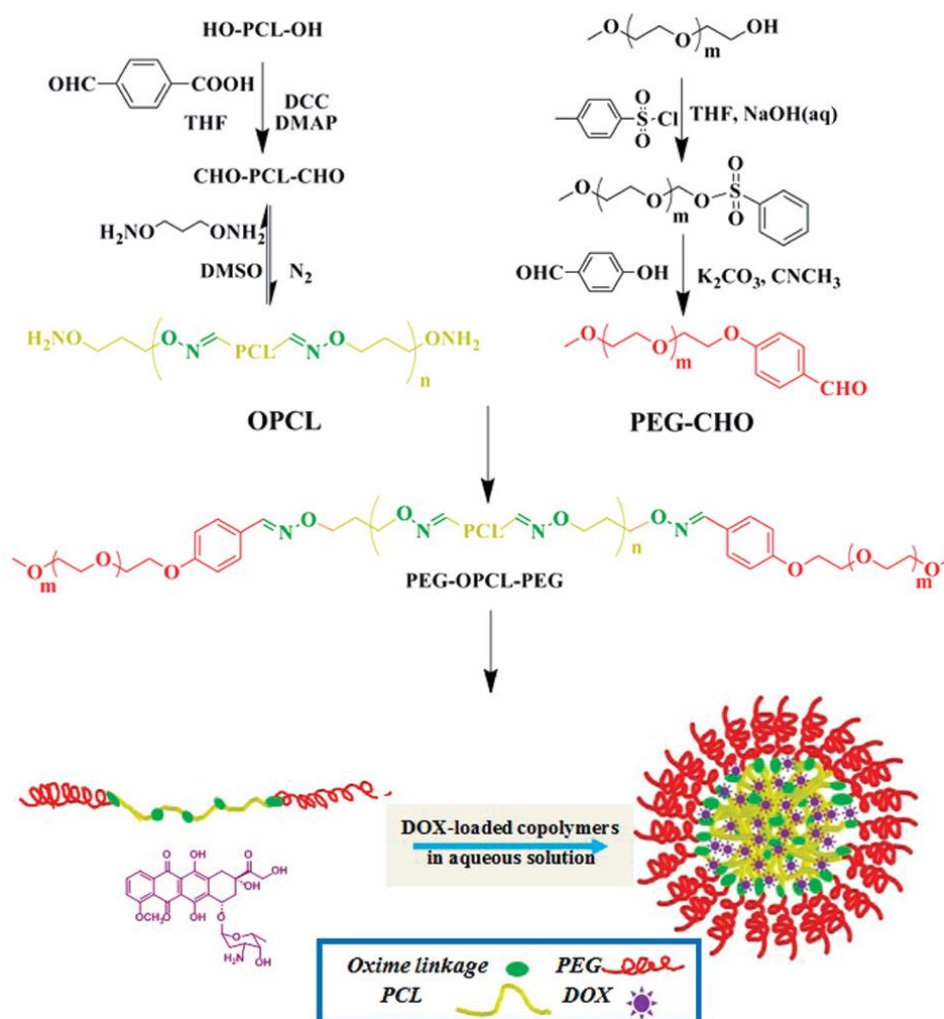


Figure I. 38 Copolymères triblocs PEG-*r*-PCL-*r*-PEG à liens oximes permettant l'encapsulation et le relargage contrôlé de composés actifs¹³⁸

Rao *et al.*²⁴ ont synthétisé des copolymères diblocs PEG-*r*-PS par lien oxime. Ces copolymères ont été mis en forme sous forme de films minces par spin coating. Les films présentent une morphologie cylindrique (matrice PS, cylindres PEG). Par lavage avec l'acide trifluoroacétique, la liaison oxime est hydrolysée, ce qui libère les blocs PEG-CHO et permet d'obtenir un film perforé. Les pores présentent en surface des fonctions alkoxyamine qui peuvent être utilisées pour post-fonctionnaliser les pores – greffage d'une molécule d'intérêt, complexation de métaux modification de surface, ... (Figure I. 39).

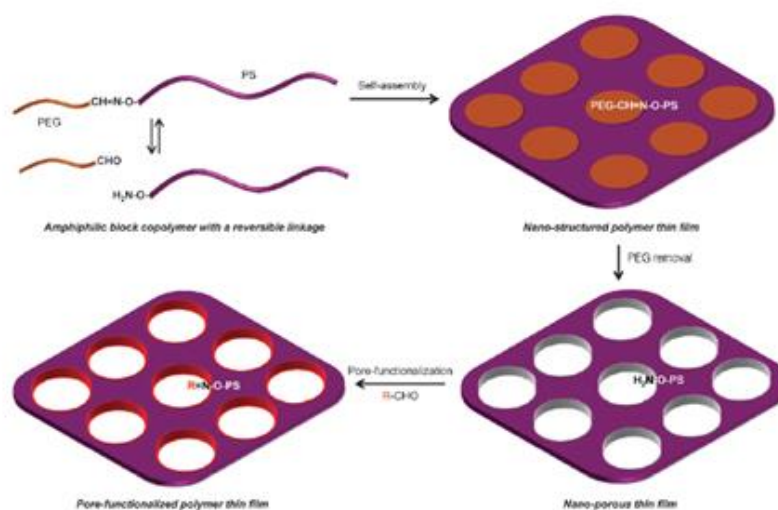


Figure I. 39 Copolymères diblocs PEG-*r*-PS à lien oxime et préparation de films poreux : structuration du copolymère (cylindres), perforation par hydrolyse de la liaison oxime par lavage acide, post-fonctionnalisation des pores sur les fonctions alkoxyamines de surface²⁴

He *et al.*¹³⁹ ont synthétisé des copolymères diblocs PEG-*r*-PS à lien acyl-hydrazone (Figure I. 40). La formation et la réversibilité de la liaison ont été démontrées par étude RMN. Dans l'eau pure, les copolymères s'organisent en nanoparticules stimulables de diamètre moyen 385 nm (Figure I. 40a). A l'ajout d'acide trifluoroacétique (pH 4), la liaison acyl-hydrazone est hydrolysée : seules les nanoparticules de PS-CHO sont observées (diamètre 70 nm), les blocs PEG-NH-NH₂ restent en solution (Figure I. 40b). En remplaçant ces nanoparticules PS-CHO et ces chaînes PEG-NH-NH₂ dans le DMF à 60°C (solvant non sélectif), les liens acyl-hydrazone sont restaurés et les copolymères s'organisent de nouveau en nanoparticules (Figure I. 40c). La persistance des nanoparticules de PS-CHO après hydrolyse des liens acyl-hydrazone permet de relarguer graduellement un composé hydrophobe encapsulé dans le cœur PS (porphyrine).

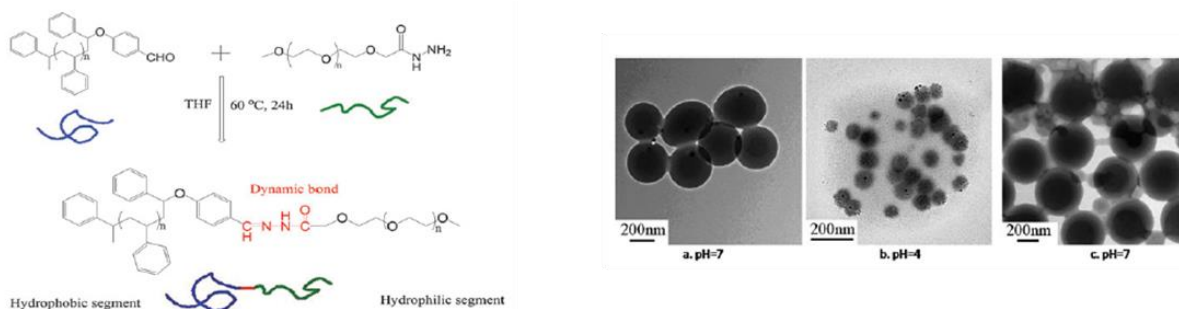


Figure I. 40 Copolymères diblocs PS-r-PEG à liens acylhydrazones et images TEM des nanoparticules formées en phase aqueuse : (a) à pH=7, (b) à pH=4, (c) après avoir reformé les liens acyl-hydrazone à pH =7¹³⁹

Li *et al.*¹⁴⁰ ont également exploité la liaison acyl-hydrazone pour former des PEG-r-PNIPAM (Figure I. 41). Le lien acyl-hydrazone est ici difonctionnel, ce qui permet de greffer des composés actifs par liens imines sur les copolymères (encapsulation). Dans ces systèmes, c'est la température qui contrôle l'auto-assemblage des copolymères en solution aqueuse, le PNIPAM présentant une LCST. Sous la LCST, le PNIPAM est hydrophile et aucune organisation n'est observée. Au-dessus de la LCST, le PNIPAM devient hydrophobe et les copolymères s'auto-assemblent en micelles de 45 nm de diamètre.

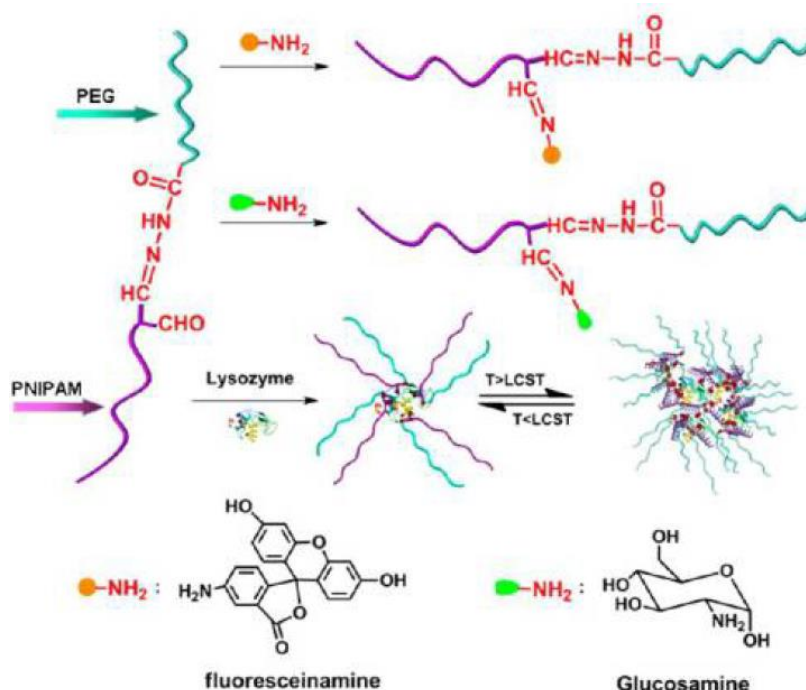


Figure I. 41 Copolymères diblocs PEG-r-PNIPAM à lien acyl-hydrazone, greffage de composés actifs sur le lien acyl-hydrazone et auto-assemblage en fonction de la température¹⁴⁰

4. Copolymères à blocs à liens imines

Parmi les liaisons covalentes réversibles, la liaison imine est celle qui est la plus utilisée. En effet, il reste relativement simple d'implémenter les fonctions amines et carbonyles (aldéhyde ou cétone) sur les blocs polymères et il est possible de moduler son équilibre de formation/hydrolyse en ajustant la structure des unités amines et carbonyles. Les réactions d'échange - avec une amine, un dérivé carbonyle ou une imine (métathèse) - sont thermo-activées dans des gammes de température accessibles et ne nécessitent pas de catalyseur.

Dans cette partie, nous allons décrire la chimie des imines et les paramètres qui gouvernent leur formation, leur hydrolyse et leurs réactions d'échange. Nous présenterons ensuite des systèmes copolymères stimulables basés sur cette chimie.

a. Chimie des imines

i. Synthèse et mécanisme de formation

La première imine a été synthétisée par Hugo Schiff en 1864,¹⁴¹ ce qui lui vaut son nom de *base de Schiff*, fréquemment utilisé dans la littérature (Figure I. 42). La structure des imines est $RR^1C=NR^2$, avec R et R² des groupes alkyle et/ou aryle, et R¹ un hydrogène, un groupe alkyle ou aryle.¹⁴²



Figure I. 42 Hugo Schiff et ses "bases"¹⁴¹

Les bases de Schiff peuvent être définies comme les composés comportant une liaison C=N. A ce titre, les oximes (R = OR'), hydrazones (R = NHR') et acyl-hydrazones (R = NHCOR') font aussi partie de cette classe de composés.¹⁴³ La nature du groupe R influe sur leurs propriétés, notamment en terme de stabilité et de dynamique.

En chimie organique, les imines sont utilisées pour identifier/détecter les aldéhydes et les cétones,¹⁴⁴ pour purifier ou protéger les fonctions amines ou carbonyles lors de réactions sensibles ou multi-étapes.^{145,146} Elles sont également utilisées comme ligand polydentate en chimie de coordination : elles stabilisent les complexes et présentent une activité biologique propre (antibactérienne, antifongique, antitumeurs,...), intéressante dans des applications pharmaceutiques et médicinales.¹⁴⁷ Enfin, les liens imines sont de plus en plus utilisées dans le domaine polymère pour leurs capacités de réversibilité et d'échange (chimie covalente dynamique).^{97,148,149}

Les imines sont obtenues par condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec une amine primaire, conduisant la libération d'une molécule d'eau (Schéma I. 4).



Schéma I. 4 Formation réversible d'une imine

Pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'imine, la réaction peut être réalisée en catalyse acide (activation du carbonyle, Schéma I. 5) et en éliminant l'eau (agent desséchant, distillation azéotropique, ...).

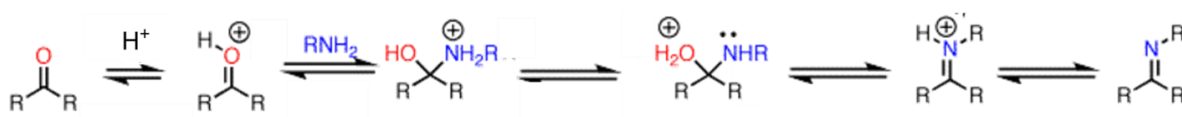


Schéma I. 5 Mécanisme de formation d'une imine catalysée en milieu acide

Si l'amine est suffisamment nucléophile (amine aliphatique primaire) ou le carbonyle suffisamment électrophile (aldéhyde aromatique), la réaction se produit spontanément, sans catalyse acide. De plus, l'imine aromatique formée étant stabilisée par mésomérie, il n'est pas utile d'éliminer d'eau pour déplacer l'équilibre dans le sens de sa formation.

Depuis leur première synthèse, différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation des liaisons imines dans l'eau ou les solvants organiques.¹⁵⁰ Bien qu'il soit toujours débattu, il est maintenant admis que le mécanisme fait intervenir un intermédiaire hémiaminal, dont la présence a été confirmée par RMN ¹³C.¹⁵¹

La stabilité de l'hémiacétal dépend des conditions d'expérience : solvant organique ou eau, catalyse acide ou non. En effet, si la réaction est conduite en solvant organique ou dans l'eau sans catalyse acide, l'intermédiaire formé est zwitterionique (Figure I. 43a), tandis qu'en milieu acide, il est cationique (Figure I. 43b). Les structures de ces intermédiaires ont été testées dans différentes conditions par modélisation numérique de ces schémas réactionnels.^{152,153}

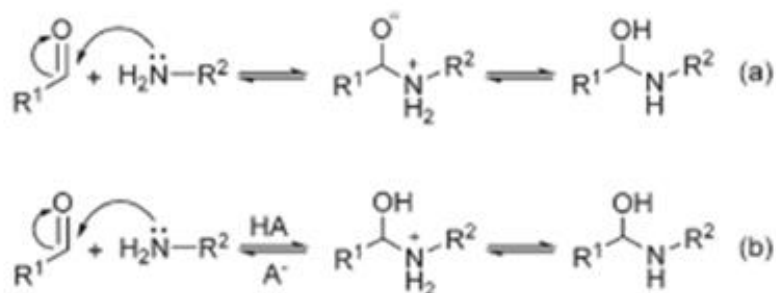


Figure I. 43 Mécanisme de formation de l'hémiacétal : (a) réaction non catalysée – intermédiaire zwitterionique, (b) réaction catalysée acide – intermédiaire cationique¹⁵⁰

En solvant organique non protique, l'intermédiaire zwitterionique est stabilisé par liaison H intramoléculaire (état de transition à 4 centres) qui, par mécanisme concerté, forme l'hémiacétal (Figure I. 44a). Dans l'eau, l'intermédiaire est stabilisé par deux molécules d'eau qui, par prototropie, forme l'hémiacétal (Figure I. 44b).

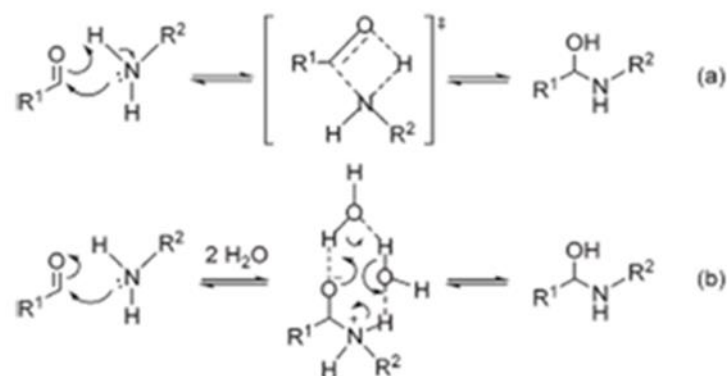


Figure I. 44 Mécanisme de formation de l'hémiacétal à partir de l'intermédiaire zwitterionique : (a) en solvant organique non protique – état de transition à 4 centres, (b) dans l'eau – stabilisation par 2 molécules d'eau.¹⁵⁰

Une étude récente de Ciacca *et al.*¹⁵⁴ a démontré le caractère polaire de l'état intermédiaire : l'équilibre est atteint plus rapidement dans un solvant fortement polaire que dans un solvant

peu polaire. Le rôle des liaisons hydrogène sur la cinétique de formation de l'imine et sur le temps d'équilibre d'un mélange de deux imines différentes a également été mis en évidence dans un mélange DMSO/H₂O (99/1).¹⁵⁵ En présence d'un composé pouvant former des liaisons hydrogènes de type thiosurées disubstituées N,N', le temps d'équilibre est plus court, ce qui confirme l'existence d'un état intermédiaire polaire, stabilisé par les liaisons hydrogène. Ainsi, la cinétique de formation de l'imine est variable selon le solvant et la présence ou non d'eau, on peut donc anticiper qu'elle sera sensible à la polarité et l'hydrophilie des blocs copolymères, en masse et en solution dans l'eau.

ii. Conditions d'équilibre

La réaction de formation de l'imine est une réaction en équilibre avec son hydrolyse. Les proportions à l'équilibre dépendent de la réactivité des réactifs et de la stabilité de l'imine formée. La réaction étant une substitution nucléophile, la cinétique est d'autant plus rapide que l'amine est nucléophile et le carbonyle électrophile (plus réactifs).

Ainsi, les aldéhydes aromatiques sont les plus électrophiles à cause de la conjugaison du carbonyle (effet +M du noyau aromatique). Leur réactivité diminue lorsqu'ils sont substitués en *para* par un groupe électrodonneur (+I, +M) qui diminue l'électrophilie du carbonyle.

Les amines aliphatiques sont les plus nucléophiles, et il a été mis en évidence que la constante de formation de la liaison imine augmente de manière quasi-linéaire avec la basicité de l'amine.¹⁵⁶ Lehn *et al.*¹⁵⁷ ont étudié l'influence de la structure des réactifs sur la constante d'équilibre en fonction du pH de la phase aqueuse (pH 7 à 11). Ils ont proposé une relation empirique reliant le pKa, l'énergie de la HOMO de l'amine et celle de la LUMO de l'aldéhyde, en accord avec les observations expérimentales. Ainsi, la formation de la liaison imine est gouvernée à la fois par l'énergie de la HOMO de l'amine (plus haute en énergie ie. plus nucléophile) et par son pKa (plus basique).

Godoy-Alcantar *et al.*¹⁵⁷ ont également montré que la cinétique d'équilibre dépend du pH : assez rapide en milieu neutre (5 mn) mais ralentie en milieu alcalin (30 mn).

La liaison imine est robuste avec une énergie de dissociation de liaison de 880 kJ/mol, ie. comprise entre l'énergie de dissociation de l'éthylène (728 kJ/mol) et d'un alcène substitué (965 kJ/mol).¹⁵⁸ Cette valeur caractérise la force de la liaison imine mais d'autres facteurs influencent également sa stabilité et sa dynamique (solvant, température, pH,...). Notamment, la stabilité

de l'imine dépend de sa structure. Ainsi, une imine conjuguée est plus stable qu'un homologue aliphatique et se forme de manière quantitative même sans élimination de l'eau formée au cours de la réaction,¹⁵⁷ La présence d'un groupe capable de former une liaison H intra avec l'azote de la fonction imine (par exemple OH en ortho) est très stabilisant. On parle de *clip-imines*¹⁵⁹. En revanche, l'encombrement stérique de l'aldéhyde aromatique et/ou de l'amine aliphatique primaire, déstabilise les imines. Dans tous les cas, pour s'assurer d'une conversion complète, l'utilisation d'un dessiccant dans le milieu est nécessaire.

iii. Réactions des imines

La liaison imine est réactive car elle est polarisée : le carbone est un site électrophile qui peut être attaqué par des nucléophiles tels que l'eau, les amines primaires, les thiols ou les alcools.

Sa réaction avec l'eau, *hydrolyse*, est la réaction inverse de sa formation. Sa réaction avec les amines, *transimination*, est une réaction d'échange (Schéma I. 6).

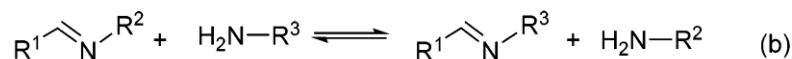
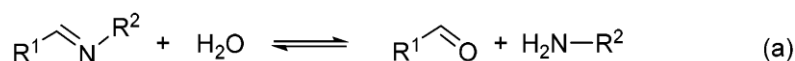


Schéma I. 6 Réactions des imines : (a) hydrolyse, (b) transimination

Dans les deux cas, ces réactions sont équilibrées et leur déplacement dépend des conditions expérimentales, de l'électrophilie du carbone de la liaison imine et de la nucléophilie de l'amine compétitrice.

Si l'imine est fortement stabilisée, imine aromatique, la présence d'eau est insuffisante à produire une hydrolyse complète. Il faut utiliser une catalyse acide qui, d'une part active l'électrophilie du carbone de l'imine et d'autre part, protone l'amine libérée supprimant ainsi son caractère nucléophile.

La *transimination* correspond à la réaction d'échange entre une imine et une amine, le plus souvent non catalysée.¹⁵⁴ Elle peut être activée en présence de catalyseur métallique tel que le triflate de scandium¹⁶⁰ lorsque l'imine est très encombrée. Cependant, l'accélération de l'échange due au triflate de scandium (jusqu'à 100 plus rapide qu'un système non catalysé) perturbe l'équilibre thermodynamique.

Ciaccia *et al.*¹⁵⁴ ont étudié le mécanisme de transimination non catalysée d'imines peu encombrées en solvant organique (Figure I. 45). Pour des imines/amines similaires, la constante d'équilibre vaut 1. Mais, à l'image de l'équilibre de formation de l'imine, l'équilibre de transimination est déplacé dans le sens de formation de l'imine la plus stable thermodynamiquement. De même, la cinétique de la transimination dépend de la nucléophilie de l'amine compétitrice et de l'électrophilie du carbone de l'imine, et augmente avec la polarité du solvant.

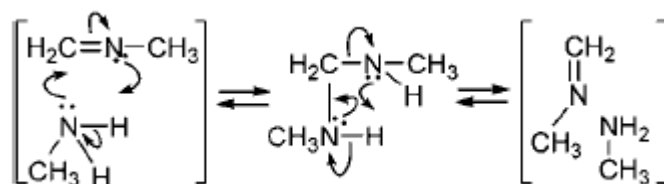


Figure I. 45 Mécanisme proposé de la transimination de la N-méthylidèneéthylamine par la méthylamine¹⁵⁴

L'échange en milieu aqueux se fait de manière quasi instantanée. En effet, Godoy-Alcantar *et al.*¹⁵⁷ ont observé qu'après l'ajout d'une amine, l'équilibre des différentes espèces est atteint dans un temps plus court que celui de l'acquisition RMN.

La métathèse des imines, réaction d'échange entre deux imines (Schéma I. 7), a été observée en présence de catalyseur métallique et à des températures élevées.¹⁶¹⁻¹⁶⁴

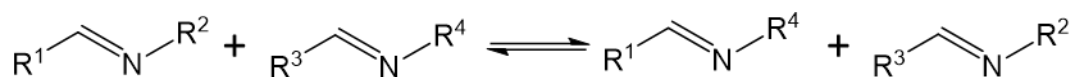


Schéma I. 7 Réaction de métathèse des imines

La métathèse est également activée par ajout d'une quantité catalytique d'amines : dans ce cas, la transimination, cinétiquement plus rapide que la métathèse, est à l'origine de la métathèse (Figure I. 46).^{154,165} Cette catalyse par amine libre peut être intentionnelle ou provenir de l'hydrolyse partielle, à plus ou moins long terme, de liens imines dans le milieu. Cette catalyse par amine libre permettrait de développer des systèmes dynamiques sans ajout de catalyseur métallique ou protique.

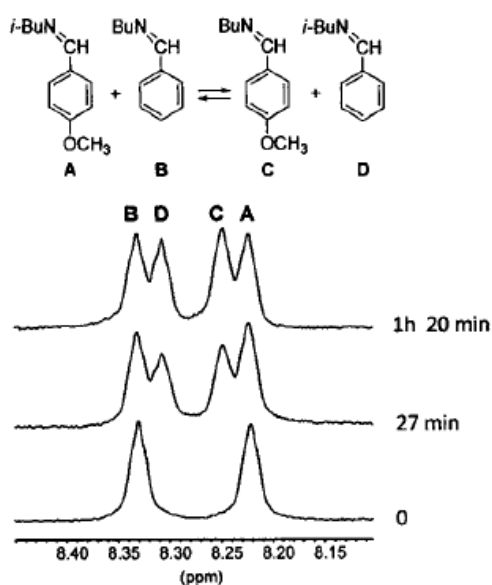


Figure I. 46 Suivi RMN ^1H de la métathèse des imines (A) et (B) en présence d'une quantité catalytique de butylamine (concentration 100 fois plus faible que les réactifs de départ) dans le CD_3CN à 25° ¹⁵⁴

Il a également été observé la réaction d'échange entre une imine et un aldéhyde (Figure I. 47). Le mécanisme n'est pas connu, mais il est probable qu'elle se produise ou soit activée, comme pour la métathèse, par la présence catalytique d'amine libre. ^{131,166,167}

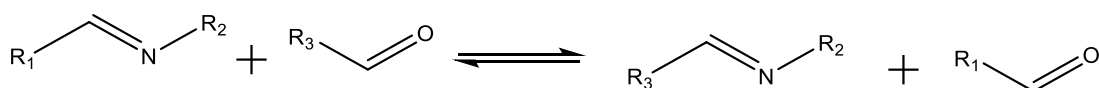


Figure I. 47 Réactions des imines : échange imine-aldéhyde

Enfin, les imines peuvent se dégrader dans certaines conditions. Ainsi, avec des aldéhydes aliphatiques primaires, on peut observer la formation de matériaux polymères, les imines initialement formées conduisant aisément à leur aldolisation. ¹⁵⁶ Cette dégradation peut être empêchée avec des amines et/ou aldéhydes stériquement encombrés et/ou aromatiques.

Les imines se dégradent également par chauffage. Jarach *et al.* ¹⁵¹ ont ainsi montré que, par chauffage à 220°C pendant plus de 20 mn, des amides se forment, dues à l'oxydation du benzaldéhyde (en équilibre) en acide carboxylique et/ou de la fonction imine en oxaziridine puis à son réarrangement en amide (Figure I. 48).

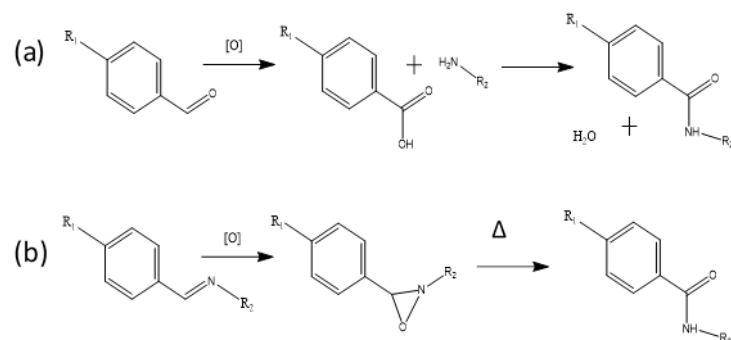


Figure I. 48 Réactions de dégradation des imines en amides par chauffage sous air : (a) oxydation du benzaldéhyde en acide carboxylique puis formation de l'amide, (b) oxydation de l'imine en oxaziridine puis réarrangement en amide¹⁵¹

b. Organisation des copolymères à liens imines en solution

La liaison imine a été utilisée pour synthétiser des copolymères à blocs d'architectures diverses, linéaires, en peigne, ... Chaque bloc doit être équipé d'une des deux fonctions complémentaires, amine ou benzaldéhyde, soit en position terminale (copolymères linéaires) soit en position latérale (copolymères en peigne). La liaison imine peut également être utilisée pour contrôler l'auto-assemblage de copolymères en solution (vésicules, étoiles, nanoparticules ...). Dans ce cas, au moins l'un des blocs de chaque copolymère est fonctionnalisé par les fonctions amine ou benzaldéhyde. Ces architectures sont utilisées en solution pour l'encapsulation et le relargage de principes actifs, pilotée par le caractère réversible de la liaison imine en milieu acide.

Dans ce qui suit, on donne des exemples de systèmes copolymères dont l'organisation est contrôlée par la formation/hydrolyse de ses liens imines.

i. Copolymères à blocs linéaires

Ding *et al*¹⁶⁸ ont utilisé la liaison imine comme outil de relargage d'un composé actif à l'intérieur de cellules cancéreuses. Pour en démontrer l'efficacité, les auteurs ont comparé le comportement dans l'eau en fonction du pH de deux diblocs, l'un covalent PEG-*b*-PE et l'autre à lien réversible imine PEG-*r*-PE à lien imine (polyéthylène glycol et polyéthylène) (Figure I. 49). Au pH physiologique (7.5), les deux diblocs forment des micelles stables de diamètre 180 nm capables d'encapsuler un composé hydrophobe. Pour le copolymère PEG-*r*-PE, c'est donc la preuve que la liaison imine est bien formée entre les deux blocs. En milieu acide, ie. au pH d'une cellule cancéreuse, les micelles de copolymère covalent restent stables. En revanche, on observe la déstabilisation de celles du copolymère à lien imine. Sur une gamme de pH faiblement acide (6,5 – 5), les liaisons imines sont partiellement hydrolysées (équilibre). Les

micelles n'étant pas totalement détruites, le relargage du composé hydrophobe est contrôlé par diffusion vers les cellules. A pH plus acide ($\text{pH} < 5$), les liaisons imines sont totalement hydrolysées et les micelles détruites : le relargage est explosif.

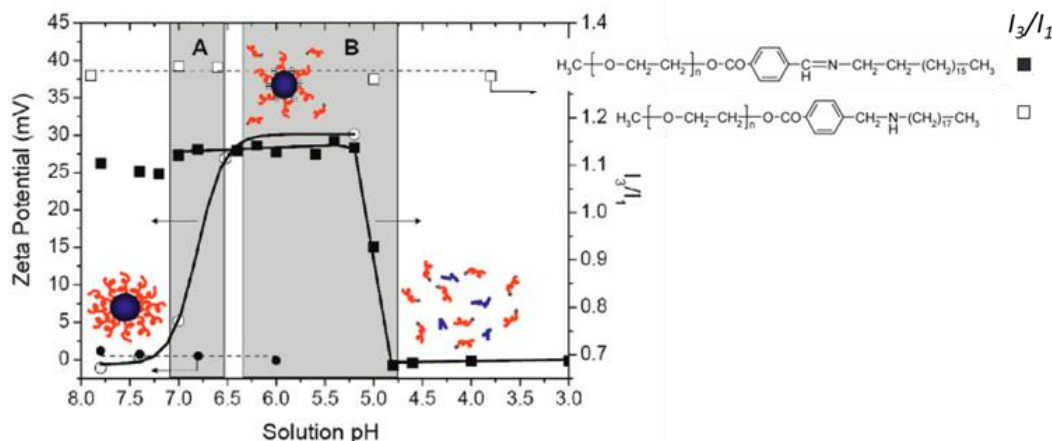


Figure I. 49 Comportement en solution aqueuse en fonction du pH de diblocs covalent PEG-*b*-PE et à lien réversible imine PEG-*r*-PE évalué par la mesure de l'émission de fluorescence du pyrène (\square -*b* et \blacksquare -*r*)¹⁶⁸

Bener *et al.*¹⁶⁹ ont synthétisé des triblocs PEG-*r*-PDMS-*r*-PEG par mélange en milieu dilué de PDMS téléchéliques difonctionnalisés benzaldéhyde et de deux équivalents PEG α,ω -difonctionnalisés amine. Dans l'eau, à pH 7.4, les triblocs forment des micelles de 280 nm de diamètre (DLS). Après 7 jours, on observe une déstabilisation des micelles due à l'hydrolyse des liens imines, d'autant plus rapide que le milieu est acide (pH 5.5) (Figure I. 50). La stabilité des micelles a été suivie par le rapport de fluorescence du pyrène, encapsulé ou non.

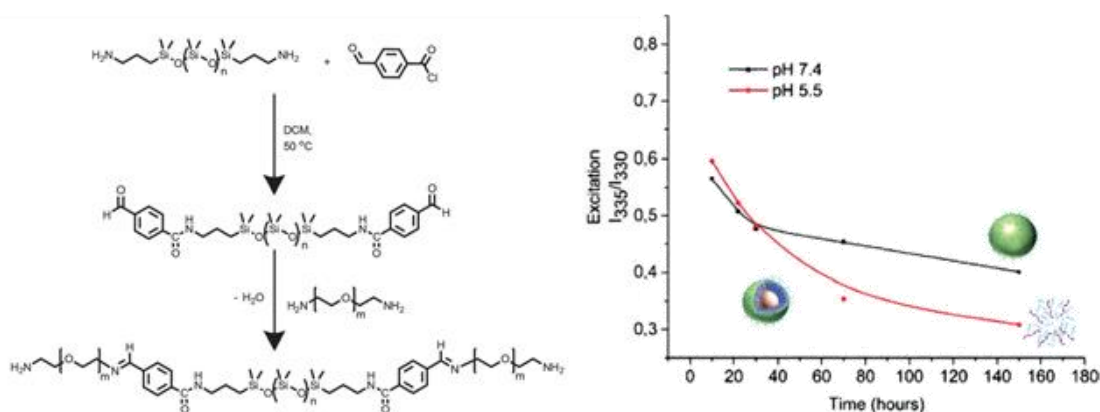


Figure I. 50 Triblocs PEG-*r*-PDMS-*r*-PEG à liens imines : organisation en micelles dans l'eau. L'hydrolyse des liens imines déstabilise les micelles, d'autant plus que le milieu est acide. La stabilité est suivie par mesure du rapport I_3/I_1 de la fluorescence du pyrène¹⁶⁹

ii. Copolymères à blocs en peigne

Gu *et al.*¹⁷⁰ ont synthétisé des micelles polycationiques furtives pour l'organisme et permettant le relargage contrôlé d'une molécule en présence d'acide. Les micelles sont formées à partir de la poly-L-lysine, qui présente des fonctions amines latérales le long de sa chaîne. Une partie de ces fonctions amines est utilisée pour greffer de l'acide cholique, hydrophobe, par formation d'un lien amide (DCC/NHS). Une autre partie est utilisée pour greffer des blocs PEG-benzaldéhyde par lien réversible imine, blocs réduisant la cytotoxicité du système (Figure I. 51). En milieu physiologique (pH 7.5), on observe seulement la bande d'élongation caractéristique de l'imine à 1650 cm^{-1} . En milieu faiblement acide (pH 6.8), on observe la diminution de la bande imine et l'apparition de la bande d'élongation du carbonyle du benzaldéhyde à 1620 cm^{-1} , ce qui caractérise l'hydrolyse des imines. Lorsque le milieu est neutralisé à 7.5, on restaure complètement les liens imines. Ce nouveau système semble donc prometteur pour l'encapsulation et le relargage de composés actifs.

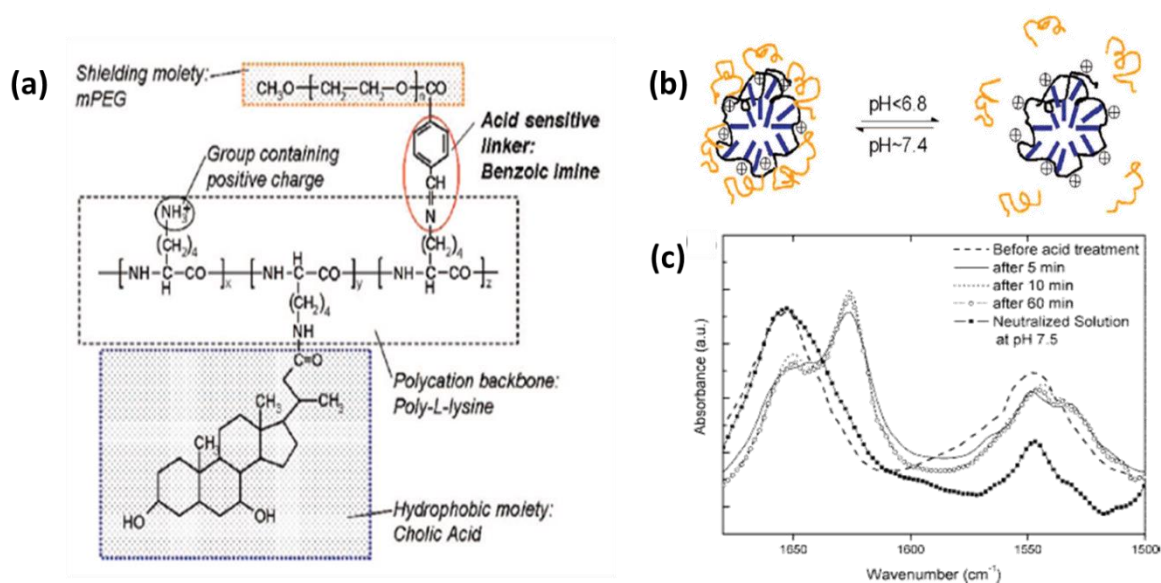
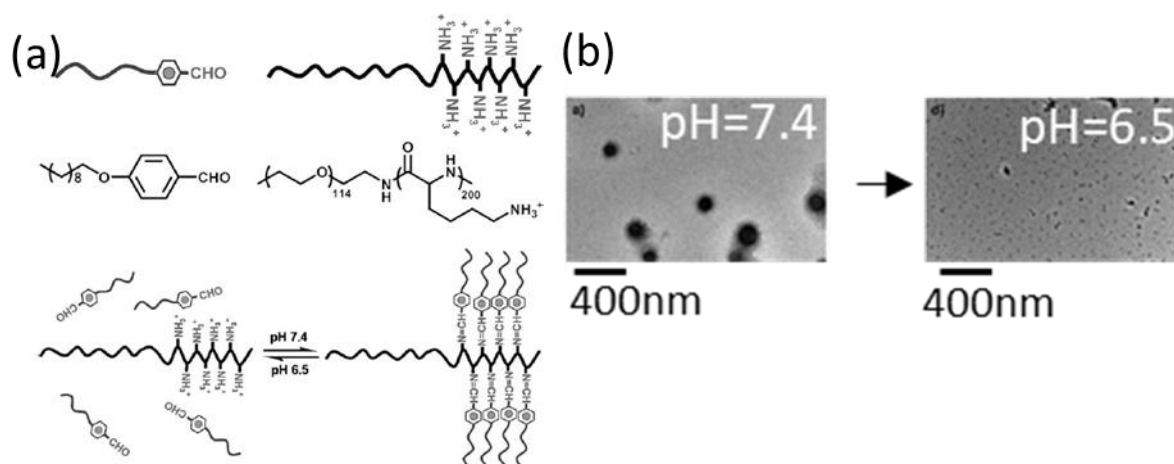


Figure I. 51 (a) Copolymère en peigne de poly-L-lysine greffée par l'acide cholique (lien covalent amide) et par des chaînes PEG (lien réversible imine), (b) stimulabilité des micelles formées en milieu physiologique en fonction du pH, (c) suivi de l'hydrolyse acide des liens imines par FTIR : diminution de l'intensité de la bande d'élongation imine à 1650 cm^{-1} et apparition de la bande d'élongation du carbonyle du benzaldéhyde à 1620 cm^{-1} . Après neutralisation du milieu, les liens imines sont reformés¹⁷⁰

Wang *et al.*¹⁷¹ ont utilisé la liaison imine comme outil de transition hydrophile/ hydrophobe dans un dibloc linéaire (PEG-*b*-PLKC) (poly(éthylène glycol)-*b*-poly(chlorure de L-lysine)). Les deux blocs de ce copolymère sont complètement solubles dans l'eau. A pH physiologique

(pH 7.4), les fonctions amines du bloc PLCK sont sous forme NH_2 et forment un lien imine avec le 4-(décyloxy)benzaldéhyde. Ce bloc en peigne est alors hydrophobe et confère au copolymère un caractère amphiphile qui résulte en son organisation en micelles. En milieu acide, les liens imines sont hydrolysés : le bloc PLCK récupère son caractère hydrophile et les micelles sont détruites (Figure I. 52). L'encapsulation et le relargage d'un composé hydrophobe ont été testés avec succès.



iii. Vésicules, étoiles, nanoparticules

Willersinn et Schmidt¹⁷² ont proposé la formation de vésicules formées par auto-assemblage de copolymères à blocs hydrophile, pullulane-*b*-poly(N-vinylpyrrolidone). Les fonctions hydroxyles *cis* des unités glucoses du pullulane sont oxydées en aldéhydes par NaIO_4 . L'ajout de cystéamine permet d'organiser le copolymère modifié en vésicules par formation de liens imines (aldéhydes du pullulane + amine de la cystéamine) et de ponts disulfures (oxydation des fonctions thiols de la cystéamine). Ainsi, le système est stimuable en milieu acide (rupture des liens imines) ou en milieu réducteur (rupture des ponts disulfures). Les vésicules restent stables à forte dilution. Après traitement en milieu acide ou réducteur à 40°C pendant 12h, leur dissociation est suivie par DLS (Figure I. 50). On observe une diminution de leur diamètre, de 340 nm à 240 nm, sans toutefois atteindre une dissociation totale. Cette réponse modérée pourrait s'expliquer par l'agrégation des copolymères, plus hydrophobes sous leur forme oxydée (aldéhydes).

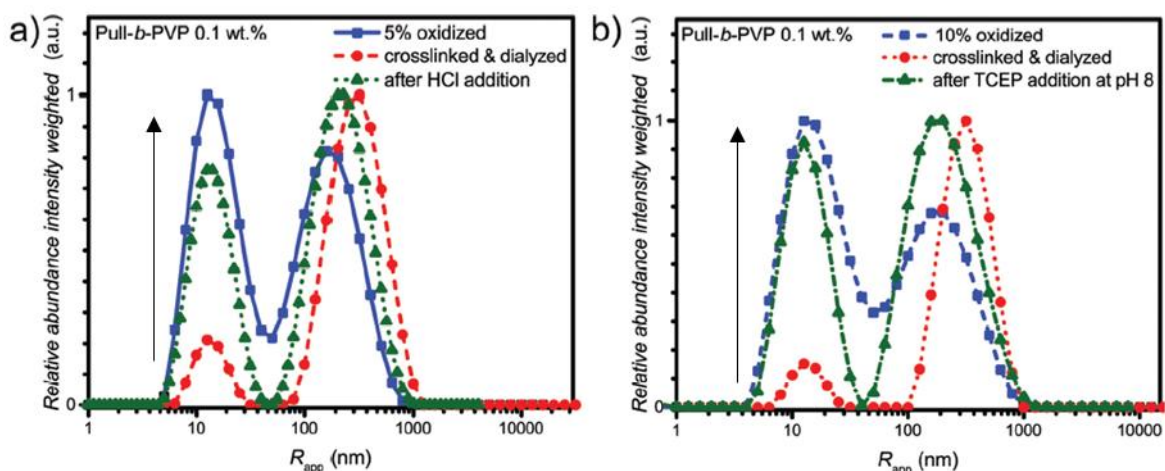


Figure I. 53 Distributions des populations d'objets colloïdaux mesurées par DLS a) avant et après d'ajout d'acide HCl et b) avant et après ajout d'agent réducteur¹⁷²

Jackson *et al.*¹⁷³ ont utilisé la liaison imine pour former des architectures en étoile (Figure I. 54). La stratégie consiste à mélanger, en milieu alcalin, deux copolymères dont l'un des blocs porte des fonctions benzaldéhydes ou amines latérales. Les deux blocs fonctionnalisés s'associent par liaisons imines pour former le cœur des nanoparticules tandis que les blocs non fonctionnalisés forment une chevelure qui permet de les disperser en solvant. Le bloc non fonctionnalisé choisi est le poly(N,N-diméthylacrylamide), hydrophile, tandis que le bloc fonctionnalisé est un copolymère statistique de NIPAM et du monomère fonctionnel (aldéhyde ou amine), hydrophobe dans les conditions expérimentales, qui peut encapsuler un composé hydrophobe (rouge du Nil). La formation des objets en milieu alcalin (pH 11) et leur dissociation en milieu acide (pH 5.5) ont été suivies par DLS. Le système peut être déclenché soit par la variation du pH (dissociation des particules, relargage explosif) soit par la température (transition hydrophobe/hydrophile du cœur PNIPAM qui présente une LCST, relargage contrôlé).

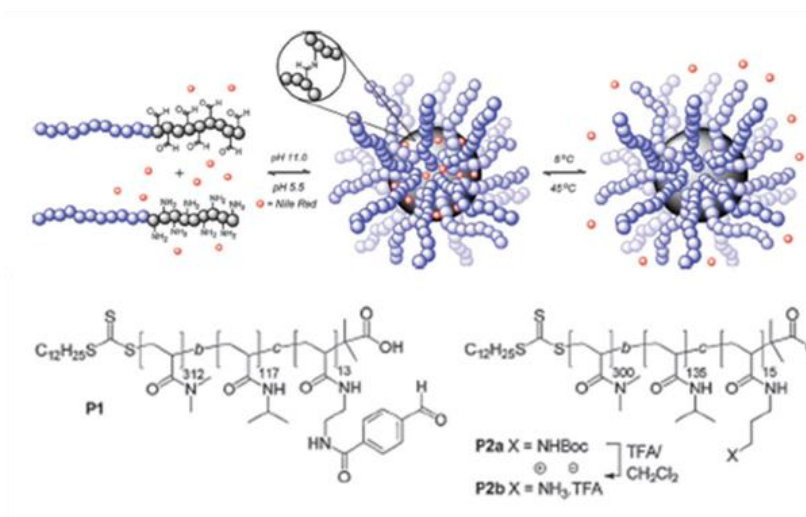


Figure I. 54 Particules en étoiles constituées d'une chevelure hydrophile PDMA et d'un cœur hydrophobe PNIPAM réticulé par liens imines, formées à pH 11 et dissociées à pH 5,5. Représentation schématique de l'encapsulation et du relargage du rouge du Nil pilotés par le pH et la température.¹⁷³

Xu *et al.*¹⁷⁴ ont utilisé la liaison imine pour réticuler des nanoparticules de copolymères. Le copolymère est un tribloc donc le bloc central méthacrylamide comporte des fonctions amines latérales, PEG-*b*-PMA(NH₂)-*b*-PNIPAM (Figure I. 55). En solution aqueuse, la transition hydrophile/hydrophobe du bloc PNIPAM avec la température (LCST) permet au copolymère de s'auto-assembler en nanoparticules de 90 nm de diamètre (cœur PNIPAM hydrophobe, chevelure PEG-*b*-PMA(NH₂) hydrophile). Pour conserver la structure nanoparticules sous la LCST du bloc PNIPAM (hydrophile), les nanoparticules sont réticulées entre elles par ajout de dibenzaldéhyde qui forme des liens imines avec les amines pendantes du bloc PMA(NH₂). La dissociation du système à température ambiante est obtenue par hydrolyse des liens imines à pH acide.

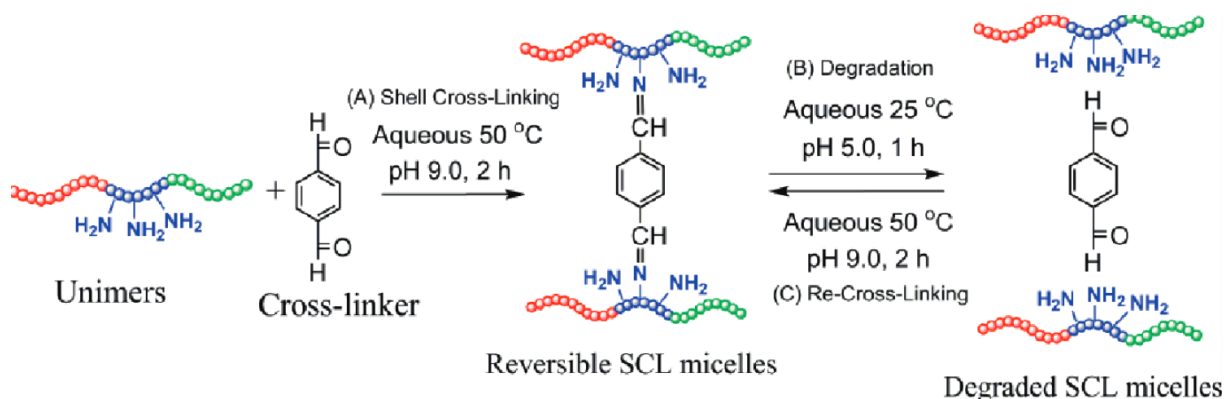


Figure I. 55 Schéma de principe de micellisation SCL réversible (shell cross-linked) d'un tribloc PEG-*b*-PMA(NH₂)-*b*-PNIPAM et d'un réticulant bisbenzaldéhyde¹⁷⁴

c. Co-réseaux et gels à points de réticulation imines

Parce qu'elle est dynamique, la liaison imine a été implémentée dans de nombreux systèmes polymères. Comme on l'a vu précédemment, elle permet de coupler des chaînes polymères pour former des copolymères à blocs linéaires mais, dans le cas d'homopolymères, elle permet d'obtenir des polymères de grandes masses. On a alors des polymères qui, non seulement se comportent comme des élastomères (réticulation physique car leur masse est supérieure à la masse critique entre enchevêtrements), mais aussi sont auto-réparables à chaud grâce à la dynamique d'échange des liens imines. On note que l'introduction de liens imines dans des matériaux supramoléculaires améliore leur cinétique d'auto-réparation.^{175,176}

Les liaisons imines peuvent également être des liens dynamiques dans des réseaux permanents. Dans ce cas, des monomères porteurs de deux fonctions imines sont introduits dans le mélange qui est réticulé par voie radicalaire ou par réaction d'addition (formation de réseaux époxy).^{177,178}

Cependant, la liaison imine est le plus souvent utilisée comme point de réticulation chimique, formé par l'ajout d'une petite molécule multifonctionnelle ($f > 2$), amine ou benzaldéhyde, et dont la quantité permet de contrôler la densité de réticulation.¹⁷⁹⁻¹⁸⁷ Les chaînes polymères portent la fonction complémentaire, respectivement benzaldéhyde ou amine, en positions terminales ou latérales. L'implémentation de ces fonctions dans les chaînes polymères est relativement aisée ce qui permet d'obtenir des réseaux aux caractéristiques chimiques très différentes : PDMS,^{188,189} poly(méthacrylate de butyle),¹⁹⁰ PEG,¹⁹¹ polybutadiène,¹⁹² polyester,¹⁹³... Le caractère permanent de ces réseaux est démontré par leur insolubilité^{177-179,181,182,185,192} tandis que leur caractère dynamique est démontré par l'étude de leur relaxation des contraintes. Les énergies d'activation des réactions d'échange qui peuvent être ainsi déterminées dépendent de la structure chimique et de la polarité du milieu mais aussi de la topologie du réseau.^{179,181,182,185, 192,177,178,194}

Pour former des co-réseaux et co-gels, l'un des blocs doit être téléchélique, fonctionnalisé amine ou benzaldéhyde et l'autre doit comporter des fonctions complémentaires latérales.

Zhang *et al.*¹⁹⁵ ont ainsi fabriqué un hydrogel en réticulant du chitosane (fonctions amines latérales) avec un PEG difonctionnalisé par des benzaldéhydes en solution aqueuse acidifiée avec de l'acide acétique (2,1 wt%, pH 6,2) (Figure I. 56). Le gel présente des propriétés d'auto-réparation (réaction d'échange des liens imines), une réponse à des molécules porteuses d'une fonction amine (acides aminés) ou benzaldéhyde (vitamine B6) (réactions de transimination des

liens imine), une réponse aux conditions de pH du milieu (hydrolyse acide des liens imines) et une biodégradabilité du chitosane par certaines enzymes. Selon les auteurs, la dynamique du gel repose sur une succession d'hydrolyse et de recombinaison du lien imine au cours du temps plutôt qu'un échange direct par transimination.



Figure I. 56 Hydrogel à liens imines formé à partir de chitosane et de PEG téléchélique possédant des propriétés d'auto-réparation et multi-stimulable¹⁹⁵

Ding *et al.*¹⁹⁶ ont développé un gel injectable formé à partir du chitosane (fonctions amines latérales) et d'un poloxamère PEO-PPO-PEO fonctionnalisé à ses extrémités par des benzaldéhydes (réticulant). La transition sol/gel est contrôlée par la modification du pH. La vitesse de formation du gel après l'injection est contrôlée par le pH, la concentration en polymères et le rapport chitosane/poloxamère. A pH et température physiologiques, une solution à 3,3 wt% de chitosane et 3,2 mol% de poloxamère forme un gel en 7,5 min. Ce gel présente un module élastique supérieur à 3 Pa qui diminue en milieu acide avec l'hydrolyse des points de réticulation imines (Figure I. 57). Néanmoins une concentration plus élevée en poloxamère (Chitosane = 2.2 wt%, poloxamère = 8.0 mol%, pH = 7.4) permet d'atteindre des valeurs de module élastique plus élevé, de l'ordre de 15 Pa. In vivo, après injection sous cutanée, le gel persiste 3 semaines, se dégradant progressivement par hydrolyse des liens imines, avant de disparaître complètement. Le poloxamère permet de contrôler en température le relargage de composés encapsulés, son bloc PPO présentant une LCST. En chauffant, le gel devient turbide et la taille de ses pores augmente à cause de l'agrégation des blocs PPO. Le relargage se fait suivant une diffusion non fickienne en raison de l'hydrolyse partielle des liens imines, accéléré par une élévation de température ou une diminution du pH.

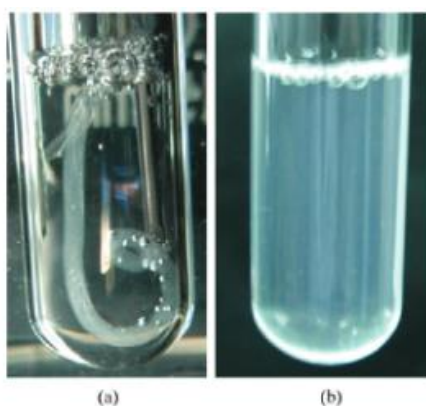


Figure I. 57 Gel de chitosane/poloxamère-bisbenzaldéhyde dans un tampon PBS à 37°C (5 wt% chitosane, rapport chitosane/poloxamère 4,8 mol% : a) à pH 7,4 – formation du gel et b) à pH 6,3 – non formation du gel ¹⁹⁶

Fu *et al.*¹⁹⁷ ont formé des doubles réseaux à mémoire de forme (Figure I. 58). Le premier réseau est formé par réticulation imine de PEG benzaldéhyde téléchéliques et de chitosane (amines latérales). Le second est formé par polymérisation radicalaire non contrôlée d'acrylamide à l'intérieur du réseau PEG-chitosane. La densité des points de réticulation imine, et donc les propriétés du réseau PEG-chitosane, peut être contrôlée avec le pH : à pH acide, les points de réticulation imines sont hydrolysés, tandis qu'à pH basique ils se forment. Le pH a été utilisé comme stimuli dans ce système pour tester les propriétés de mémoire de forme. Ce réseau PEG-chitosane étant dynamique (transimination), il permet de figer temporairement la déformation du réseau de polyacrylamide. En milieu acide, l'hydrolyse partielle des points de réticulation du réseau PEG-chitosane permet au réseau de polyacrylamide de retrouver sa forme initiale.

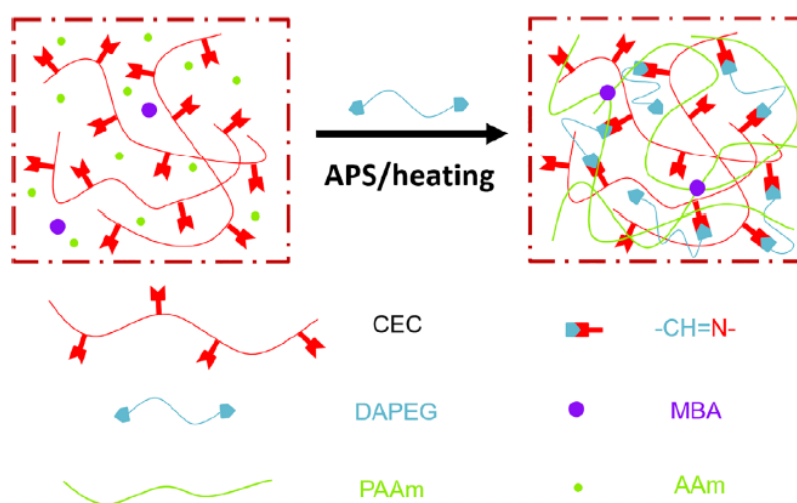


Figure I. 58 Préparation du double réseau hydrogel chitosan/PEG/polyacrylamide (CEC : N-carboxyethyl chitosane, DAPEG: PEG-dibenzaldéhyde, PAAm : Polyacrylamide, AAm : acrylamide, MBA : N,N-methylene-bis-acrylamide)¹⁹⁷

Liu *et al.*¹⁹⁸ ont formé des hydrogels par réticulation de PEG benzaldéhyde téléchéliques et de polyméthacrylate porteur de fonctions amines latérales et rendu hydrophile par greffage de PEG dendritiques le long de sa chaîne (Figure I. 59). La transition sol-gel est contrôlée par le pH : à pH basique les points de réticulation imines se forment (gel) tandis qu'à pH acide, ils s'hydrolysent (sol). Les gels sont également thermosensibles : à 40°C, ils dégonflent à cause de la contraction des PEG dendrimères. Enfin, ils présentent des capacités d'auto-réparation dues aux réactions d'échanges des points de réticulation imines.

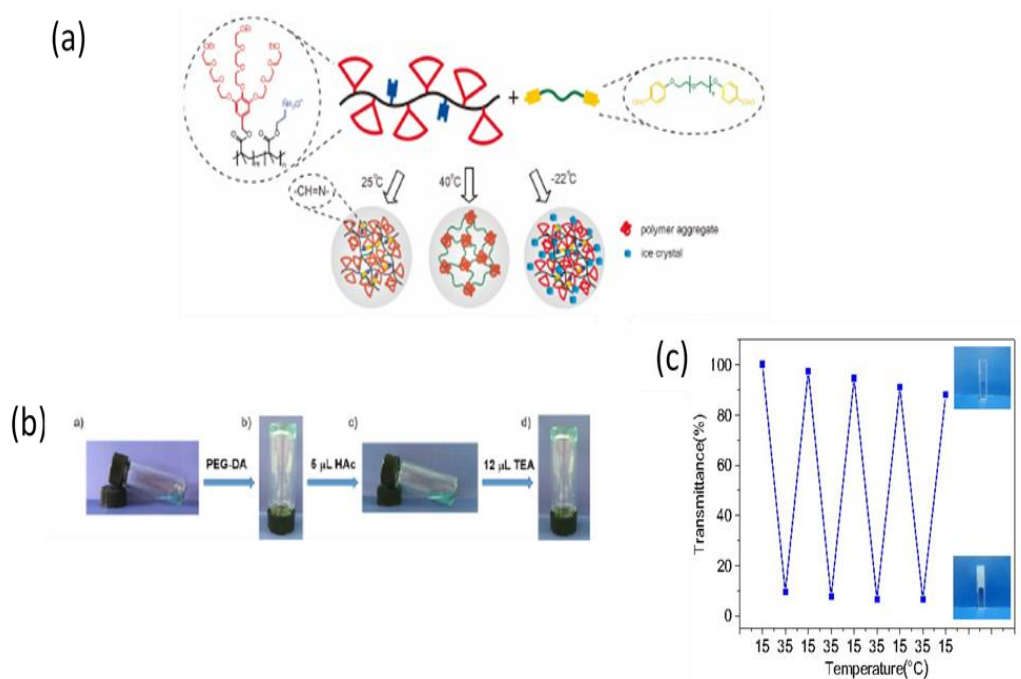


Figure I. 59 (a) Représentation schématique d'un hydrogel PEG-r-polyméthacrylate à points de réticulation imines. (b) Transition sol-gel contrôlée par le pH : à pH acide, les points de réticulation imines sont hydrolysés (sol) tandis qu'à pH basique, ils se forment (gel). (c) Le polyméthacrylate est rendu hydrophile par greffage de PEG dendrimères thermo-sensibles : par élévation de la température, elles se contractent et rendent le gel opaque.¹⁹⁸

5. Co-réseaux amphiphiles : choix des blocs polymères de l'étude

La méthode *grafting to* par formation de liens imines représente une voie d'accès simple à des copolymères à blocs amphiphiles d'architectures diverses, nécessitant généralement des stratégies de synthèse complexes en raison de l'incompatibilité des différents blocs. Comme on l'a vu, ce lien a été largement utilisé pour former des copolymères amphiphiles s'organisant en solvant sélectif et des réseaux (co)polymères de type hydrogels. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de co-réseaux amphiphiles à points de réticulation imines obtenus en masse. De tels matériaux devraient être microséparés en masse, mais stimulables grâce à la dynamique d'échange ou la réversibilité de la liaison imine. Enfin, le lien imine est robuste et implémentable dans tout type de systèmes polymères quel que soit leur chimie.

Nous avons privilégié l'utilisation de pré-polymères commerciaux et bon marché comme blocs unitaires. Dans le chapitre II, nous présenterons la caractérisation du squelette siloxane AMS 163 commercialisé par Gelest ainsi que la fonctionnalisation en benzaldéhyde et la caractérisation de chaînes PEG mono et difonctionnelles. A la suite, les protocoles de synthèse des co-réseaux PDMS-*r*-PEG et des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG seront exposés et la formation des liens imines mise en évidence.

Le chapitre III se consacrera à l'études des propriétés des co-réseaux PDMS-*r*-PEG et le chapitre IV aux copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG.

Références

- (1) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602–1617. <https://doi.org/10.1021/ma60078a047>.
- (2) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H. Synthesis of Block Copolymers. In *Block Copolymers I*; Abetz, V., Ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2005; Vol. 189, pp 1–124. https://doi.org/10.1007/12_005.
- (3) Gnanou, Y.; Fontanille, M.; Fontanille, M. *Organic and Physical Chemistry of Polymers*; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2008.
- (4) Khanna, K.; Varshney, S.; Kakkar, A. Miktoarm Star Polymers: Advances in Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymer Chemistry* **2010**, *1* (8), 1171. <https://doi.org/10.1039/c0py00082e>.
- (5) Lazzari, M.; Torneiro, M. A Global View on Block Copolymers. *Polymers* **2020**, *12* (4), 869. <https://doi.org/10.3390/polym12040869>.
- (6) Home :: *PlasticsEurope*. <https://www.plasticseurope.org/en> (accessed 2021-05-03).
- (7) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, USA, 2002. <https://doi.org/10.1002/0471269808>.
- (8) Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (18), 5969. <https://doi.org/10.1039/c2cs35115c>.
- (9) Fredrickson, G. H.; Bates, F. S. Dynamics of Block Copolymers: Theory and Experiment. *Annual Review of Materials Science* **1996**, *26* (1), 501–550. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.26.080196.002441>.
- (10) Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Wignall, G. D. Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1429–1443. <https://doi.org/10.1021/ma00109a014>.
- (11) Tang, P.; Qiu, F.; Zhang, H.; Yang, Y. Morphology and Phase Diagram of Complex Block Copolymers: ABC Linear Triblock Copolymers. *Phys. Rev. E* **2004**, *69* (3), 031803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.031803>.
- (12) Castelletto, V.; Hamley, I. W. Morphologies of Block Copolymer Melts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, *8* (6), 426–438. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2005.06.001>.
- (13) Zhulina, E. B.; Sheiko, S. S.; Dobrynin, A. V.; Borisov, O. V. Microphase Segregation in the Melts of Bottlebrush Block Copolymers. *Macromolecules* **2020**, *53* (7), 2582–2593. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02485>.
- (14) Zhulina, E. B.; Sheiko, S. S.; Borisov, O. V. Theory of Microphase Segregation in the Melts of Copolymers with Dendritically Branched, Bottlebrush, or Cycled Blocks. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8* (9), 1075–1079. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00498>.
- (15) Biron, M. Élastomères thermoplastiques (TPE). **2000**, 39.

- (16) Matmour, R.; More, A. S.; Wadgaonkar, P. P.; Gnanou, Y. High Performance Poly(Styrene-*b*-Diene-*b*-Styrene) Triblock Copolymers from a Hydrocarbon-Soluble and Additive-Free Dicarbanionic Initiator. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (25), 8158–8159. <https://doi.org/10.1021/ja062695v>.
- (17) Drobny, J. G. Handbook of Thermoplastic Elastomers. 464.
- (18) Chen, Y.; Kushner, A. M.; Williams, G. A.; Guan, Z. Multiphase Design of Autonomic Self-Healing Thermoplastic Elastomers. *Nature Chemistry* **2012**, *4* (6), 467–472. <https://doi.org/10.1038/nchem.1314>.
- (19) Diamanti, S. CHAPTER 12:Silicone Hydrogel Soft Contact Lenses: An Industrial Application of Amphiphilic Polymer Co-Networks. In *Amphiphilic Polymer Co-networks*; 2020; pp 263–276. <https://doi.org/10.1039/9781788015769-00263>.
- (20) Patrickios, C. S. *Amphiphilic Polymer Co-Networks: Synthesis, Properties, Modelling and Applications*; Royal Society of Chemistry, 2020.
- (21) Wagner, M.; Wolf, B. A. Effect of Block Copolymers on the Interfacial Tension between Two ‘Immiscible’ Homopolymers. *Polymer* **1993**, *34* (7), 1460–1464. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90862-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90862-5).
- (22) Leibler, L. Theory of Phase Equilibria in Mixtures of Copolymers and Homopolymers. 2. Interfaces near the Consolute Point. *Macromolecules* **1982**, *15* (5), 1283–1290. <https://doi.org/10.1021/ma00233a014>.
- (23) Ziegler, V. E.; Wolf, B. A. Morphology of PEO/PDMS Blends during Shear: Coexistence of Two Droplet/Matrix Structures and Additive Effects. *Polymer* **2005**, *46* (25), 11396–11406. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.017>.
- (24) Rao, J.; De, S.; Khan, A. Synthesis and Self-Assembly of Dynamic Covalent Block Copolymers: Towards a General Route to Pore-Functionalized Membranes. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (28), 3427–3429. <https://doi.org/10.1039/C2CC17397B>.
- (25) Ryu, J.-H.; Park, S.; Kim, B.; Klaiherd, A.; Russell, T. P.; Thayumanavan, S. Highly Ordered Gold Nanotubes Using Thiols at a Cleavable Block Copolymer Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (29), 9870–9871. <https://doi.org/10.1021/ja902567p>.
- (26) Bates, C. M.; Seshimo, T.; Maher, M. J.; Durand, W. J.; Cushen, J. D.; Dean, L. M.; Blachut, G.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. Polarity-Switching Top Coats Enable Orientation of Sub-10-Nm Block Copolymer Domains. *Science* **2012**, *338* (6108), 775–779. <https://doi.org/10.1126/science.1226046>.
- (27) Stoykovich, M. P.; Nealey, P. F. Block Copolymers and Conventional Lithography. *Materials Today* **2006**, *9* (9), 20–29. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71619-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71619-4).
- (28) Atanase, L.; Riess, G. Self-Assembly of Block and Graft Copolymers in Organic Solvents: An Overview of Recent Advances. *Polymers* **2018**, *10* (1), 62. <https://doi.org/10.3390/polym10010062>.
- (29) Riess, G. Micellization of Block Copolymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (7), 1107–1170. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00015-7).

- (30) Israelachvili, J. The Science and Applications of Emulsions — an Overview. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, *91*, 1–8. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02743-9](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02743-9).
- (31) Protat, M. Formation d'émulsions multiples stimulables en une seule étape d'émulsification: effet du sel et évolution vers des architectures biocompatibles, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- (32) Discher, D. E.; Eisenberg, A. Polymer Vesicles. *Science* **2002**, *297* (5583), 967–973. <https://doi.org/10.1126/science.1074972>.
- (33) Battaglia, G.; Ryan, A. J. Effect of Amphiphile Size on the Transformation from a Lyotropic Gel to a Vesicular Dispersion. *Macromolecules* **2006**, *39* (2), 798–805. <https://doi.org/10.1021/ma052108a>.
- (34) Jackson, A. W.; Fulton, D. A. Making Polymeric Nanoparticles Stimuli-Responsive with Dynamic Covalent Bonds. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (1), 31–45. <https://doi.org/10.1039/C2PY20727C>.
- (35) Broz, P.; Driamov, S.; Ziegler, J.; Ben-Haim, N.; Marsch, S.; Meier, W.; Hunziker, P. Toward Intelligent Nanosize Bioreactors: A PH-Switchable, Channel-Equipped, Functional Polymer Nanocontainer. *Nano Lett.* **2006**, *6* (10), 2349–2353. <https://doi.org/10.1021/nl0619305>.
- (36) Raduan, N. H.; Horozov, T. S.; Georgiou, T. K. “Comb-like” Non-Ionic Polymeric Macro surfactants. *Soft Matter* **2010**, *6* (10), 2321. <https://doi.org/10.1039/b926822g>.
- (37) Baba, E.; Yatsunami, T.; Yamamoto, T.; Tezuka, Y. A Study on Emulsion Stabilization Induced with Linear and Cyclized Polystyrene-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymer Surfactants. *Polym J* **2015**, *47* (5), 408–412. <https://doi.org/10.1038/pj.2015.5>.
- (38) George, S.; Champagne-Hartley, R.; Deeter, G.; Campbell, D.; Reck, B.; Urban, D.; Cunningham, M. Amphiphilic Block Copolymers as Stabilizers in Emulsion Polymerization: Effects of the Stabilizing Block Molecular Weight Dispersity on Stabilization Performance. *Macromolecules* **2015**, *48* (24), 8913–8920. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01853>.
- (39) Zhang, J.; Dubay, M. R.; Houtman, C. J.; Severtson, S. J. Sulfonated Amphiphilic Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly in Water, and Application as Stabilizer in Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (14), 5080–5090. <https://doi.org/10.1021/ma900795f>.
- (40) Van Hemelrijck, E.; Van Puyvelde, P.; Macosko, C. W.; Moldenaers, P. The Effect of Block Copolymer Architecture on the Coalescence and Interfacial Elasticity in Compatibilized Polymer Blends. *Journal of Rheology* **2005**, *49* (3), 783–798. <https://doi.org/10.1122/1.1888625>.
- (41) Leibler, L. Emulsifying Effects of Block Copolymers in Incompatible Polymer Blends. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1988**, *16* (1), 1–17. <https://doi.org/10.1002/masy.19880160103>.

- (42) *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*; Matyjaszewski, K., Gnanou, Y., Leibler, L., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527631421>.
- (43) Uchida, S. Graft Copolymer Synthesis. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*; Kobayashi, S., Müllen, K., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 1–4. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_185-1.
- (44) Balcı, M.; Allı, A.; Hazer, B.; Güven, O.; Cavicchi, K.; Cakmak, M. Synthesis and Characterization of Novel Comb-Type Amphiphilic Graft Copolymers Containing Polypropylene and Polyethylene Glycol. *Polym. Bull.* **2010**, *64* (7), 691–705. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0211-3>.
- (45) Gacal, B.; Durmaz, H.; Tasdelen, M. A.; Hizal, G.; Tunca, U.; Yagci, Y.; Demirel, A. L. Anthracene–Maleimide–Based Diels–Alder “Click Chemistry” as a Novel Route to Graft Copolymers. *Macromolecules* **2006**, *39* (16), 5330–5336. <https://doi.org/10.1021/ma060690c>.
- (46) Zhang, K.; Wang, Y.; Zhu, W.; Li, X.; Shen, Z. Synthesis, Characterization, and Micellization of PCL-g-PEG Copolymers by Combination of ROP and “Click” Chemistry via “Graft onto” Method. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (10), 2045–2052. <https://doi.org/10.1002/pola.25979>.
- (47) Naolou, T.; Busse, K.; Kressler, J. Synthesis of Well-Defined Graft Copolymers by Combination of Enzymatic Polycondensation and “Click” Chemistry. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (12), 3660–3667. <https://doi.org/10.1021/bm1011085>.
- (48) Şanal, T.; Koçak, İ.; Hazer, B. Synthesis of Comb-Type Amphiphilic Graft Copolymers Derived from Chlorinated Poly(ϵ -Caprolactone) via Click Reaction. *Polym. Bull.* **2017**, *74* (4), 977–995. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1757-5>.
- (49) Demirci, G.; Tasdelen, M. A. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers by Photoinduced CuAAC Click Chemistry. *European Polymer Journal* **2015**, *66*, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.029>.
- (50) Savaş, B.; Öztürk, T.; Meyvacı, E.; Hazer, B. Synthesis and Characterization of Comb-Type Graft Copolymers by Redox Polymerization and “Click” Chemistry Method. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2* (2), 181. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1985-z>.
- (51) Jukarainen, H. J.; Clarson, S. J.; Seppälä, J. V.; Retzinger, G. S.; Ruohonen, J. K. Block and Graft Copolymers of Poly(Ethylene Glycol) and Poly(Dimethylsiloxane) for Blood Contacting Biomedical Materials Applications. *Silicon* **2012**, *4* (4), 231–238. <https://doi.org/10.1007/s12633-011-9104-9>.
- (52) Kim, D.-W.; Noh, S.-T.; Jo, B.-W. Effect of Salt and PH on Surface Active Properties of Comb Rake-Type Polysiloxane Surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *287* (1–3), 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.03.033>.
- (53) Xu, J.; Teng, H.; Hou, Z.; Gu, C.; Zhu, L. Comb-like Polysiloxanes with Oligo(Oxyethylene) and Sulfonate Groups in Side Chains for Solvent-Free

- Dimethoxysilyl-Terminated Polypropylene Oxide Waterborne Emulsions. *Colloid Polym Sci* **2018**, 296 (1), 157–163. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4237-z>.
- (54) Sela, Y.; Magdassi, S.; Garti, N. Newly Designed Polysiloxane-Graft-Poly (Oxyethylene) Copolymeric Surfactants: Preparation, Surface Activity and Emulsification Properties. *Colloid Polym Sci* **1994**, 272 (6), 684–691. <https://doi.org/10.1007/BF00659282>.
- (55) Gupta, S.; Singh, P.; Moghadas, B.; Grim, B. J.; Kodibagkar, V. D.; Green, M. D. Synthesis of PEG and Quaternary Ammonium Grafted Silicone Copolymers as Nanoemulsifiers. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00103>.
- (56) Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Möller, M. The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, 31 (26), 9413–9415. <https://doi.org/10.1021/ma981402i>.
- (57) Hong, S. C.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K. Preparation of Polyisobutene-Graft-Poly(Methyl Methacrylate) and Polyisobutene-Graft-Polystyrene with Different Compositions and Side Chain Architectures through Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, 202 (17), 3392–3402. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20011101\)202:17<3392::AID-MACP3392>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20011101)202:17<3392::AID-MACP3392>3.0.CO;2-4).
- (58) Inoue, Y.; Matsugi, T.; Kashiwa, N.; Matyjaszewski, K. Graft Copolymers from Linear Polyethylene via Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2004**, 37 (10), 3651–3658. <https://doi.org/10.1021/ma0359887>.
- (59) Liu, X.; Bai, X.; Li, J.; Wang, C.; Ren, Q. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Graft Copolymers with Poly(Ethylene Glycol) as the Hydrophilic Backbone and Poly(Butyl Methacrylate) as the Hydrophobic Graft Chain. *Colloid Polym Sci* **2018**, 296 (9), 1545–1554. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4369-9>.
- (60) Wu, D.; Song, X.; Tang, T.; Zhao, H. Macromolecular Brushes Synthesized by “Grafting from” Approach Based on “Click Chemistry” and RAFT Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48 (2), 443–453. <https://doi.org/10.1002/pola.23804>.
- (61) Ikkene, D.; Arteni, A. A.; Song, H.; Laroui, H.; Six, J.-L.; Ferji, K. Synthesis of Dextran-Based Chain Transfer Agent for RAFT-Mediated Polymerization and Glyco-Nanoobjects Formulation. *Carbohydrate Polymers* **2020**, 234, 115943. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115943>.
- (62) Jiang, X.; Li, Y.; Lu, G.; Huang, X. A Novel Poly(N-Vinylcaprolactam)-Based Well-Defined Amphiphilic Graft Copolymer Synthesized by Successive RAFT and ATRP. *Polym. Chem.* **2013**, 4 (5), 1402–1411. <https://doi.org/10.1039/C2PY20933K>.
- (63) Jiang, X.; Jiang, X.; Lu, G.; Feng, C.; Huang, X. The First Amphiphilic Graft Copolymer Bearing a Hydrophilic Poly(2-Hydroxyethyl Acrylate) Backbone Synthesized by Successive RAFT and ATRP. *Polym. Chem.* **2014**, 5 (17), 4915–4925. <https://doi.org/10.1039/C4PY00415A>.

- (64) Teulère, C.; Nicolaÿ, R. Synthesis of Molecular Brushes by Telomerization. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (34), 5220–5227. <https://doi.org/10.1039/C7PY00875A>.
- (65) Kowalczyk, M.; Adamus, G.; Jedlinski, Z. Synthesis of New Graft Polymers via Anionic Grafting of β -Butyrolactone on Poly(Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **1994**, *27* (2), 572–575. <https://doi.org/10.1021/ma00080a035>.
- (66) 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. <https://doi.org/10.1021/ma034064g>.
- (67) Shinoda, H.; Matyjaszewski, K. Improving the Structural Control of Graft Copolymers. Copolymerization of Poly(Dimethylsiloxane) Macromonomer with Methyl Methacrylate Using RAFT Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22* (14), 1176–1181. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20011001\)22:14<1176::AID-MARC1176>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20011001)22:14<1176::AID-MARC1176>3.0.CO;2-J).
- (68) Carrot, G.; Hilborn, J.; Knauss, D. M. Synthesis, Characterization and Micelle Formation of Amphiphilic Graft Copolymers. *Polymer* **1997**, *38* (26), 6401–6407. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00203-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00203-6).
- (69) Mecerreyes, D.; Dahan, D.; Lecomte, P.; Dubois, P.; Demonceau, A.; Noels, A. F.; Jérôme, R. Ring-Opening Metathesis Polymerization of New α -Norbornenyl Poly(ϵ -Caprolactone) Macromonomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (14), 2447–2455. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990715\)37:14<2447::AID-POLA19>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990715)37:14<2447::AID-POLA19>3.0.CO;2-9).
- (70) Gungor, F. S.; Kiskan, B. One-Pot Synthesis of Poly(Triazole-Graft-Caprolactone) via Ring-Opening Polymerization Combined with Click Chemistry as a Novel Strategy for Graft Copolymers. *Reactive and Functional Polymers* **2014**, *75*, 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.12.005>.
- (71) Patrickios, C. S.; Georgiou, T. K. Covalent Amphiphilic Polymer Networks. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8* (1), 76–85. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00005-0).
- (72) Erdodi, G.; Kennedy, J. P. Amphiphilic Conetworks: Definition, Synthesis, Applications. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31* (1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.11.001>.
- (73) Fodor, C.; Kali, G.; Thomann, R.; Thomann, Y.; Iván, B.; Mülhaupt, R. Nanophasic Morphologies as a Function of the Composition and Molecular Weight of the Macromolecular Cross-Linker in Poly(N-Vinylimidazole)-*l*-Poly(Tetrahydrofuran) Amphiphilic Conetworks: Bicontinuous Domain Structure in Broad Composition Ranges. *RSC Adv.* **2017**, *7* (12), 6827–6834. <https://doi.org/10.1039/C6RA25356C>.
- (74) Meier, W. Structured Polymer Networks from O/W-Microemulsions and Liquid Crystalline Phases. *Langmuir* **1996**, *12* (26), 6341–6345.

- (75) Meier, W. Polymer Networks with Lamellar Structure. *Macromolecules* **1998**, *31* (7), 2212–2217. <https://doi.org/10.1021/ma971728b>.
- (76) Tiller, J. C.; Sprich, C.; Hartmann, L. Amphiphilic Conetworks as Regenerative Controlled Releasing Antimicrobial Coatings. *Journal of Controlled Release* **2005**, *103* (2), 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.12.002>.
- (77) Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B. Poly(Methacrylic Acid)-l-Polyisobutylene: A Novel Polyelectrolyte Amphiphilic Conetwork. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (20), 4952–4958. <https://doi.org/10.1021/cm061119v>.
- (78) Rikkou, M. D.; Kolokasi, M.; Matyjaszewski, K.; Patrickios, C. S. End-Linked Amphiphilic Polymer Conetworks: Synthesis by Sequential Atom Transfer Radical Polymerization and Swelling Characterization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (9), 1878–1886. <https://doi.org/10.1002/pola.23951>.
- (79) Georgiou, T. K.; Patrickios, C. S.; Groh, P. W.; Ivan, B. Amphiphilic Model Conetworks of Polyisobutylene Methacrylate and 2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate Prepared by the Combination of Quasiliving Carbocationic and Group Transfer Polymerizations. **2007**, *40* (7), 9.
- (80) Erdodi, G.; Kennedy, J. P. Ideal Tetrafunctional Amphiphilic PEG/PDMS Conetworks by a Dual-Purpose Extender/Crosslinker. I. Synthesis. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (20), 4953–4964. <https://doi.org/10.1002/pola.20978>.
- (81) Erdodi, G.; Kennedy, J. P. Ideal Tetrafunctional Amphiphilic PEG/PDMS Conetworks by a Dual-Purpose Extender/Crosslinker. II. Characterization and Properties of Water-Swollen Membranes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (20), 4965–4971. <https://doi.org/10.1002/pola.20977>.
- (82) Xu, J.; Qiu, M.; Ma, B.; He, C. “Near Perfect” Amphiphilic Conetwork Based on End-Group Cross-Linking of Polydimethylsiloxane Triblock Copolymer via Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (17), 15283–15290. <https://doi.org/10.1021/am5037252>.
- (83) Yuan, Y.; Zhang, A.-K.; Ling, J.; Yin, L.-H.; Chen, Y.; Fu, G.-D. Well-Defined Biodegradable Amphiphilic Conetworks. *Soft Matter* **2013**, *9* (27), 6309. <https://doi.org/10.1039/c3sm27853k>.
- (84) Lin, G.; Zhang, X.; Kumar, S. R.; Mark, J. E. Improved Hydrophilicity from Poly(Ethylene Glycol) in Amphiphilic Conetworks with Poly(Dimethylsiloxane). *Silicon* **2009**, *1* (3), 173–181. <https://doi.org/10.1007/s12633-009-9011-5>.
- (85) Rambarran, T.; Gonzaga, F.; Brook, M. A.; Lasowski, F.; Sheardown, H. Amphiphilic Thermoset Elastomers from Metal-Free, Click Crosslinking of PEG-Grafted Silicone Surfactants. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2015**, *53* (9), 1082–1093. <https://doi.org/10.1002/pola.27539>.
- (86) Bruycker, K. D.; Mertens, C.; Prez, F. E. D. Thiolactone Chemistry for the Synthesis of Functional Silicone-Based Amphiphilic Co-Networks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2019**, *57* (3), 322–333. <https://doi.org/10.1002/pola.29179>.

- (87) Hiroi, T.; Kondo, S.; Sakai, T.; Gilbert, E. P.; Han, Y.-S.; Kim, T.-H.; Shibayama, M. Fabrication and Structural Characterization of Module-Assembled Amphiphilic Conetwork Gels. *Macromolecules* **2016**, *49* (13), 4940–4947. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00842>.
- (88) Nutan, B.; Kumar, A.; Jewrajka, S. K. Library of Derivatizable Multiblock Copolymers by Nucleophilic Substitution Polymerization and Targeting Specific Properties. *Biomacromolecules* **2020**, *21* (12), 5029–5043. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01195>.
- (89) Nutan, B.; Chandel, A. K. S.; Bhalani, D. V.; Jewrajka, S. K. Synthesis and Tailoring the Degradation of Multi-Responsive Amphiphilic Conetwork Gels and Hydrogels of Poly(β -Amino Ester) and Poly(Amido Amine). *Polymer* **2017**, *111*, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.057>.
- (90) Nutan, B.; Chandel, A. K. S.; Jewrajka, S. K. Liquid Prepolymer-Based in Situ Formation of Degradable Poly(Ethylene Glycol)- *Linked* -Poly(Caprolactone)- *Linked* -Poly(2-Dimethylaminoethyl)Methacrylate Amphiphilic Conetwork Gels Showing Polarity Driven Gelation and Bioadhesion. *ACS Appl. Bio Mater.* **2018**, *1* (5), 1606–1619. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00461>.
- (91) Chandel, A. K. S.; Bera, A.; Nutan, B.; Jewrajka, S. K. Reactive Compatibilizer Mediated Precise Synthesis and Application of Stimuli Responsive Polysaccharides-Polycaprolactone Amphiphilic Co-Network Gels. *Polymer* **2016**, *99*, 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.033>.
- (92) Chandel, A. K. S.; Nutan, B.; Raval, I. H.; Jewrajka, S. K. Self-Assembly of Partially Alkylated Dextran- *Graft* -Poly[(2-Dimethylamino)Ethyl Methacrylate] Copolymer Facilitating Hydrophobic/Hydrophilic Drug Delivery and Improving Conetwork Hydrogel Properties. *Biomacromolecules* **2018**, *19* (4), 1142–1153. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00015>.
- (93) Podgórski, M.; Fairbanks, B. D.; Kirkpatrick, B. E.; McBride, M.; Martinez, A.; Dobson, A.; Bongiardina, N. J.; Bowman, C. N. Toward Stimuli-Responsive Dynamic Thermosets through Continuous Development and Improvements in Covalent Adaptable Networks (CANs). *Advanced Materials* *n/a* (n/a), 1906876. <https://doi.org/10.1002/adma.201906876>.
- (94) Sinawang, G.; Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Supramolecular Self-Healing Materials from Non-Covalent Cross-Linking Host-Guest Interactions. *Chem. Commun.* **2020**. <https://doi.org/10.1039/D0CC00672F>.
- (95) Sun, H.; Kabb, C. P.; Sims, M. B.; Sumerlin, B. S. Architecture-Transformable Polymers: Reshaping the Future of Stimuli-Responsive Polymers. *Progress in Polymer Science* **2019**, *89*, 61–75. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.006>.
- (96) Mukherjee, S.; Cash, J. J.; Sumerlin, B. S. Responsive Dynamic Covalent Polymers. In *Dynamic Covalent Chemistry*; Zhang, W., Jin, Y., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2017; pp 321–358. <https://doi.org/10.1002/9781119075738.ch8>.

- (97) Hammer, L.; Van Zee, N. J.; Nicolaj, R. Dually Crosslinked Polymer Networks Incorporating Dynamic Covalent Bonds. *Polymers* **2021**, *13* (3), 396. <https://doi.org/10.3390/polym13030396>.
- (98) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, 2013.
- (99) Stuparu, M. C.; Khan, A.; Hawker, C. J. Phase Separation of Supramolecular and Dynamic Block Copolymers. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (11), 3033–3044. <https://doi.org/10.1039/C2PY20368E>.
- (100) Yang, L.; Tan, X.; Wang, Z.; Zhang, X. Supramolecular Polymers: Historical Development, Preparation, Characterization, and Functions. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7196–7239. <https://doi.org/10.1021/cr500633b>.
- (101) de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. Supramolecular Polymers. *Nature* **2008**, *453* (7192), 171–173. <https://doi.org/10.1038/453171a>.
- (102) Lehn, J.-M. Dynamers: Dynamic Molecular and Supramolecular Polymers. *Progress in Polymer Science* **2005**, *30* (8), 814–831. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.06.002>.
- (103) Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Kooijman, H.; Spek, A. L. Hydrogen-Bonded Complexes of Diaminopyridines and Diaminotriazines: Opposite Effect of Acylation on Complex Stabilities. 10.
- (104) Bhaumik, S.; Ntetsikas, K.; Hadjichristidis, N. Noncovalent Supramolecular Diblock Copolymers: Synthesis and Microphase Separation. *Macromolecules* **2020**, *53* (15), 6682–6689. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02326>.
- (105) Jorgensen, W. L.; Pranata, J. Importance of Secondary Interactions in Triply Hydrogen Bonded Complexes: Guanine-Cytosine vs Uracil-2,6-Diaminopyridine. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (5), 2008–2010. <https://doi.org/10.1021/ja00161a061>.
- (106) *Supramolecular Polymer Networks and Gels*; Seiffert, S., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer International Publishing: Cham, 2015; Vol. 268. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15404-6>.
- (107) Yang, X.; Hua, F.; Yamato, K.; Ruckenstein, E.; Gong, B.; Kim, W.; Ryu, C. Y. Supramolecular AB Diblock Copolymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (47), 6471–6474. <https://doi.org/10.1002/anie.200460472>.
- (108) Yang, S. K.; Ambade, A. V.; Weck, M. Supramolecular ABC Triblock Copolymers via One-Pot, Orthogonal Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (5), 1637–1645. <https://doi.org/10.1021/ja908429e>.
- (109) Huh, J.; Park, H. J.; Kim, K. H.; Kim, K. H.; Park, C.; Jo, W. H. Giant Thermal Tunability of the Lamellar Spacing in Block-Copolymer-Like Supramolecules Formed from Binary-End-Functionalized Polymer Blends. *Advanced Materials* **2006**, *18* (5), 624–629. <https://doi.org/10.1002/adma.200500963>.

- (110) Kishimura, A. Development of Polyion Complex Vesicles (PICsomes) from Block Copolymers for Biomedical Applications. *Polym J* **2013**, *45* (9), 892–897. <https://doi.org/10.1038/pj.2013.33>.
- (111) Sueyoshi, D.; Anraku, Y.; Komatsu, T.; Urano, Y.; Kataoka, K. Enzyme-Loaded Polyion Complex Vesicles as in Vivo Nanoreactors Working Sustainably under the Blood Circulation: Characterization and Functional Evaluation. *Biomacromolecules* **2017**, *18* (4), 1189–1196. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b01870>.
- (112) Hori, M.; Cabral, H.; Toh, K.; Kishimura, A.; Kataoka, K. Robust Polyion Complex Vesicles (PICsomes) under Physiological Conditions Reinforced by Multiple Hydrogen Bond Formation Derived by Guanidinium Groups. *Biomacromolecules* **2018**, *19* (10), 4113–4121. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01097>.
- (113) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Cloitre, M.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Order–Disorder Transition in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (49), 19672–19675. <https://doi.org/10.1021/ja209126a>.
- (114) Lacombe, J.; Soulié-Ziakovic, C. Lamellar Mesoscopic Organization of Supramolecular Polymers: A Necessary Pre-Ordering Secondary Structure. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (38), 5954–5961. <https://doi.org/10.1039/C7PY01219E>.
- (115) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Binding and Supramolecular Organization of Homo- and Heterotelechelic Oligomers in Solutions. *Polym. Chem.* **2013**, *5* (1), 116–125. <https://doi.org/10.1039/C3PY00638G>.
- (116) Farroux, M.-H. Copolymères amphiphiles supramoléculaires pour l’encapsulation déclenchable de composés. 274.
- (117) Prevoteau, A.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Universally Dispersible Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (49), 19961–19964. <https://doi.org/10.1021/ja309029n>.
- (118) Cao, Y.; Zhao, J.; Zhang, Y.; Liu, J.; Liu, J.; Dong, A.; Deng, L. PH/Redox Dual-Sensitive Nanoparticles Based on the PCL/PEG Triblock Copolymer for Enhanced Intracellular Doxorubicin Release. *RSC Adv.* **2015**, *5* (36), 28060–28069. <https://doi.org/10.1039/C5RA01833A>.
- (119) Collins, J.; Xiao, Z.; Connal, L. A. Tunable Degradation of Polyethylene Glycol-like Polymers Based on Imine and Oxime Bonds. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (23), 3826–3831. <https://doi.org/10.1002/pola.28856>.
- (120) Tasdelen, M. A. Diels–Alder “Click” Reactions: Recent Applications in Polymer and Material Science. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (10), 2133. <https://doi.org/10.1039/c1py00041a>.
- (121) Langer, M.; Brandt, J.; Lederer, A.; Goldmann, A. S.; Schacher, F. H.; Barner-Kowollik, C. Amphiphilic Block Copolymers Featuring a Reversible Hetero Diels–Alder Linkage. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (18), 5330–5338. <https://doi.org/10.1039/C4PY00644E>.

- (122) Espinosa, E.; Glassner, M.; Boisson, C.; Barner-Kowollik, C.; D'Agosto, F. Synthesis of Cyclopentadienyl Capped Polyethylene and Subsequent Block Copolymer Formation Via Hetero Diels-Alder (HDA) Chemistry. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32 (18), 1447–1453. <https://doi.org/10.1002/marc.201100310>.
- (123) Inglis, A. J.; Sinnwell, S.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Ultrafast Click Conjugation of Macromolecular Building Blocks at Ambient Temperature. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48 (13), 2411–2414. <https://doi.org/10.1002/anie.200805993>.
- (124) Sinnwell, S.; Inglis, A. J.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. An Atom-Efficient Conjugation Approach to Well-Defined Block Copolymers Using RAFT Chemistry and Hetero Diels–Alder Cycloaddition. *Chem. Commun.* **2008**, No. 17, 2052. <https://doi.org/10.1039/b718180a>.
- (125) Durmaz, H.; Colakoglu, B.; Tunca, U.; Hizal, G. Preparation of Block Copolymers via Diels Alder Reaction of Maleimide- and Anthracene-End Functionalized Polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44 (5), 1667–1675. <https://doi.org/10.1002/pola.21275>.
- (126) Glassner, M.; Blinco, J. P.; Barner-Kowollik, C. Formation of Nanoporous Materials via Mild Retro-Diels–Alder Chemistry. *Polym. Chem.* **2011**, 2 (1), 83–87. <https://doi.org/10.1039/C0PY00267D>.
- (127) Dag, A.; Durmaz, H.; Tunca, U.; Hizal, G. Multiarm Star Block Copolymers via Diels-Alder Click Reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47 (1), 178–187. <https://doi.org/10.1002/pola.23140>.
- (128) Durmaz, H.; Dag, A.; Cerit, N.; Sirkecioglu, O.; Hizal, G.; Tunca, U. Graft Copolymers via ROMP and Diels–Alder Click Reaction Strategy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48 (24), 5982–5991. <https://doi.org/10.1002/pola.24418>.
- (129) Imbesi, P. M.; Fidge, C.; Raymond, J. E.; Cauët, S. I.; Wooley, K. L. Model Diels–Alder Studies for the Creation of Amphiphilic Cross-Linked Networks as Healable, Antibiofouling Coatings. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1 (4), 473–477. <https://doi.org/10.1021/mz200137m>.
- (130) Zhang, J.; Niu, Y.; Huang, C.; Xiao, L.; Chen, Z.; Yang, K.; Wang, Y. Self-Healable and Recyclable Triple-Shape PPDO–PTMEG Co-Network Constructed through Thermoreversible Diels–Alder Reaction. *Polym. Chem.* **2012**, 3 (6), 1390. <https://doi.org/10.1039/c2py20028g>.
- (131) Roettger, M. *Associative Exchange Reactions of Boron or Nitrogen Containing Bonds and Design of Vitrimers*; Paris 6, 2016.
- (132) Röttger, M.; Domenech, T.; Weegen, R. van der; Breuillac, A.; Nicolay, R.; Leibler, L. High-Performance Vitrimers from Commodity Thermoplastics through Dioxaborolane Metathesis. *Science* **2017**, 356 (6333), 62–65. <https://doi.org/10.1126/science.aah5281>.
- (133) Nie, W.-C.; Song, F.; Xiao, Q.; Liu, J.-J.; Wang, X.-H.; Zhou, J.-L.; Chen, S.-C.; Wang, X.-L.; Wang, Y.-Z. Orthogonal Construction of Dual Dynamic Covalent Linkages

- toward an “AND” Logic-Gate Acid-/Salt-Responsive Block Copolymer. *Polymer* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.014>.
- (134) Vrbata, D.; Uchman, M. Preparation of Lactic Acid- and Glucose-Responsive Poly(ϵ -Caprolactone)-*b*-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymer Micelles Using Phenylboronic Ester as a Sensitive Block Linkage. *Nanoscale* **2018**, *10* (18), 8428–8442. <https://doi.org/10.1039/C7NR09427B>.
- (135) Le Neindre, M.; Nicolaÿ, R. Polythiol Copolymers with Precise Architectures: A Platform for Functional Materials. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (16), 4601. <https://doi.org/10.1039/C4PY00293H>.
- (136) Klaikherd, A.; Nagamani, C.; Thayumanavan, S. Multi-Stimuli Sensitive Amphiphilic Block Copolymer Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (13), 4830–4838. <https://doi.org/10.1021/ja809475a>.
- (137) Jackson, A. W.; Fulton, D. A. Dynamic Covalent Diblock Copolymers Prepared from RAFT Generated Aldehyde and Alkoxyamine End-Functionalized Polymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (2), 1069–1075. <https://doi.org/10.1021/ma902291a>.
- (138) Jin, Y.; Song, L.; Su, Y.; Zhu, L.; Pang, Y.; Qiu, F.; Tong, G.; Yan, D.; Zhu, B.; Zhu, X. Oxime Linkage: A Robust Tool for the Design of PH-Sensitive Polymeric Drug Carriers. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (10), 3460–3468. <https://doi.org/10.1021/bm200956u>.
- (139) He, L.; Jiang, Y.; Tu, C.; Li, G.; Zhu, B.; Jin, C.; Zhu, Q.; Yan, D.; Zhu, X. Self-Assembled Encapsulation Systems with PH Tunable Release Property Based on Reversible Covalent Bond. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (40), 7569–7571. <https://doi.org/10.1039/C0CC02654A>.
- (140) Li, J.; Yang, S.; Wang, L.; Wang, X.; Liu, L. Thermoresponsive Dynamic Covalent Polymers with Tunable Properties. *Macromolecules* **2013**, *46* (17), 6832–6842. <https://doi.org/10.1021/ma400948j>.
- (141) Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. *Ann. Chem. Pharm.* **1864**, *131* (1), 118–119. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641310113>.
- (142) Meyer, C. D.; Joiner, C. S.; Stoddart, J. F. Template-Directed Synthesis Employing Reversible Imine Bond Formation. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (11), 1705. <https://doi.org/10.1039/b513441m>.
- (143) Herrmann, A. Dynamic Combinatorial/Covalent Chemistry: A Tool to Read, Generate and Modulate the Bioactivity of Compounds and Compound Mixtures. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (6), 1899–1933. <https://doi.org/10.1039/C3CS60336A>.
- (144) Joyce, L. A.; Sherer, E. C.; Welch, C. J. Imine-Based Chiroptical Sensing for Analysis of Chiral Amines: From Method Design to Synthetic Application. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (7), 2855–2861. <https://doi.org/10.1039/C4SC01006J>.

- (145) O'Donnell, M. J. Benzophenone Imine. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; American Cancer Society, 2001. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rb031>.
- (146) Martin, S. F. Recent applications of imines as key intermediates in the synthesis of alkaloids and novel nitrogen heterocycles. *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81* (2), 195–204. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-07-03>.
- (147) Arulmurugan, S.; Kavitha, H. P.; Venkatraman, B. R. BIOLOGICAL ACTIVITIES OF SCHIFF BASE AND ITS COMPLEXES: A REVIEW. **2010**, *27*.
- (148) Xin, Y.; Yuan, J. Schiff's Base as a Stimuli-Responsive Linker in Polymer Chemistry. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (11), 3045–3055. <https://doi.org/10.1039/C2PY20290E>.
- (149) Van Zee, N. J.; Nicolay, R. Vitrimers: Permanently Crosslinked Polymers with Dynamic Network Topology. *Progress in Polymer Science* **2020**, 101233. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101233>.
- (150) Ciaccia, M.; Stefano, S. D. Mechanisms of Imine Exchange Reactions in Organic Solvents. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *13* (3), 646–654. <https://doi.org/10.1039/C4OB02110J>.
- (151) Jarach, N.; Golani, D.; Asaf, O.; Dodiuk, H.; Shamir, Y.; Goldbourt, A.; Kenig, S.; Naveh, N. Composition Processing Property Relationship of Vitrimers Based on Polyethyleneimine. *Polym. Chem.* **2021**, 10.1039.D1PY00116G. <https://doi.org/10.1039/D1PY00116G>.
- (152) Hall, N. E.; Smith, B. J. High-Level Ab Initio Molecular Orbital Calculations of Imine Formation. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (25), 4930–4938. <https://doi.org/10.1021/jp9810825>.
- (153) Hall, N. E.; Smith, B. J. Solvation Effects on Zwitterion Formation. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (22), 3985–3990. <https://doi.org/10.1021/jp980627s>.
- (154) Ciaccia, M.; Cacciapaglia, R.; Mencarelli, P.; Mandolini, L.; Stefano, S. D. Fast Transimination in Organic Solvents in the Absence of Proton and Metal Catalysts. A Key to Imine Metathesis Catalyzed by Primary Amines under Mild Conditions. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (5), 2253–2261. <https://doi.org/10.1039/C3SC50277E>.
- (155) Schaufelberger, F.; Seigel, K.; Ramström, O. Hydrogen-Bond Catalysis of Imine Exchange in Dynamic Covalent Systems. *Chemistry – A European Journal* **2020**, *n/a* (n/a). <https://doi.org/10.1002/chem.202001666>.
- (156) Layer, R. W. The Chemistry of Imines. *Chemical Reviews* **1963**, *63* (5), 489–510. <https://doi.org/10.1021/cr60225a003>.
- (157) Godoy-Alcántar, C.; Yatsimirsky, A. K.; Lehn, J.-M. Structure-Stability Correlations for Imine Formation in Aqueous Solution. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18* (10), 979–985. <https://doi.org/10.1002/poc.941>.
- (158) *Review of Basic Organic Chemistry | Elsevier Enhanced Reader.* <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/B9780126639711500075?token=7AF8976BF>

EF6C0107225D1393B9B35B3B5A6451BC4B9296A14A886BA4BA28F5D04535E
 BABD895B200EA1093499E89000 (accessed 2020-04-29).
<https://doi.org/10.1016/B978-012663971-1.50007-5>.

- (159) Legrand, A. Nanocharges fonctionnelles pour Vitrimères et Catalyse, Université Pierre et Marie Curie VI, Paris, 2016.
- (160) Giuseppone, N.; Schmitt, J.-L.; Schwartz, E.; Lehn, J.-M. Scandium(III) Catalysis of Transimination Reactions. Independent and Constitutionally Coupled Reversible Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (15), 5528–5539. <https://doi.org/10.1021/ja042469q>.
- (161) Zuckerman, R. L.; Krska, S. W.; Bergman, R. G. Zirconium-Mediated Metathesis of Imines: A Study of the Scope, Longevity, and Mechanism of a Complicated Catalytic System. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (5), 751–761. <https://doi.org/10.1021/ja992869r>.
- (162) Burland, M. C.; Meyer, T. Y. Iminophosphorane Mediated Imine Metathesis. 7.
- (163) Hamzaoui, B.; Pelletier, J. D. A.; Abou-Hamad, E.; Basset, J.-M. Well-Defined Silica-Supported Zirconium–Imido Complexes Mediated Heterogeneous Imine Metathesis. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (25), 4617–4620. <https://doi.org/10.1039/C6CC00471G>.
- (164) Cantrell, G. K.; Geib, S. J.; Meyer, T. Y. Ring-Opening of a Cyclic Imine: The First Step of Imine ROMP. **1999**, 3.
- (165) Ciaccia, M.; Pilati, S.; Cacciapaglia, R.; Mandolini, L.; Stefano, S. D. Effective Catalysis of Imine Metathesis by Means of Fast Transiminations between Aromatic–Aromatic or Aromatic–Aliphatic Amines. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (20), 3282–3287. <https://doi.org/10.1039/C4OB00107A>.
- (166) Leibler, L.; Nicolaÿ, R.; Röttger, M. COMPOSITION COMPRENANT UN RESEAU DE POLYMERES RETICULES, PREPARE PAR COPOLYMERISATION RADICALAIRE, COMPRENANT DES LIAISONS PENDANTES ET DES POINTS DE RETICULATION ECHANGEABLES PAR REACTION D'ECHANGE ALDEHYDE-IMINE ET/OU PAR REACTION D'ECHANGE IMINE-IMINE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION. FR 3 040 171, August 25, 2017.
- (167) Leibler, L.; Nicolaÿ, R.; Röttger, M. COMPOSITION DE POLYMERES RETICULES CONTENANT DES LIAISONS PENDANTES ECHANGEABLES ET DES POINTS DE RETICULATION ECHANGEABLES, PAR REACTIONS D'ECHANGE ALDEHYDE-IMINE ET/OU PAR REACTIONS D'ECHANGE IMINE-IMINE, PROCEDES DE PREPARATIONS ET UTILISATION. FR 3 040 170, February 24, 2017.
- (168) Ding, C.; Gu, J.; Qu, X.; Yang, Z. Preparation of Multifunctional Drug Carrier for Tumor-Specific Uptake and Enhanced Intracellular Delivery through the Conjugation of Weak Acid Labile Linker. *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20* (6), 1163–1170. <https://doi.org/10.1021/bc800563g>.
- (169) Bener, S.; Puglisi, A.; Yagci, Y. PH-Responsive Micelle-Forming Amphiphilic Triblock Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2020**, 2000109. <https://doi.org/10.1002/macp.202000109>.

- (170) Gu, J.; Cheng, W.-P.; Liu, J.; Lo, S.-Y.; Smith, D.; Qu, X.; Yang, Z. PH-Triggered Reversible “Stealth” Polycationic Micelles. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (1), 255–262. <https://doi.org/10.1021/bm701084w>.
- (171) Wang, C.; Wang, G.; Wang, Z.; Zhang, X. A PH-Responsive Superamphiphile Based on Dynamic Covalent Bonds. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (12), 3322–3325. <https://doi.org/10.1002/chem.201003502>.
- (172) Willersinn, J.; Schmidt, B. V. K. J. Pure Hydrophilic Block Copolymer Vesicles with Redox- and PH-Cleavable Crosslinks. *Polymer Chemistry* **2018**, *9* (13), 1626–1637. <https://doi.org/10.1039/C7PY01214D>.
- (173) Jackson, A. W.; Fulton, D. A. PH Triggered Self-Assembly of Core Cross-Linked Star Polymers Possessing Thermoresponsive Cores. *Chemical Communications* **2011**, *47* (24), 6807. <https://doi.org/10.1039/c1cc11785h>.
- (174) Xu, X.; Flores, J. D.; McCormick, C. L. Reversible Imine Shell Cross-Linked Micelles from Aqueous RAFT-Synthesized Thermoresponsive Triblock Copolymers as Potential Nanocarriers for “PH-Triggered” Drug Release. *Macromolecules* **2011**, *44* (6), 1327–1334. <https://doi.org/10.1021/ma102804h>.
- (175) Hu, J.; Mo, R.; Sheng, X.; Zhang, X. A Self-Healing Polyurethane Elastomer with Excellent Mechanical Properties Based on Phase-Locked Dynamic Imine Bonds. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (14), 2585–2594. <https://doi.org/10.1039/D0PY00151A>.
- (176) Yan, H.; Dai, S.; Chen, Y.; Ding, J.; Yuan, N. A High Stretchable and Self-Healing Silicone Rubber with Double Reversible Bonds. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (36), 10719–10725. <https://doi.org/10.1002/slct.201902244>.
- (177) Zhao, S.; Abu-Omar, M. M. Recyclable and Malleable Epoxy Thermoset Bearing Aromatic Imine Bonds. *Macromolecules* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01976>.
- (178) Memon, H.; Liu, H.; Rashid, M. A.; Chen, L.; Jiang, Q.; Zhang, L.; Wei, Y.; Liu, W.; Qiu, Y. Vanillin-Based Epoxy Vitrimer with High Performance and Closed-Loop Recyclability. *Macromolecules* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02006>.
- (179) Zheng, H.; Liu, Q.; Lei, X.; Chen, Y.; Zhang, B.; Zhang, Q. A Conjugation Polyimine Vitrimer: Fabrication and Performance. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56* (22), 2531–2538. <https://doi.org/10.1002/pola.29232>.
- (180) Luo, W.; Zhu, Y.; Zhang, J.; He, J.; Chi, Z.; Miller, P. W.; Chen, L.; Su, C.-Y. A Dynamic Covalent Imine Gel as a Luminescent Sensor. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (80), 11942–11945. <https://doi.org/10.1039/C4CC05120C>.
- (181) Dhers, S.; Vantomme, G.; Avérous, L. A Fully Bio-Based Polyimine Vitrimer Derived from Fructose. *Green Chemistry* **2019**, *21* (7), 1596–1601. <https://doi.org/10.1039/C9GC00540D>.
- (182) Tao, Y.; Fang, L.; Zhou, J.; Wang, C.; Sun, J.; Fang, Q. Gel–Sol Transition of Vanillin-Based Polyimine Vitrimers: Imparting Vitrimers with Extra Welding and Self-Healing

- Abilities. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, acsapm.9b00809. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00809>.
- (183) Taynton, P.; Yu, K.; Shoemaker, R. K.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W. Heat- or Water-Driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer. *Advanced Materials* **2014**, *26* (23), 3938–3942. <https://doi.org/10.1002/adma.201400317>.
- (184) Shen, Y.; Xu, N.; Adraro, Y. A.; Wang, B.; Liu, Y.; Yuan, W.; Xu, X.; Huang, Y.; Hu, Z. Imine or Secondary Amine-Derived Degradable Polyaminal: Low-Cost Matrix Resin with High Performance. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8* (4), 1943–1953. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06343>.
- (185) Hajj, R.; Duval, A.; Dhers, S.; Avérous, L. Network Design to Control Polyimine Vitrimer Properties: Physical Versus Chemical Approach. *Macromolecules* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00453>.
- (186) Lei, X.; Jin, Y.; Sun, H.; Zhang, W. Rehealable Imide–Imine Hybrid Polymers with Full Recyclability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (40), 21140–21145. <https://doi.org/10.1039/C7TA07076D>.
- (187) Taynton, P.; Ni, H.; Zhu, C.; Yu, K.; Loob, S.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W. *Repairable Woven Carbon Fiber Composites with Full Recyclability Enabled by Malleable Polyimine Networks*. *Advanced Materials*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201505245> (accessed 2019-06-28). <https://doi.org/10.1002/adma.201505245>.
- (188) Zhang, B.; Zhang, P.; Zhang, H.; Yan, C.; Zheng, Z.; Wu, B.; Yu, Y. A Transparent, Highly Stretchable, Autonomous Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Macromolecular Rapid Communications* **2017**, *38* (15), 1700110. <https://doi.org/10.1002/marc.201700110>.
- (189) Bui, R.; Brook, M. A. Dynamic Covalent Schiff-Base Silicone Polymers and Elastomers. *Polymer* **2019**, *160*, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.043>.
- (190) Lei, Z. Q.; Xie, P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Catalyst-Free Dynamic Exchange of Aromatic Schiff Base Bonds and Its Application to Self-Healing and Remolding of Crosslinked Polymers. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (39), 19662–19668. <https://doi.org/10.1039/C5TA05788D>.
- (191) Chao, A.; Negulescu, I.; Zhang, D. Dynamic Covalent Polymer Networks Based on Degenerative Imine Bond Exchange: Tuning the Malleability and Self-Healing Properties by Solvent. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6277–6284. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01443>.
- (192) Zhang, H.; Wang, D.; Liu, W.; Li, P.; Liu, J.; Liu, C.; Zhang, J.; Zhao, N.; Xu, J. Recyclable Polybutadiene Elastomer Based on Dynamic Imine Bond. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (12), 2011–2018. <https://doi.org/10.1002/pola.28577>.
- (193) Snyder, R. L.; Lidston, C. A. L.; De Hoe, G. X.; Parvulescu, M. J. S.; Hillmyer, M. A.; Coates, G. W. Mechanically Robust and Reprocessable Imine Exchange Networks from

- Modular Polyester Pre-Polymers. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (33), 5346–5355. <https://doi.org/10.1039/C9PY01957J>.
- (194) Miao, J.-T.; Ge, M.; Peng, S.; Zhong, J.; Li, Y.; Weng, Z.; Wu, L.; Zheng, L. Dynamic Imine Bonds Based Shape Memory Polymers with Permanent Shape Reconfigurability for 4D Printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *acsami.9b14145*. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14145>.
- (195) Zhang, Y.; Tao, L.; Li, S.; Wei, Y. Synthesis of Multiresponsive and Dynamic Chitosan-Based Hydrogels for Controlled Release of Bioactive Molecules. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (8), 2894–2901. <https://doi.org/10.1021/bm200423f>.
- (196) Ding, C.; Zhao, L.; Liu, F.; Cheng, J.; Gu, J.; Dan, S.-; Liu, C.; Qu, X.; Yang, Z. Dually Responsive Injectable Hydrogel Prepared by In Situ Cross-Linking of Glycol Chitosan and Benzaldehyde-Capped PEO-PPO-PEO. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (4), 1043–1051. <https://doi.org/10.1021/bm1000179>.
- (197) Fu, B.; Cheng, B.; Jin, X.; Bao, X.; Wang, Z.; Hu, Q. *Chitosan-based double network hydrogels with self-healing and dual-responsive shape memory abilities*. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.48247> (accessed 2019-07-25). <https://doi.org/10.1002/app.48247>.
- (198) Liu, J.; Zhang, X.; Chen, X.; Qu, L.; Zhang, L.; Li, W.; Zhang, A. Stimuli-Responsive Dendronized Polymeric Hydrogels through Schiff-Base Chemistry Showing Remarkable Topological Effects. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (3), 378–387. <https://doi.org/10.1039/C7PY01865G>.

Chapitre II

**Synthèses et caractérisations :
pré-polymères PDMS et PEG,
co-réseaux PDMS-*r*-PEG
et copolymères en peigne
PDMS-*g*-PEG**

Chapitre II : Synthèses et caractérisations : pré-polymères PDMS et PEG, co-réseaux PDMS-*r*-PEG et copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG

Table des matières

Introduction	105
1. Pré-polymère PDMS AMS 163.....	106
a. Détermination du taux d'unités 1-aminopropylsiloxane.....	106
b. Détermination de la masse moléculaire moyenne de l'AMS 163 par SEC.....	107
c. Stabilité thermique de l'AMS 163	109
2. Pré-polymères PEG-benzaldéhyde et PEG-bis-benzaldéhyde.....	110
a. Fonctionnalisation des PEG	110
i. Première étape : introduction du tosylate, bon groupe partant	111
ii. Seconde étape : Substitution nucléophile par le 4-hydroxybenzaldéhyde.....	113
b. Impact de la fonctionnalisation sur les propriétés thermiques des blocs PEG.....	116
3. Co-réseaux amphiphiles PDMS- <i>r</i> -PEG	117
a. Protocole de formation des co-réseaux PDMS- <i>r</i> -PEG.....	117
b. Mise en évidence de la formation des co-réseaux.....	121
i. Observation directe des co-réseaux	121
ii. Mise en évidence des points de réticulation imine par Infrarouge	122
iii. Tests de gonflement des co-réseaux en solvant non sélectif.....	124
iv. Tests de gonflement des co-réseaux en solvant sélectif.....	126

c.	Propriétés des co-réseaux PDMS- <i>r</i> -PEG	129
4.	Copolymères en peigne PDMS- <i>g</i> -PEG	129
a.	Protocole de synthèse des copolymères en peigne PDMS- <i>g</i> -PEG Graft-X	129
b.	Caractérisation des copolymères en peigne PDMS- <i>g</i> -PEG Graft-X.....	131
c.	Auto-assemblage et stimulabilité des copolymères en peigne PDMS- <i>g</i> -PEG	134
	Conclusion.....	135
	Annexe A : Synthèses en deux étapes et caractérisations	136
	Etape 1 : Tosylation.....	136
	Etape 2 : substitution nucléophile par le 4-hydroxybenzaldéhyde.....	138
	Annexe B : Fonctionnalisation en une étape : Formation par réaction d'estérification	140
	Annexe C : Matériels et Méthodes	142
	Matériels.....	142
a.	Tableau d'engagements des co-réseaux PDMS- <i>r</i> -PEG.....	142
b.	Tableau d'engagements des copolymères en peigne PDMS- <i>graft</i> -PEG.....	143
	Méthode de Caractérisation.....	144
a.	Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier en mode réflexion totale.....	144
b.	RMN.....	144
c.	Tests de gonflement	144
d.	SEC.....	145
e.	DSC	145
f.	TGA.....	145
	Références	146

Introduction

Notre étude porte sur des copolymères à blocs amphiphiles (co-réseaux et peignes) composés de deux polymères incompatibles : le polydimethylsiloxane (PDMS), polymère hydrophobe et le polyéthylène glycol (PEG), polymère hydrophile.

Nous avons privilégié l'utilisation de polymères commerciaux et bon marché pour montrer que l'implémentation de chimie covalente dynamique peut être assez aisée et peu onéreuse. La société Gelest® commercialise une large gamme de PDMS fonctionnalisés amine ($M_n = 2000$ à $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec des taux variables d'amines pendants (6 à 25 % mol). Les chaînes PEG fonctionnalisées benzaldéhyde sont obtenues à partir de PEG mono et difonctionnel terminés OH. Le coût de ces réactifs est assez modeste : 650 € pour 3 kg d'AMS 163 et 300 € pour 5 kg de PEG.

Dans une première partie, nous présentons la fonctionnalisation des chaînes PEG, leur caractérisation et celle de l'AMS 163. Nous décrivons ensuite le protocole de formation des co-réseaux PDMS-*r*-PEG pour différents taux de réticulation et la mise en évidence des points de réticulation imine. Enfin, nous donnons le schéma de synthèse des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG pour différents taux de greffage de chaînes PEG ainsi que leur caractérisation.

1. Pré-polymère PDMS AMS 163

Les polysiloxanes présentent, entre autres, une très grande hydrophobie, une stabilité thermique élevée et une grande perméabilité aux gaz.

Le polymère AMS 163 est un copolymère statistique composé d'unités diméthylsiloxane et de 6-7% d'unités 1-aminopropylsiloxane (Figure II. 1), commercialisé par la société Gelest®. Sa masse molaire moyenne est de 50 000 g.mol⁻¹.

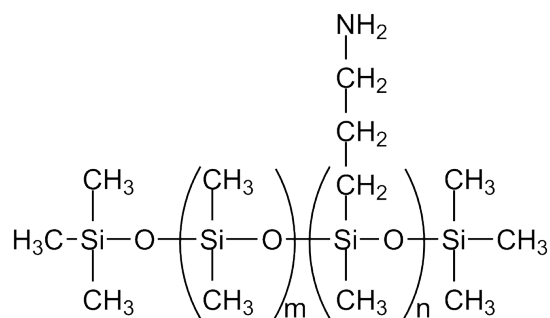


Figure II. 1 Structure de l'AMS 163, avec 6-7% d'unités 1-aminopropylsiloxane ($M_n = 50\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$)

Pour confirmer les données du fournisseur, nous avons caractérisé l'AMS 163. En effet, pour pouvoir contrôler le taux de réticulation (réseaux) ou le taux de greffage (brosses), il est essentiel de connaître le plus précisément possible le taux d'unités amines pendantes.

a. Détermination du taux d'unités 1-aminopropylsiloxane

Le spectre RMN ¹H de l'AMS 163, enregistré dans CDCl₃, est présenté sur la Figure II. 2. Le taux de fonctions 1-aminopropylsiloxane peut être déterminé grâce à l'intégration du signal des protons méthylène I_a en α de la fonction amine rapportée à celle des protons méthyles I_d de la chaîne siloxane.

En ramenant à l'intégration d'un proton, on a : $I_a = 2n$ et $I_d = 3n + 2 \times 3m$. Le taux d'unités amines s'exprime alors :

$$\%amine = \frac{n}{n+m} = \frac{\frac{I_a}{2}}{\frac{I_a}{2} + (I_d - \frac{I_a}{2} \times 3)/(2 \times 3)} * 100$$

$$\%amine = \frac{I_a}{\frac{I_a}{2} + \frac{I_d}{3}} * 100$$

On détermine alors un taux de 6,25% d'unités amines dans l'AMS 163, ce qui est conforme aux données du fournisseur.

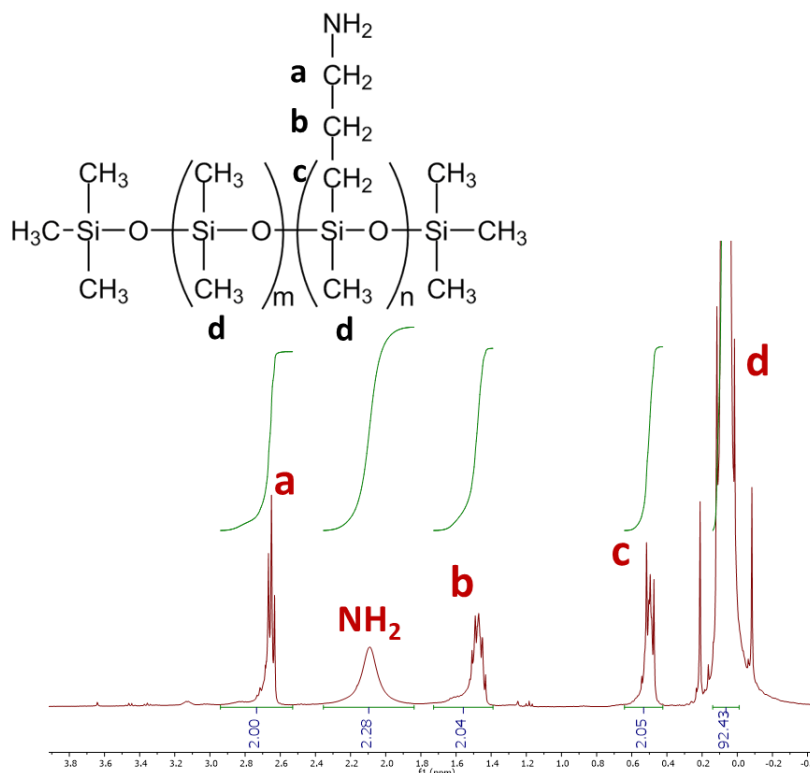


Figure II. 2 Spectre RMN-¹H de l'AMS 163 (CDCl₃, 400 MHz)

b. Détermination de la masse moléculaire moyenne de l'AMS 163 par SEC

S'ils ne sont pas réticulés, la masse molaire détermine l'état physico-chimique des polymères. En dessous de la masse entre enchevêtrements M_e , les polymères sont liquides. Bien au-dessus de M_e , ils seront sous la forme d'une gomme solide. Sous leurs formes réticulées, les PDMS se comportent comme un solide visco-élastique.

La masse entre points d'enchevêtrement M_e peut être déterminée en portant la viscosité en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids M_w . On observe une loi de puissance, avec une rupture de pente au passage de la masse critique d'enchevêtrements $M_c = 2 \times M_e$ (Figure II. 3).^{1,2} Pour le PDMS, M_e a été évaluée à 15 000 g.mol⁻¹.³

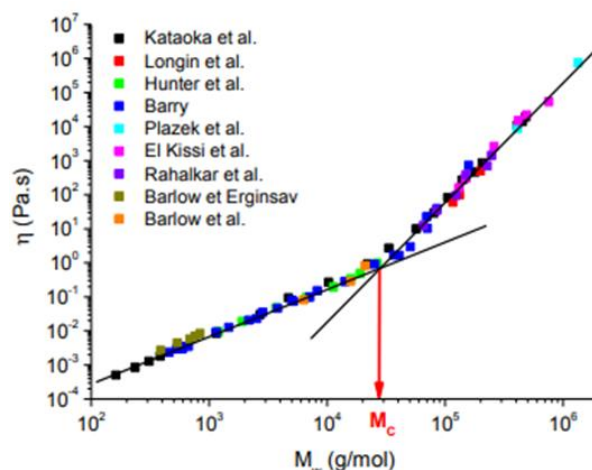


Figure II. 3 Variation de la viscosité en masse de PDMS linéaire en fonction de leur masse moléculaire moyenne en poids (M_w , $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)³

D'après les données du fournisseur, l'AMS 163 a une masse moléculaire moyenne M_n de $50\,000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais il est liquide, donc a priori sous la masse critique entre enchevêtrements.

Pour lever cette ambiguïté, on a donc cherché à déterminer les masses moléculaires moyennes par SEC de l'AMS 163. L'analyse ne peut être réalisée directement. En effet, le PDMS présente un indice de réfraction très proche de celui du THF et n'est donc pas détectable par son signal RI. L'analyse a donc été conduite sur un échantillon d'AMS 163 dont toutes les fonctions amines ont été modifiées en imines aromatiques par réaction avec le benzaldéhyde. Le polymère AMS 163-Benz devient alors détectable en UV.

Cependant, les calibrations usuelles (PS, PMMA) ne permettent pas de retrouver les masses molaires moyennes de l'AMS 163 annoncées par le fournisseur. Ceci peut s'expliquer par le fait que la chaîne siloxane étant très flexible, son rayon hydrodynamique est très différent de celui des étalons (Figure II. 4).

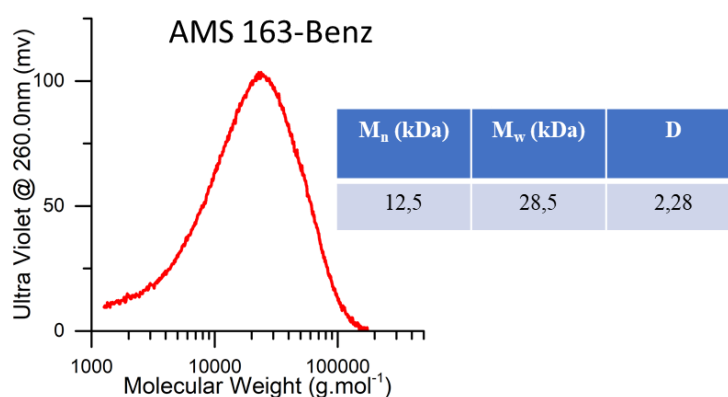


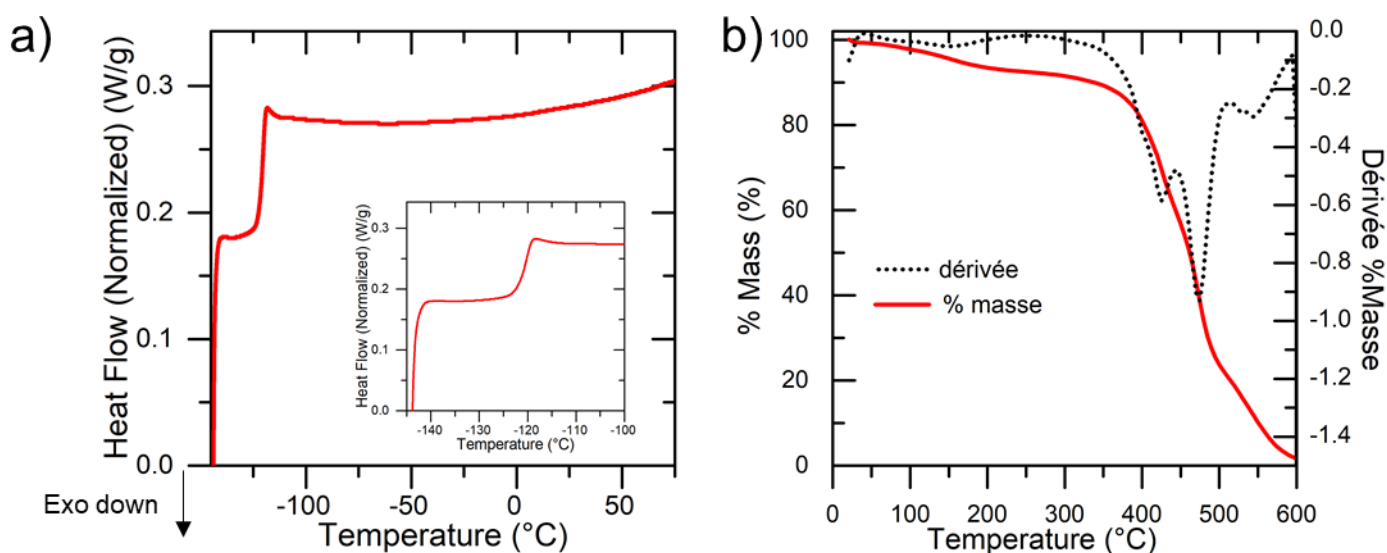
Figure II. 4 Chromatogramme SEC de l'AMS 163-Benz (calibration PS)

L'analyse permet néanmoins de conclure que son indice de polydispersité est supérieur à 2, ce qui pourrait expliquer l'état liquide de l'AMS 163, l'écoulement des chaînes étant favorisé par un effet plastifiant. Une autre hypothèse pourrait être que les fonctions amines pendantes réduisent la flexibilité des chaînes siloxanes et augmentent ainsi la masse critique d'enchevêtrements.⁴

c. Stabilité thermique de l'AMS 163

L'AMS 163 a été analysé par DSC (Figure II. 5 a). Il ne présente qu'une T_g à -123 °C, comme attendu pour un polysiloxane.⁵

En ATG (Figure II. 5 b), on enregistre une première perte de masse vers 150 °C ($\sim 10\%$), qui peut être attribué à l'évaporation de monomères siloxanes cycliques (D_3 , D_4). En effet, la synthèse des polysiloxanes est généralement réalisée par ouverture de cycles catalysée en milieu acide ou basique. On obtient ainsi des polymères vivants, en équilibre chaînes/cycles, qui doivent être neutralisés en fin de synthèse.⁶⁻⁸ On observe ensuite une perte de masse plus classique vers 400 °C correspondant à la dégradation thermique de la chaîne qui s'étale entre 400 °C et 600 °C. Celle-ci commence à plus basse température et s'étale sur une plus grande gamme de température que le PDMS en raison de la composition chimique de l'AMS 163. (la fraction carbonée se dégrade dans un premier temps⁹ avant que la chaîne siloxane se dépolymérise en cycles.¹⁰)



2. Pré-polymères PEG-benzaldéhyde et PEG-bis-benzaldéhyde

Les poly(éthylèneglycol)s (PEG) sont des polymères très utilisés pour des applications biomédicales¹¹, cosmétiques¹²,... notamment parce qu'ils sont hydrophiles et biocompatibles. Leur température de cristallisation dépend de leur masse molaire et de leurs groupes terminaux.

On utilise ici des polymères PEG commerciaux, mono et difonctionnalisés en bout de chaîne par une fonction hydroxyle, de masse moléculaire moyenne M_n de 1900 et 1500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement. Le PEG monofonctionnel sera utilisé pour obtenir des copolymères à bloc en peigne, tandis que le PEG bifonctionnel sera utilisé comme réticulant dans les réseaux amphiphiles à blocs.

a. Fonctionnalisation des PEG

On cherche à fonctionnaliser les polymères PEG en bout de chaîne par des unités benzaldéhyde. Dans la littérature, aucun protocole simple de séparation du PEG non fonctionnalisé et du PEG fonctionnalisé n'est rapporté. En effet, la différence de polarité apportée par l'ajout d'un benzaldéhyde en fin de chaîne n'est pas suffisante pour permettre la séparation par précipitation.

Deux voies de synthèse ont été suivies avec succès. La première est une fonctionnalisation en une étape unique par estérification de Steglich (Schéma II. 1, résultats en Annexe), la seconde se fait en deux étapes pour former un lien éther entre le benzaldéhyde et la chaîne PEG (Schéma II. 2), ce lien étant plus robuste aux conditions expérimentales visées, notamment de pH. Cette seconde voie s'appuie sur des travaux ayant déjà été réalisés au laboratoire.

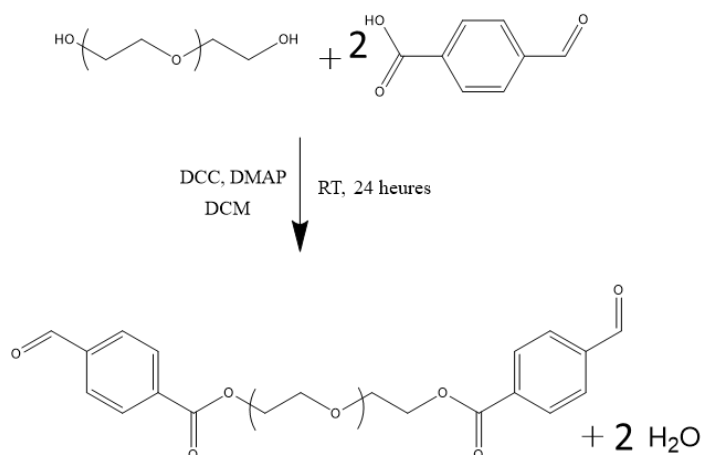


Schéma II. 1 Fonctionnalisation des extrémités d'une chaîne PEG en une étape (liens esters)

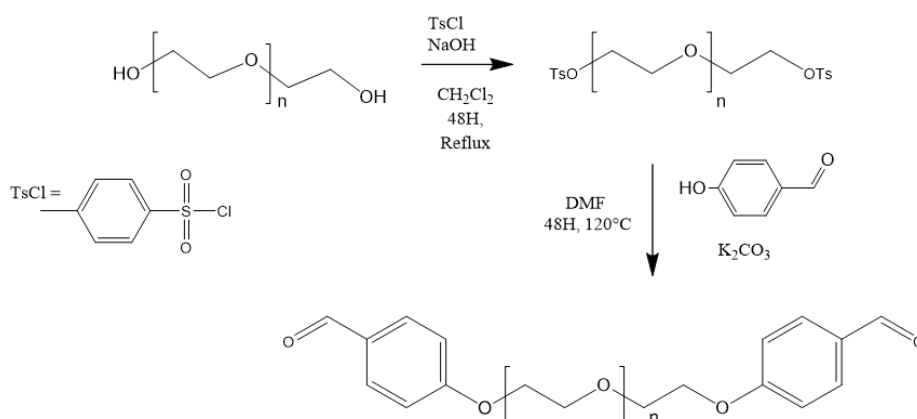


Schéma II. 2 Fonctionnalisation des extrémités d'une chaîne PEG en deux étapes (liens éthers)

La fonctionnalisation des bouts de chaîne consiste en une substitution nucléophile par le 4-hydroxybenzaldéhyde. La fonction hydroxyle n'étant pas un bon groupe partant, on active la réaction en la transformant préalablement en tosylate.

i. Première étape : introduction du tosylate, bon groupe partant

La fonction hydroxyle peut être soit convertie en groupe mésylate ou tosylate par réaction avec le chlorure de méthanesulfonyle^{13,14} ou avec le chlorure de 4-toluènesulfonyle¹⁵⁻¹⁷, respectivement. Notre choix s'est porté sur la tosylation pour des raisons de sécurité et de moindre toxicité.

Typiquement, 1 équivalent (rapporté en termes de fonctions alcool) de PEG-OH ou PEH-(OH)₂ et 3,8 éq. de soude sont dissous dans 200 mL de dichlorométhane (DCM) et refroidis sur un bain de glace pendant 30 min. Les expériences sont réalisées sur 20 g de polymères. Une solution de chlorure de tosyloxy (2,8 éq.) dans 100 mL de DCM est alors ajoutée goutte-à-goutte. Le mélange réactionnel est ensuite porté au reflux pendant 48 h. Après refroidissement, il est lavé 3 fois avec de la saumure puis évaporé. Le solide brut est repris dans une faible quantité de chloroforme puis précipité dans 2000 mL d'éther diéthylique froid. Le polymère est récupéré par filtration sur Büchner et séché sous vide pendant 3 à 4 heures.

Les rendements sont de 83% pour le PEG monofonctionnel et de 83% pour le difonctionnel. Les rendements de réaction sont des rendements de précipitation. Les valeurs données sont obtenues pour des polymères n'ayant nécessité qu'une seule étape de purification.

Les taux de fonctionnalisation sont déterminés par RMN ^1H . Pour le PEG monofonctionnel, on compare les intégrations des signaux du tosylate (7.78-7.34 ppm - protons aromatiques ●, 2.44 ppm – CH_3 ●) et du signal du groupe méthoxy terminal de la chaîne PEG (3.37 ppm, ●) (Figure II. 6).

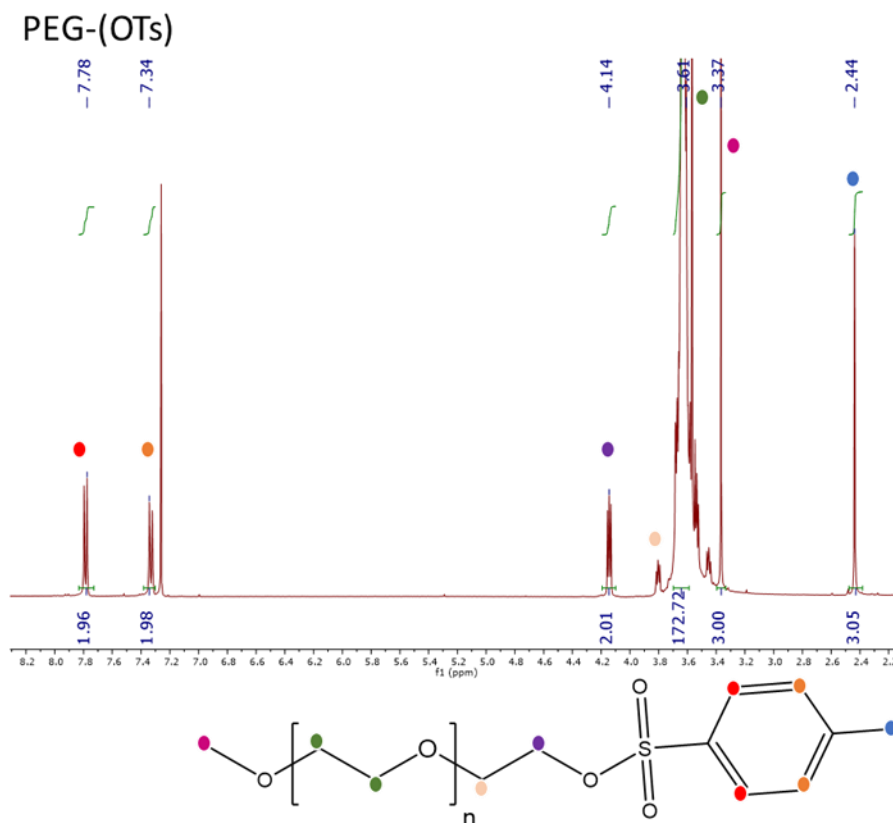


Figure II. 6 Spectre RMN ^1H du PEG-OTs (CDCl_3 , 400 MHz)

Pour le PEG difonctionnel, on compare les intégrations des signaux des groupes tosylates et des CH_2 de la chaîne PEG (3.63 ppm, ●)(Figure II. 7). Dans les deux cas, la fonctionnalisation est totale.

La caractérisation complète de PEG-OTs et PEG-(OTs) $_2$ est donnée en annexe.

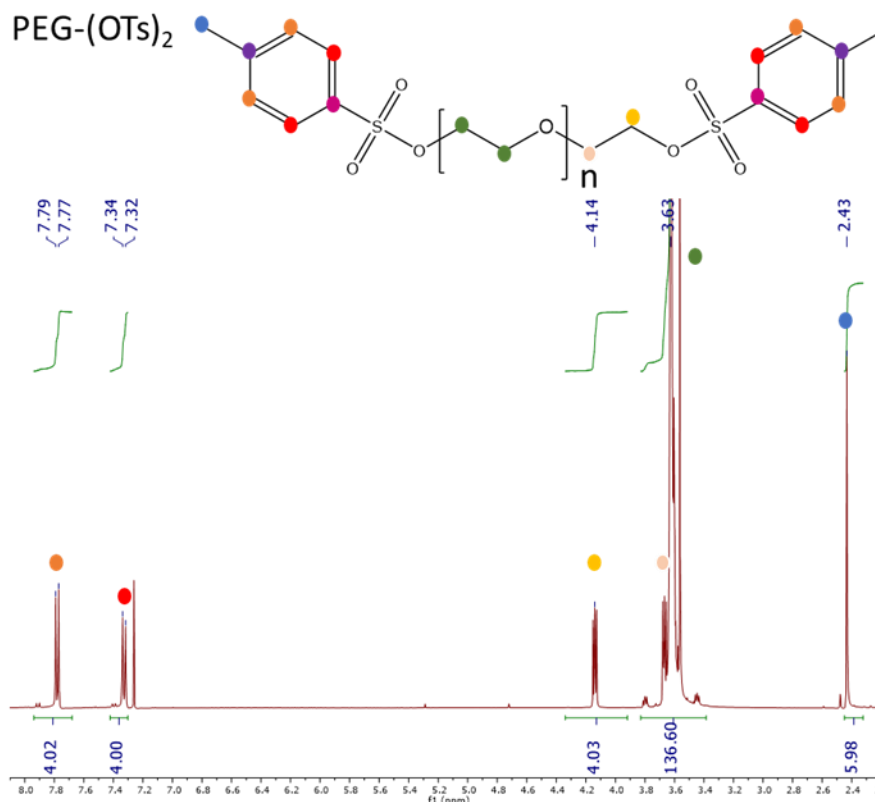


Figure II. 7 Spectre RMN ¹H du PEG-(OTs)₂ (CDCl₃, 400 MHz)

ii. Seconde étape : Substitution nucléophile par le 4-hydroxybenzaldéhyde

Dans cette seconde étape, on réalise une substitution nucléophile des groupes tosylates par le 4-hydroxybenzaldéhyde. Bien que toxique, nous avons choisi de conduire la réaction dans le DMF pour optimiser le rendement. Typiquement, on dissout 2.1eq. de 4-hydroxybenzaldéhyde et 5eq. de carbonate de potassium dans 200 ml de DMF, les équivalents sont donnés en terme de fonctions tosylate et non en terme de chaînes polymère. La solution est purgée avec de l'azote pendant 20 min avant d'introduire 1eq. de PEG-OTs ou de PEG-(OTs)₂. Une expérience typique est conduite sur 10g de polymère. Le mélange est purgé à l'azote pendant 30 mn supplémentaires avant d'être chauffé à 120 °C pendant 48 h. Le DMF est alors évaporé. Le résidu est repris dans 300 mL de DCM et lavé 3 fois avec de la saumure. Le DMF est partiellement évaporé et le mélange concentré est précipité dans 1000mL d'éther diéthylique froid Le polymère est récupéré par filtration sur Büchner et séché sous vide pendant 3 à 4 heures.

Les rendements sont de 63% pour le PEG monofonctionnel et de 74% pour le difonctionnel. Les rendements de réaction sont des rendements de précipitation. Les valeurs données sont obtenues pour des polymères n'ayant nécessité qu'une seule étape de purification.

Les taux de fonctionnalisation sont déterminés par RMN ^1H . Pour le PEG monofonctionnel, on compare les intégrations des signaux du benzaldéhyde (9,86 proton aldéhyde ●, 7,82 et 7,01 - protons aromatiques ●) et du signal du groupe méthoxy terminal (3,36 ppm, ●) (Figure II. 8).

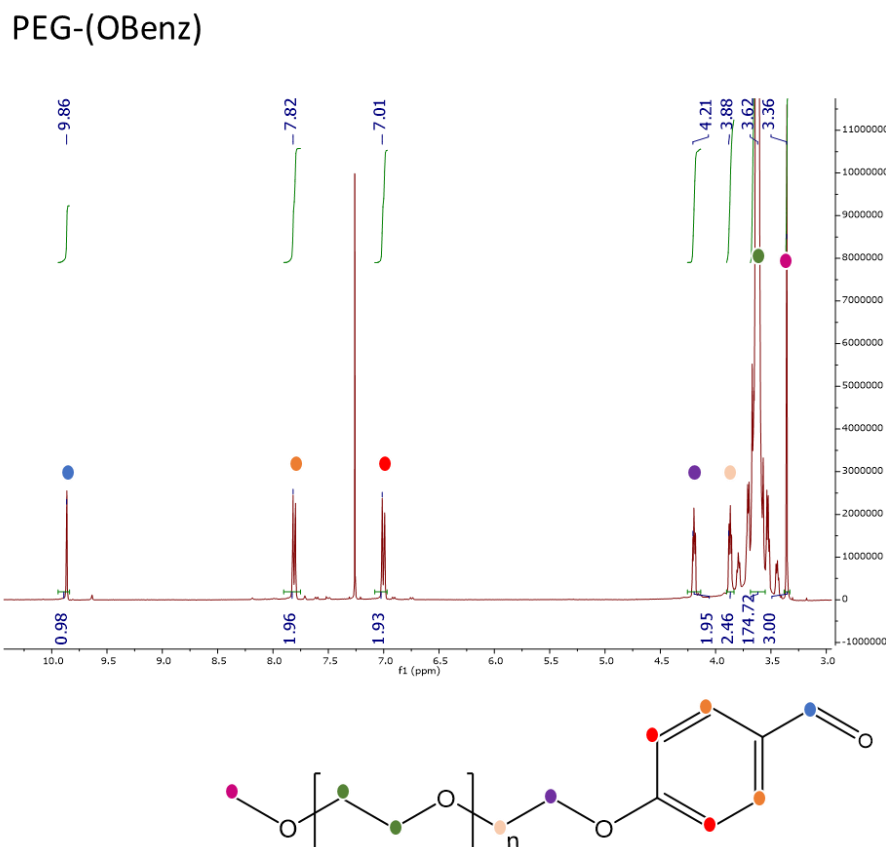


Figure II. 8 Spectre RMN ^1H du PEG-(OBenz)

Pour le PEG difonctionnel, on compare les intégrations des signaux des groupes benzaldéhydes et des CH_2 de la chaîne PEG en α du groupe benzaldéhyde (4,20 ppm,) (Figure II. 7). Les taux de fonctionnalisation obtenus sont proches de 100% (environ égale à 98% pour le monofonctionnel et le difonctionnel). Dans les deux cas, la fonctionnalisation a été considérée comme totale compte tenu des incertitudes de mesures. La caractérisation complète de PEG-(OBenz) et PEG-(OBenz) $_2$ est donnée en annexe.

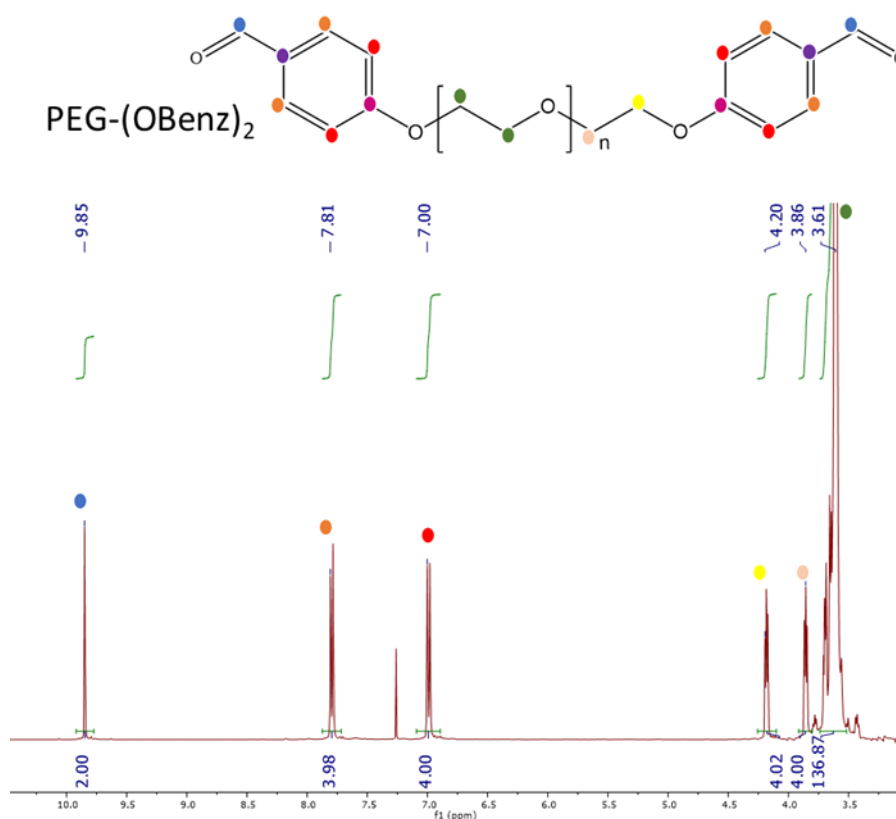


Figure II. 9 Spectre RMN ¹H du PEG-(OBenz)₂

L'analyse des traces SEC permet de confirmer la fonctionnalisation des PEG (Figure II. 10). En effet, on observe une augmentation de la masse molaire moyenne apparente entre les PEG hydroxyles et leurs homologues benzaldéhydes, d'autant plus marquée pour les difonctionnels (calibration PS).

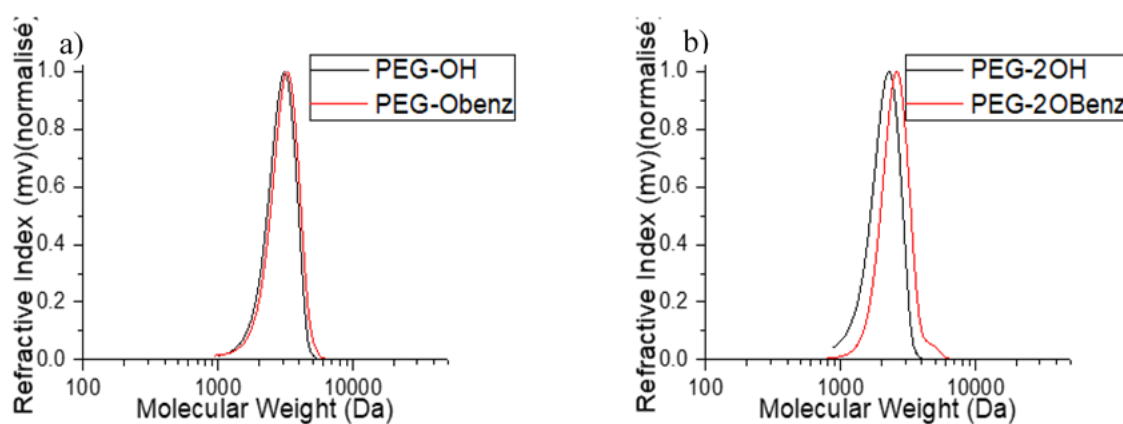


Figure II. 10 Chromatogrammes SEC (signaux RI) des polymères PEG avant et après fonctionnalisation ; a) PEG monofonctionnel, b) PEG difonctionnel

b. Impact de la fonctionnalisation sur les propriétés thermiques des blocs PEG

L'analyse par DSC des PEG fonctionnalisés benzaldéhyde montre une diminution de la température et de l'enthalpie de fusion des chaînes PEG (Figure II. 11 et Tableau II. 1). En effet, les groupes benzaldéhydes, volumineux et rigides, limitent la mobilité des chaînes PEG et donc leur organisation pour cristalliser. Pour le polymère difonctionnel, la présence de deux groupes terminaux limite encore plus cette mobilité, température et enthalpie de fusion sont plus faibles.

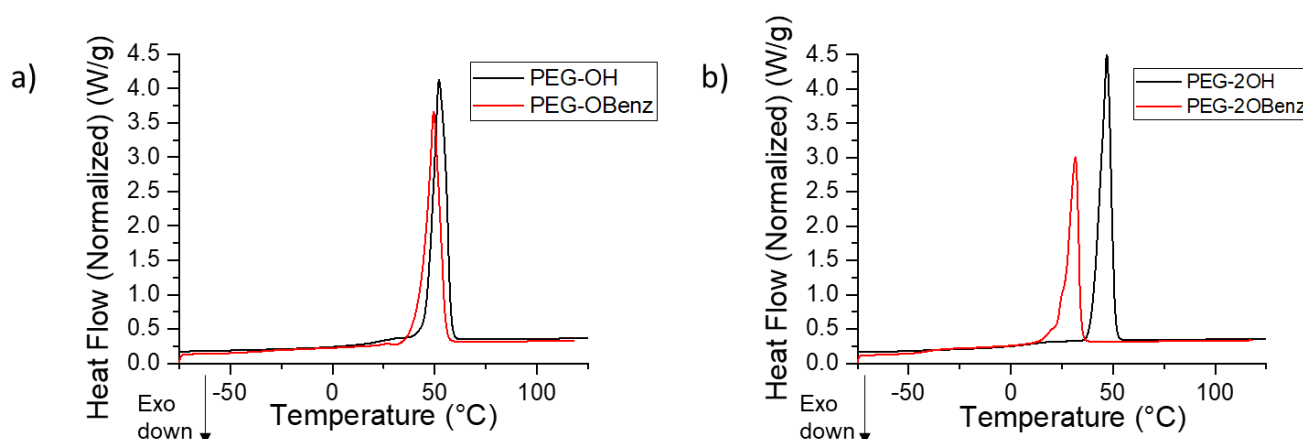


Figure II. 11 Thermogrammes des polymères PEG non fonctionnalisés (en noir) et fonctionnalisés (en rouge) : a) PEG monofonctionnel (1900 g/mol) et b) PEG difonctionnel (1500 g/mol)

Tableau II. 1 Températures et enthalpies de fusion des PEG hydroxyles et fonctionnalisés benzaldéhyde

	T_f (°C)	Enthalpie (J/g)
PEG-OH 1900	46.0	183
PEG-OBenz 1900	43.3	164
PEG-(OH)₂ 1500	40.5	165
PEG-(OBenz)₂ 1500	25.2	110

3. Co-réseaux amphiphiles PDMS-*r*-PEG

Comme il a été observé dans le chapitre 1, la formation de structures de copolymères à blocs complexes de manière simple est difficile. Des stratégies complexes sont souvent nécessaires pour permettre la synthèse de co-réseaux combinant des blocs non miscibles. De plus, ces réseaux sont souvent obtenus en gels et non à l'état de chaînes collapsées lorsque les points de réticulation entre les différents blocs sont covalents.

Ces co-réseaux ont prouvé leur efficacité dans de nombreuses applications, la combinaison de blocs de chimies différentes permettant d'obtenir des propriétés équivalentes, voire supérieures, à celles des élastomères thermoplastiques composés d'un bloc élastomère et d'un bloc cristallin.¹⁸ Leur caractère amphiphile peut également être mis à profit dans des applications de type membranes telles que les lentilles de contact,¹⁹ qui doivent être hydrophiles pour permettre une bonne hydratation de l'œil mais aussi apolaire pour assurer une perméabilité à l'oxygène.

Nous proposons ici une alternative simple à la fabrication de co-réseaux amphiphiles. La formation des réseaux est mise en évidence par spectroscopie infrarouge et des tests de gonflement.

a. Protocole de formation des co-réseaux PDMS-*r*-PEG

Les réseaux à points de réticulation imines peuvent être obtenus par condensation de fonctions benzaldéhydes avec des fonctions amines (Schéma II. 3), par réaction d'échange amine/imine ou benzaldéhyde/imine (Schéma II. 4) ou par métathèse des imines (Schéma II. 5).²⁰

La réaction d'échange et la métathèse, outre le fait qu'elles nécessitent une modification chimique supplémentaire des polymères PDMS et/ou PEG, libèrent dans le milieu des petites molécules (amines et/ou benzaldéhydes et/ou imines), difficiles à éliminer et qui pourront réagir avec les points de réticulation imine. Il est alors impossible de contrôler précisément la densité de réticulation.

C'est pourquoi, nous avons opté pour la condensation des polymères PDMS-amine (AMS 163) et PEG-bis-benzaldéhyde (PEG-(Obenz)₂) décrits précédemment.

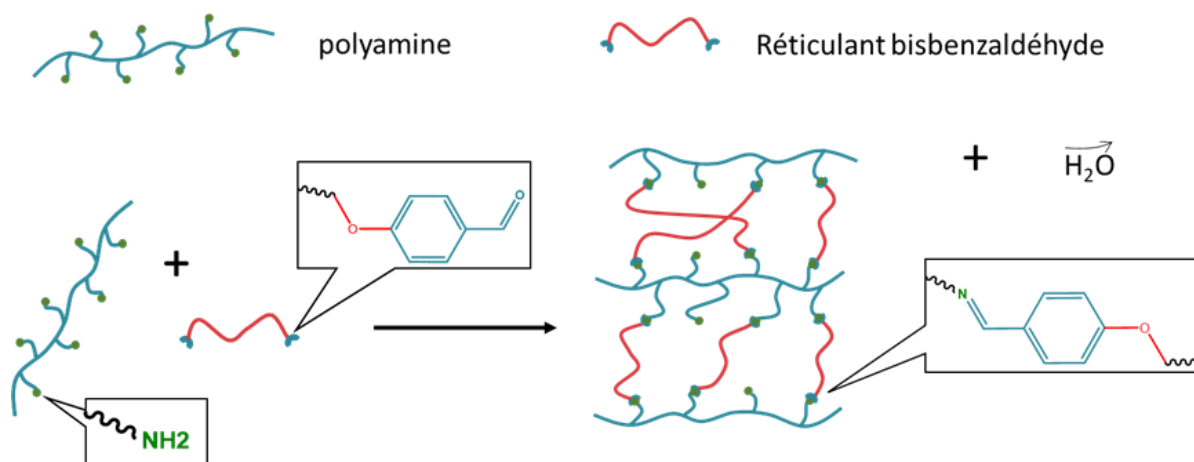


Schéma II. 3 Formation de co-réseaux PDMS-r-PEG par condensation du polymère PDMS à fonctions amines latérales et du réticulant PEG bis-benzaldéhyde avec libération d'eau dans le milieu

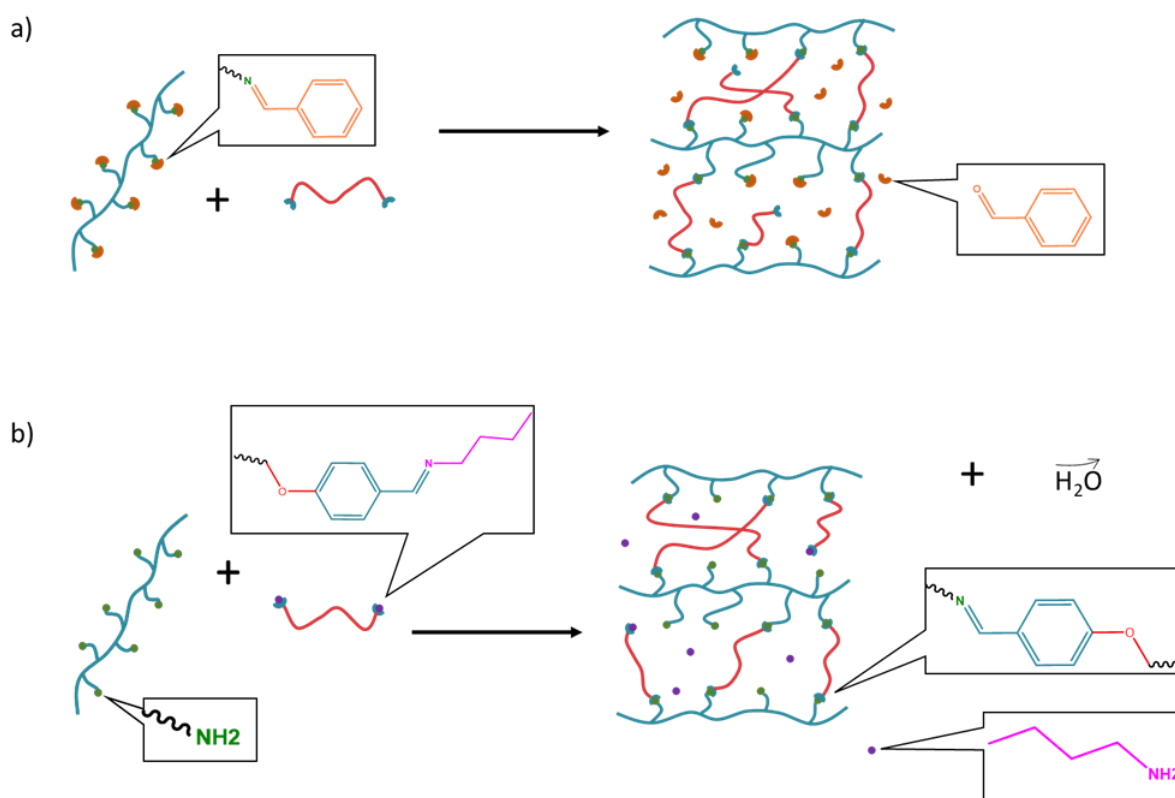


Schéma II. 4 Formation de co-réseaux PDMS-r-PEG par réaction d'échange : a) entre le polymère PDMS-imines pendantes et le réticulant PEG bis-benzaldéhyde avec libération de benzaldéhyde dans le milieu ; b) entre le polymère PDMS-amine et le réticulant PEG-bisimine avec libération de butylamine dans le milieu

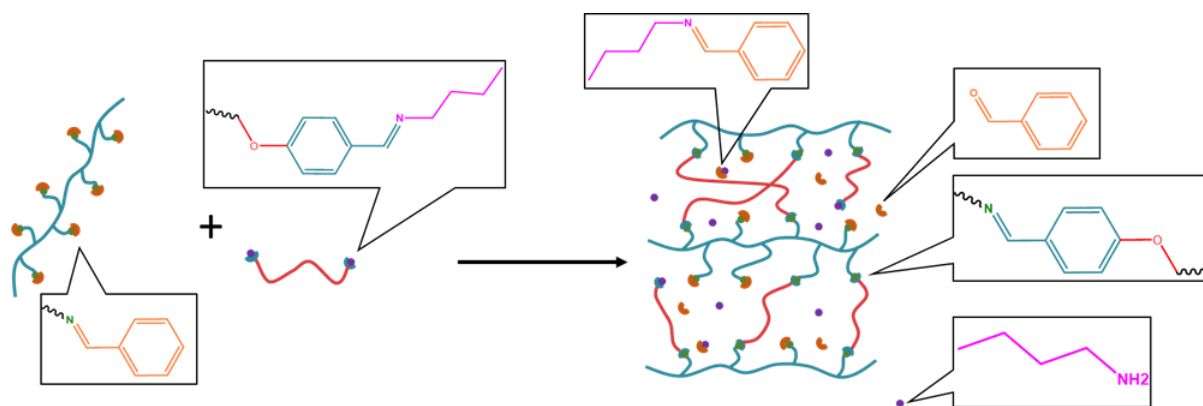


Schéma II. 5 Formation de co-réseaux PDMS-r-PEG par métathèse des imines entre le polymère PDMS-imine et le réticulant PEG bis-imine avec libération de benzaldéhyde et butylamine dans le milieu (condensation possible en imine)

Dans une expérience typique (Figure II. 12), l'AMS 163 et le PEG-(OBenz)₂ sont dissous séparément dans du THF (entre 2 et 4 mL pour une masse de polymère de l'ordre du gramme) puis mélangés sous agitation. Le mélange gélifie après un temps dépendant du taux de réticulation à température ambiante (au moins 12 heures). Les gels obtenus sont ensuite séchés sous vide à 50 °C pendant au moins 4 heures afin d'éliminer le THF et l'eau libérée lors de la réaction de condensation. L'élimination de l'eau produite permet ainsi de pousser la formation des points de réticulation imine à conversion complète. Le matériau obtenu est enfin mis en forme sous presse chauffante (110 °C, 3 tonnes, 30 min).

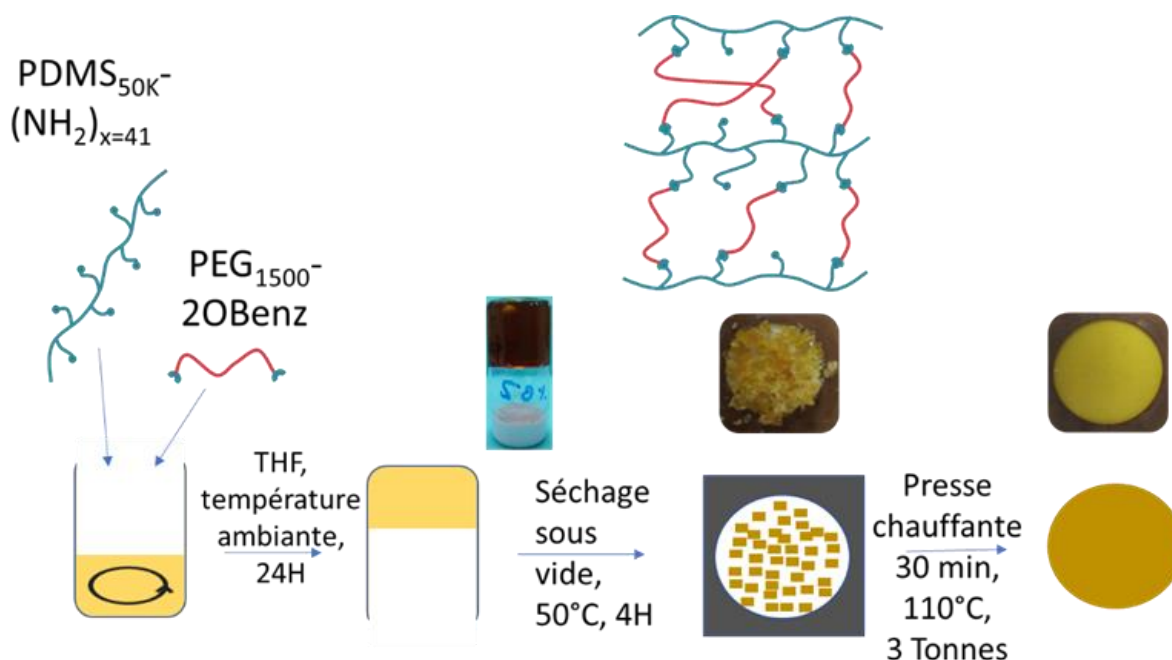


Figure II. 12 Protocole de formation des co-réseaux PDMS-r-PEG et de mise en forme à chaud

Les caractéristiques des co-réseaux étudiés sont rassemblées dans le Tableau II. 2. Ils sont désignés par **PDMS-*r*-PEG Net-*X***, où *X* est le pourcentage de fonctions amines converties en points de réticulation imines dans le réseau, ie. le taux de réticulation (Net : abréviation de « network »).

Tableau II. 2 Données caractéristiques des co-réseaux PDMS-*r*-PEG en fonction du taux de réticulation *X*

PDMS- <i>r</i> -PEG	Nombre de points de réticulation imines par chaîne (<i>X</i> en % par rapport au nombre total de fonctions amines)	Y Nombre de chaînes PEG / chaîne PDMS	Fraction massique de PEG	Fraction volumique de PEG
Net-10	4.10 (10%)	2.05	6.54%	5.52%
Net-25	10.24 (25%)	5.12	14.89%	12.75%
Net-50	20.49 (50%)	10.24	25.92%	22.61%
Net-75	30.73 (75%)	15.36	34.42%	30.47%
Net-100	40.97 (100%)	20.28	41.17%	36.88%

Le taux de réticulation *X* (ie. taux de conversion des fonctions amines en points de réticulation imines) est déterminé à partir du nombre de fonctions amines pendantes sur la chaîne PDMS. Nous avons déterminé que l'AMS 163 en comporte 41 en moyenne.

En considérant que la réaction de condensation est complète, le taux de réticulation minimal à atteindre pour obtenir le gel peut être estimé par la théorie de Flory-Stockmayer.^{21,22}

Selon cette théorie, le point de gel est défini par l'équation (1) :

$$\rho_{gel} = \frac{1}{\sqrt{r(f_A^\circ - 1)(f_B^\circ - 1)}} \quad (1)$$

avec ρ_{gel} l'avancement du réactif en défaut, *r* le rapport stœchiométrique des fonctions réactives A et B, f_A° et f_B° les fonctionnalités moyennes des réactifs. Cette expression est une forme simplifiée pour des molécules A et B ne présentant qu'un seul type de fonctionnalité.

Dans le cadre de nos expériences, les fonctions benzaldéhydes sont toujours introduites en défaut. En considérant que le gel se forme à conversion complète (cas limite $\rho_{gel} = 1$), on peut déterminer le rapport stœchiométrique, ie. le taux de réticulation X , nécessaire pour obtenir un gel :

$$r = X = \frac{1}{(f_{benz/PEG}^{\circ} - 1)(f_{NH_2/AMS163}^{\circ} - 1)} = \frac{1}{(2 - 1)(41 - 1)} = 2.5\%$$

Le nombre de chaînes PEG bifonctionnelles Y à introduire par chaîne PDMS, à un taux de réticulation X fixé, est :

$$Y = \frac{41X}{2} = 20,5X \quad (2)$$

b. Mise en évidence de la formation des co-réseaux

Les points de réticulation imines sont covalents et échangeables sous certaines conditions. Comme on l'a vu dans le chapitre I, leur particularité, commune aux matériaux vitrimères, est qu'ils s'échangent par mécanisme associatif. Ainsi, quelques soient les conditions, le nombre de points de réticulation reste constant.

La mise en évidence de la réticulation peut être faite par observation directe, tests de gonflement et spectroscopie infrarouge. Les résultats de ces expériences peuvent être directement reliés aux taux de réticulation.

i. Observation directe des co-réseaux

Les solutions dans le THF des PDMS-amine et PEG-bis-benzaldéhyde sont très fluides. Après mélange, on observe que le milieu gélifie selon un temps qui dépend du rapport PDMS/PEG et de la concentration en polymère (de l'ordre de quelques heures). La gélification est confirmée par le *test de retournement de pilulier*^{23,24} (Figure II. 13).

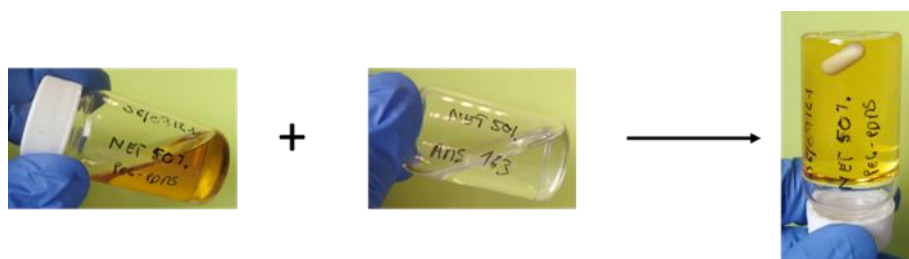


Figure II. 13 Test de retournement du pilulier : observation de la gélification du milieu (PDMS-r-PEG Net-50)

La gélification a été observée pour tous les taux de réticulation à l'exception du plus faible (10%). Dans ce cas, plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette observation. Par exemple, le gel formé serait trop fragile pour résister au test. Plus vraisemblablement, bien que d'après la théorie de Flory-Stockmayer le système soit au-delà du point critique (2,5%), la densité de réticulation pourrait être inférieure à celle attendue. Dans ce cas, on peut envisager soit une répartition non uniforme des points de réticulation dans le matériau et/ou la formation de boucles PEG due à la ségrégation des chaînes PEG, ces chaînes étant très diluées à 10%. Bien qu'en bon solvant (THF), la proximité des chaînes PDMS en forte concentration pourrait limiter la diffusion des bouts de chaînes amines dans le milieu (peu d'interfaces PDMS/PEG) et favoriser les réticulations dans un espace limité et/ou les réactions intra-chaînes PDMS.

L'observation des matériaux séchés semble confirmer cette dernière hypothèse, puisque le co-réseau PDMS-*r*-PEG Net-10 est le seul à être translucide et diffusant, caractéristique d'une macro-séparation de phase (incompatibilité des chaînes PDMS et PEG). Dans tous les autres cas, les matériaux sont transparents et limpides, caractéristique d'une organisation mésoscopique des chaînes à l'image des copolymères à blocs classiques (Figure II. 14). Ceci sera discuté dans le chapitre 3.

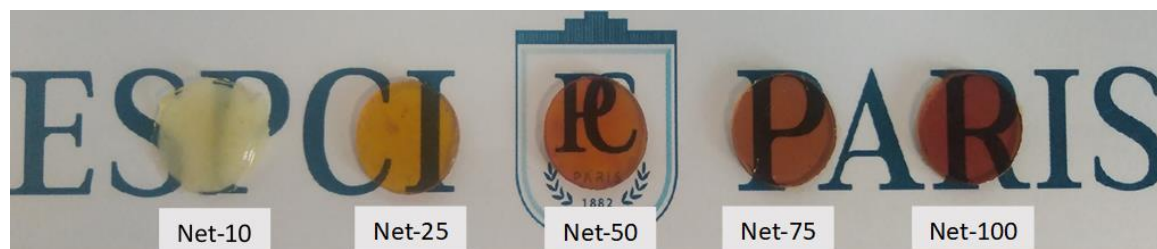


Figure II. 14 Aspect des co-réseaux PDMS-*r*-PEG (en masse) en fonction du taux de réticulation

ii. Mise en évidence des points de réticulation imine par Infrarouge

Les spectres InfraRouge par Transformée de Fourier (IRTF) des co-réseaux PDMS-*r*-PEG correspondent à la superposition des spectres des pré-polymères (Figure II. 15a, PDMS-*r*-PEG Net-100).

Dans la région $1750\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ (Figure II. 15b), on observe la disparition de la bande d'élongation du CO du benzaldéhyde à 1686 cm^{-1} et l'apparition d'une nouvelle bande à 1645 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de l'imine.²⁵⁻²⁷ Pour chaque co-réseau, la disparition complète de la bande à 1686 cm^{-1} confirme que toutes les fonctions benzaldéhydes ont réagi (réactif en défaut).

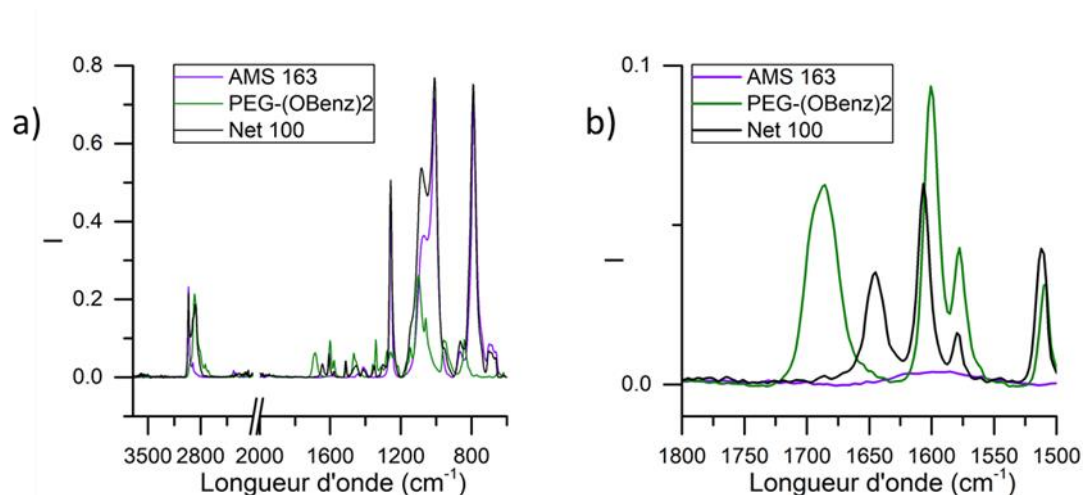


Figure II. 15 a) Spectres IRTF du réseau PDMS-r-PEG Net-100 et des pré-polymères AMS 163 et PEG-(OBenz)₂ b) Agrandissement de la zone $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

L'intensité de la bande imine à 1645 cm^{-1} suit une évolution croissante avec le taux de réticulation (Figure II. 16, normalisation du spectre par rapport à la bande d'élongation du Si-O du PDMS à 1257 cm^{-1}). On notera que les bandes d'élongation C=C du cycle aromatique suivent la même variation.

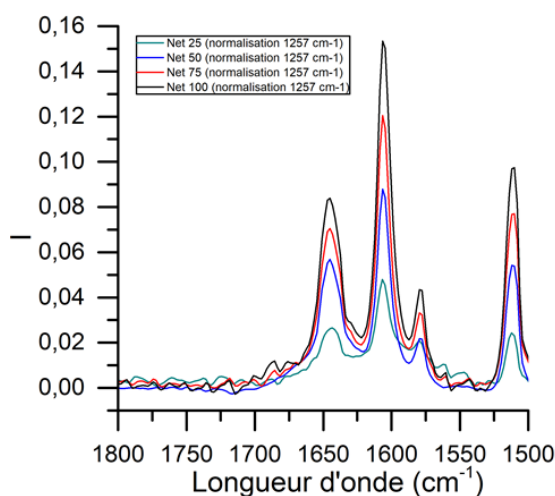


Figure II. 16 Evolution de l'intensité de la bande d'élongation imine à 1645 cm^{-1} en fonction du taux de réticulation

iii. Tests de gonflement des co-réseaux en solvant non sélectif

Des tests de gonflement ont été réalisés sur les co-réseaux dans le THF pendant 48h. Le THF est un solvant non sélectif, ie. un bon solvant des chaînes PEG et PDMS. Les fractions solubles et les taux de gonflement sont reportés dans le Tableau II. 3.

Tableau II. 3 Résultats des tests de gonflement des co-réseaux PDMS-r-PEG dans le THF (48h)

	Net 25	Net 50	Net 75	Net 100
Fraction soluble (%)	40±5	26±4	11±1	9±1
Taux de gonflement (%)	2290±50	2180±410	780±80	510±70

Les échantillons gonflent sans se dissoudre, ce qui confirme la formation de réseaux. Comme attendu, la fraction soluble et le taux de gonflement décroissent avec l'augmentation du taux de réticulation : plus le matériau est réticulé, plus son taux de gonflement est faible.²⁷⁻²⁹

On note que les résultats des co-réseaux Net-25 et Net-50 sont semblables. Cependant, le taux de gonflement du co-réseau Net-25 est sous-estimé (en théorie, il devrait être supérieur de 40%). En effet, sa faible densité de réticulation favorise non seulement les réarrangements mais surtout la solubilisation de chaînes polymères sous forme de microgel au niveau des surfaces externes, ce que confirme la fraction soluble plus importante. En bon solvant, les chaînes polymères se déploient et se réarrangent dans une conformation limite qui permet une solubilisation partielle du réseau sous forme de microgel.^{28,30}

Pour un réseau complètement formé, la fraction soluble est théoriquement de 0%. En pratique, elle n'est généralement pas nulle, des chaînes polymères pouvant ne pas participer au réseau pour différentes raisons. Pour nos co-réseaux, nous observons des fractions solubles non négligeables et variables avec le taux de réticulation. Ces fractions solubles peuvent correspondre au relargage de chaînes polymères libres par hydrolyse des points de réticulation imines, les conditions de l'étude n'étant pas anhydres. Elles peuvent également correspondre à la formation de microgel compte-tenu de la dynamique d'échange très rapide des liens imines.

Afin d'identifier leur nature chimique (chaines libres par rupture des liaisons imines et/ou microgel), un test de gonflement dans le THF-d₈ sur le co-réseau Net-50 a été conduit (21.2 mg dans 2 mL) et sa fraction soluble (22,6%) analysée par RMN ¹H (Figure II. 17 et Figure II. 18).

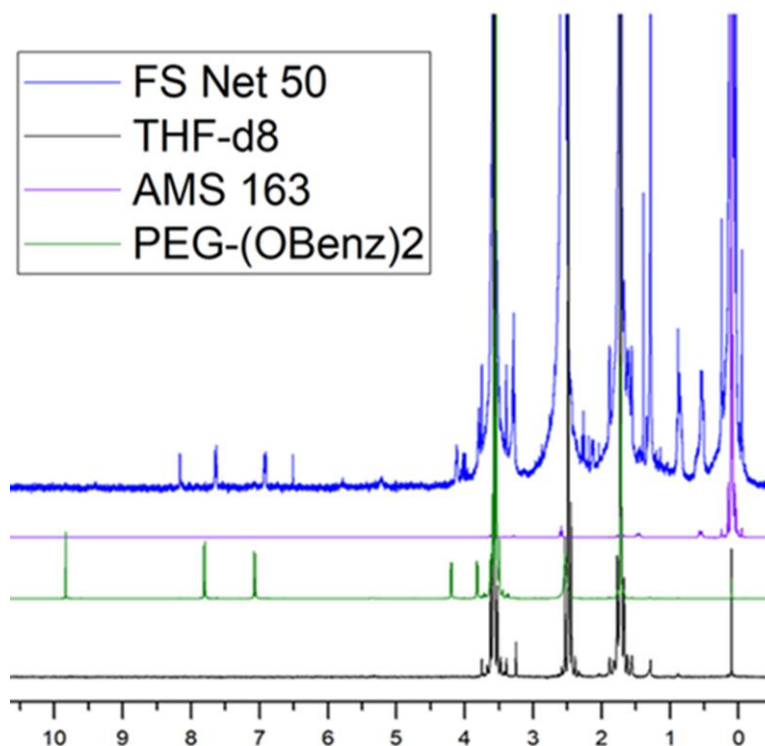


Figure II. 17 Spectre RMN ¹H de la fraction soluble dans le THF-d₈ du co-réseau Net-50 comparé aux spectres des pré-polymères AMS 163 et PEG(OBenz)₂

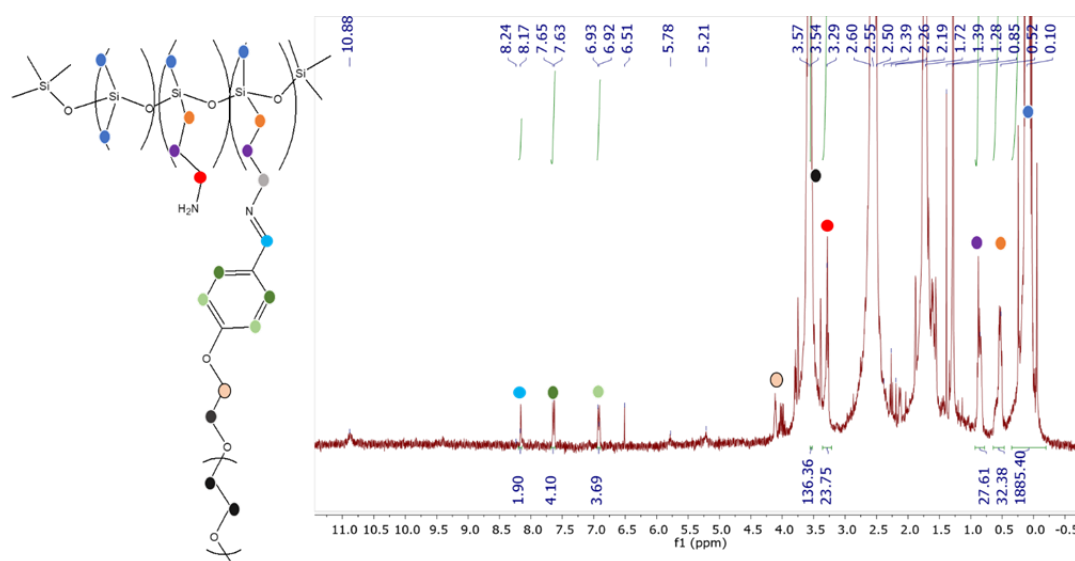


Figure II. 18 Spectre RMN ¹H de la fraction soluble avec attribution et intégrales des différents signaux

Dans la région 0-5 ppm, on retrouve les signaux caractéristiques des chaînes PDMS et PEG. Le signal du proton aldéhyde ($\delta = 9,8$ ppm) est absent tandis que celui du proton imine est bien présent à 8,24 ppm.

L'intégration des signaux caractéristiques des chaînes PDMS (0,52 ppm, ●) et PEG (3,54 ppm, ●) permet d'estimer le nombre Y de chaînes PEG par chaîne PDMS à environ 2, ce qui correspond à un taux de réticulation X de 10% (cf. Tableau II. 2).

$$Y = \frac{\frac{I_{\bullet}}{4 \cdot DP_n(PEG)}}{\frac{I_{\bullet}}{(6 \cdot 0.937 + 3 \cdot 0.063) \cdot DP_n(PDMS)}} = 2.0$$

L'intégration des signaux du proton imine (8,24 ppm, ●) et des protons méthylènes en α (3,29 ppm, ●) ou β (1,39 ppm, ●) de la fonction amine permettent de confirmer cette valeur, autour de 13,7%.

$$X = \frac{I_{\bullet}}{I_{\bullet} + \frac{I_{\bullet}}{2}} = 13.7\%$$

$$X = \frac{I_{\bullet}}{\frac{I_{\bullet}}{2}} = 13.7\%$$

La fraction soluble est donc un microgel de chaînes PDMS et PEG avec un taux de réticulation imines d'environ 10-14%.

iv. Tests de gonflement des co-réseaux en solvant sélectif

Dans l'étude précédente, nous avons mis en évidence que le taux de gonflement en solvant non sélectif dépend du taux de réticulation. Nous avons également montré qu'une partie du réseau peut former des microgels (fraction soluble) grâce à la dynamique d'échange des points de réticulation imine et ce d'autant plus que le réseau est faiblement réticulé (taux réel de réticulation plus faible).

Pour confirmer ces résultats, nous avons réalisé des tests de gonflement dans un autre solvant non sélectif (toluène) et dans des solvants sélectifs de l'un des deux blocs (heptane/PDMS et eau/PEG). Deux densités de réticulations ont été testées, Net-50 et Net-100, dont la fraction

soluble dans le THF (non sélectif) n'est pas trop élevée mais dont le taux de réticulation et le rapport PEG/PDMS sont suffisamment importants pour observer des différences.

On a reporté dans le Tableau II. 4 et sur la Figure II. 19 leur taux de gonflement et leur fraction soluble dans ces différents solvants.

Tableau II. 4 Résultats des tests de gonflement des co-réseaux PDMS-r-PEG Net-50 et Net-100 dans un solvant non sélectif (THF), des solvants sélectifs de PDMS (toluène, heptane) et du PEG (eau) (48h)

	THF		Toluène		Heptane		Eau	
	Net-50	Net-100	Net-50	Net-100	Net-50	Net-100	Net-50	Net-100
Fraction soluble(%)	26±4	9±1	41±4	18±1	34±1	7±0,5	17±3	13±1
Taux de gonflement (%)	2180±410	510±70	4190±890	1500±100	323±16	11±2	365±73	191±6

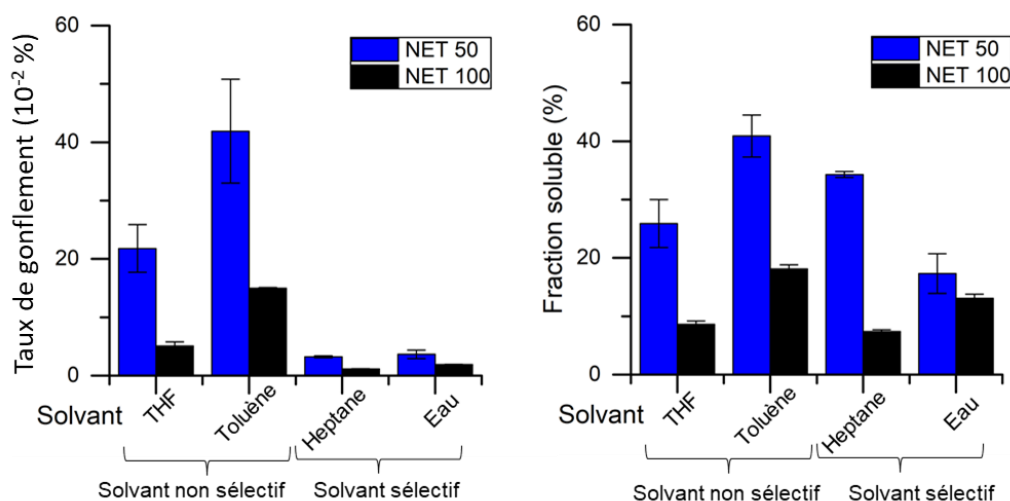


Figure II. 19 Taux de gonflement et fraction soluble des co-réseaux PDMS-r-PEG Net-50 et Net-100 dans différents solvants (THF, toluène, heptane, eau)

Comme observé précédemment dans le THF, quel que soit le solvant, le taux de gonflement et la fraction soluble sont d'autant plus faibles que le taux de réticulation est élevé.

Le taux de gonflement est toujours plus élevé dans un solvant non sélectif : les deux parties du co-réseau étant en bon solvant, les deux types de chaînes peuvent diffuser. Il est deux à trois fois plus élevé dans le toluène que dans le THF. Cette observation a déjà été faite au laboratoire sur des réseaux siloxanes à liens imines,³ et peut s'expliquer par une meilleure solvation des points de réticulation benzénimine. En effet, comme il a été montré pour des unités supramoléculaires,³¹ en masse ou en solvant non sélectif, ces unités aromatiques ont tendance à se regrouper en clusters par interactions π et à former ainsi des points de réticulation physiques. La solubilisation de ces agrégats donne plus de mobilité aux chaînes polymères et aboutit à un gonflement accru. La fraction soluble est également plus importante (environ double par rapport au THF), la dynamique des échanges étant accélérée par la mobilité des chaînes dans le milieu.

Dans l'heptane et l'eau, solvants sélectifs du PDMS et du PEG respectivement, la diffusion du solvant dans le matériau et celle des chaînes en bon solvant sont freinées par les domaines en mauvais solvant, « effondrés », qui jouent le rôle de points de réticulation physiques. Ainsi, dans les deux cas, les taux de gonflement sont faibles (4 à 7 fois moins que dans le THF). Les co-réseaux semblent cependant gonfler un peu mieux dans l'eau que dans l'heptane. Ceci est dû à la fraction volumique croissante de PEG, f_{PEG} , dans le co-réseau qui le rend plus hydrophile. Si l'on calcule le rapport R des taux de gonflement dans l'eau et de l'heptane (comparable au coefficient de partition eau/heptane pour les co-réseaux), on observe que celui-ci augmente quand on passe du Net-50 ($R = 1,14$; $f_{\text{PEG}} = 26\%$) au Net-100 ($R = 1,67$; $f_{\text{PEG}} = 41\%$).

En solvant sélectif, les fractions solubles sont du même ordre de grandeur voire inférieures à celles obtenues dans le THF. Le gonflement étant limité, on voit donc que la fraction soluble est issue essentiellement du réarrangement des chaînes en surface de l'échantillon. Nous n'avons pas pu analyser leur composition chimique mais il est probable qu'il s'agisse de microgels. Dans l'heptane, on s'attend à une faible fraction de PEG donc à un microgel faiblement réticulé. Dans l'eau, la forte fraction de PEG donnerait un microgel fortement réticulé mais il n'est pas exclu que les points de réticulation imines soient hydrolysés.

c. Propriétés des co-réseaux PDMS-*r*-PEG

Les propriétés thermomécaniques et vitrimères des co-réseaux sont présentées et discutées en regard du taux de réticulation dans le chapitre III. Leur organisation mésoscopique est également étudiée par AFM et SAXS.

4. Copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG

Les architectures amphiphiles en peigne ou en brosse et leur auto-organisation en solvant sélectif sous forme de nanoparticules sont particulièrement intéressantes pour un grand nombre d'applications telles que la délivrance contrôlée de médicaments/principes actifs,³² l'imagerie et la théranostique (diagnostique thérapeutique),³³ l'énergie,³⁴...

Nous proposons ici une synthèse de copolymères en peigne amphiphiles PDMS-*g*-PEG composés de chaînes latérales PEG hydrophiles greffées par un lien covalent réversible imine sur une chaîne centrale PDMS hydrophobe. La liaison imine est caractérisée et quantifiée par RMN ¹H et infrarouge.

a. Protocole de synthèse des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG Graft-X

La synthèse des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG suit la même stratégie que celle des réseaux PDMS-*r*-PEG Net-X. Les PEG monofonctionnalisés benzaldéhyde, PEG-OBenz, sont condensés sur l'AMS 163, PDMS à fonctions amines pendantes (Schéma II. 6). Différents taux de greffage X ont été réalisés.

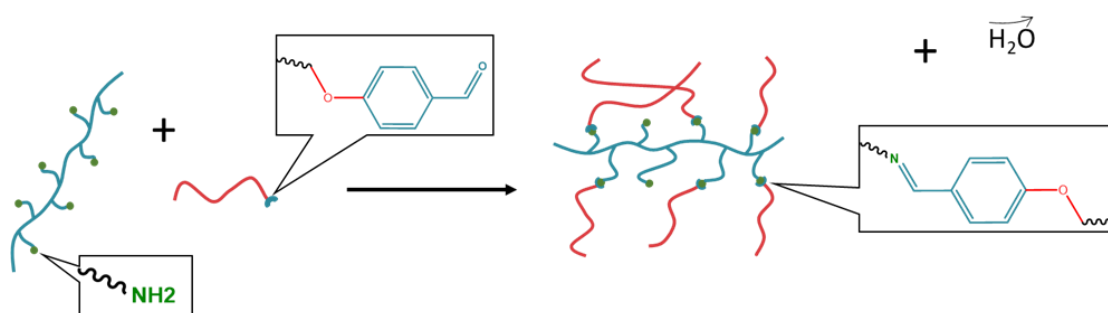


Schéma II. 6 Formation des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG Graft-X par condensation du PEG benzaldéhyde, PEG-OBenz, sur le PDMS à fonctions amines pendantes, AMS 163

Typiquement, les pré-polymères AMS 163 et PEG-OBenz sont dissous dans du THF (~4ml pour 1g de pré-polymère) et un agent desséchant est ajouté dans la solution ($MgSO_4$, de l'ordre de 200mg). Le milieu est agité pendant 12 heures à température ambiante puis centrifugé pour éliminer $MgSO_4$. Les copolymères PDMS-g-PEG sont ensuite séchés sous vide pendant au moins 4 heures à 50 °C pour éliminer le THF et l'eau libérée lors de la réaction de condensation et sont conservés dans cet état (Figure II. 20).

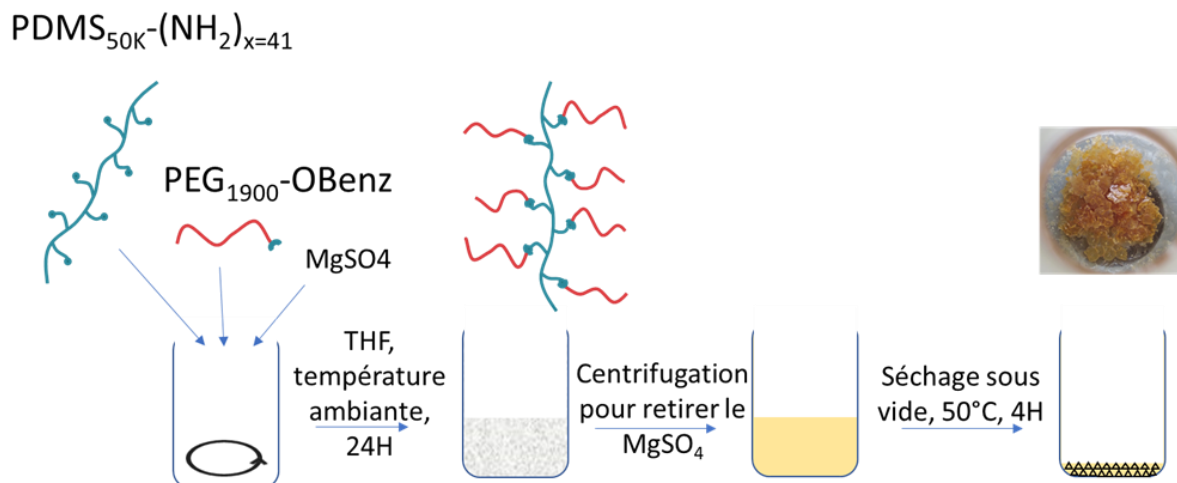


Figure II. 20 Protocole de synthèse des copolymères en peigne PDMS-g-PEG

Les caractéristiques des copolymères en peigne étudiés sont rassemblées dans le Tableau II. 5. Ils sont désignés par **PDMS-g-PEG Graft-X**, où X est le pourcentage de fonctions amines converties en fonctions imines sur le squelette PDMS, i.e le taux de greffage (Graft : abréviation de « grafted »).

Tableau II. 5 Données caractéristiques des copolymères en peigne PDMS-g-PEG en fonction du taux de réticulation X

PDMS-g-PEG	Nombre de liens imines par chaîne PDMS (X en % par rapport au nombre total de fonctions amines)	Y Nombre de chaînes PEG / chaîne PDMS	Fraction massique de PEG	Fraction volumique de PEG
Graft-10	4,1 (10%)	4,1	14,1%	11,9%
Graft-25	10,2 (25%)	10,2	29,1%	25,2%
Graft-50	20,5 (50%)	20,5	45,1%	40,2%
Graft-75	30,7 (75%)	30,7	55,2%	50,2%
Graft-100	41,0 (100%)	41,0	62,2%	57,3%

b. Caractérisation des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG Graft-X

Le taux de greffage X (ie. taux de conversion des fonctions amines en liens imines) est déterminé par RMN ^1H (Figure II. 21).

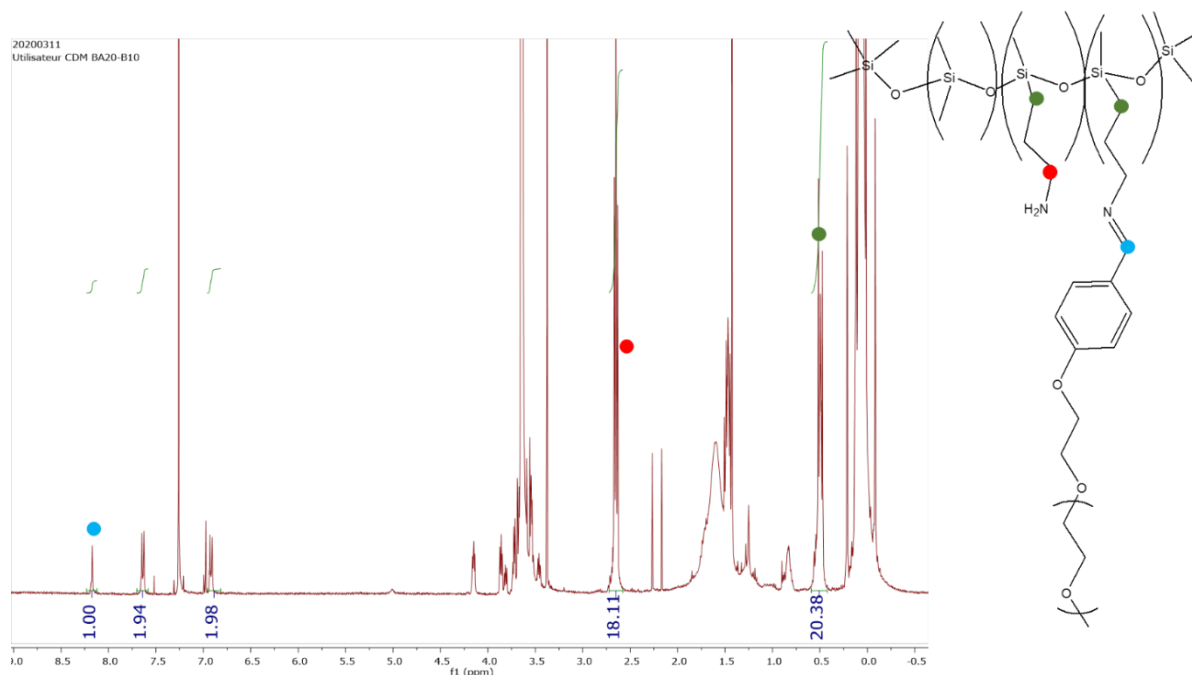


Figure II. 21 Spectre RMN ^1H d'un copolymère en peigne PDMS-*g*-PEG. Les signaux utilisés pour la détermination du taux de greffage sont répertés

Pour cela, on utilise le rapport des intégrations du proton imine (●, $\delta = 8,20$ ppm) et des protons du méthylène en α (●, $\delta = 2,70$ ppm) ou en γ (●, $\delta = 0,5$ ppm) des fonctions amines pendantes sur la chaîne PDMS :

$$\% \text{greffage} = \frac{I_{\text{●}}}{I_{\text{●}} + I_{\text{●}}/2} \quad \text{ou} \quad \frac{I_{\text{●}}}{I_{\text{●}}/2}$$

La superposition des spectres RMN ^1H des copolymères Graft-X montre que le signal du méthylène en α des fonctions amines (●, $\delta = 2,70$ ppm) diminue avec l'augmentation du taux de greffage et disparaît pour un taux de 100% (Figure II. 22). On note cependant la présence d'un faible signal du proton aldéhyde (●, $\delta = 9,50$ ppm) pour les hauts taux de greffage. Les taux de greffage ainsi déterminés sont rassemblés dans le Tableau II. 6.

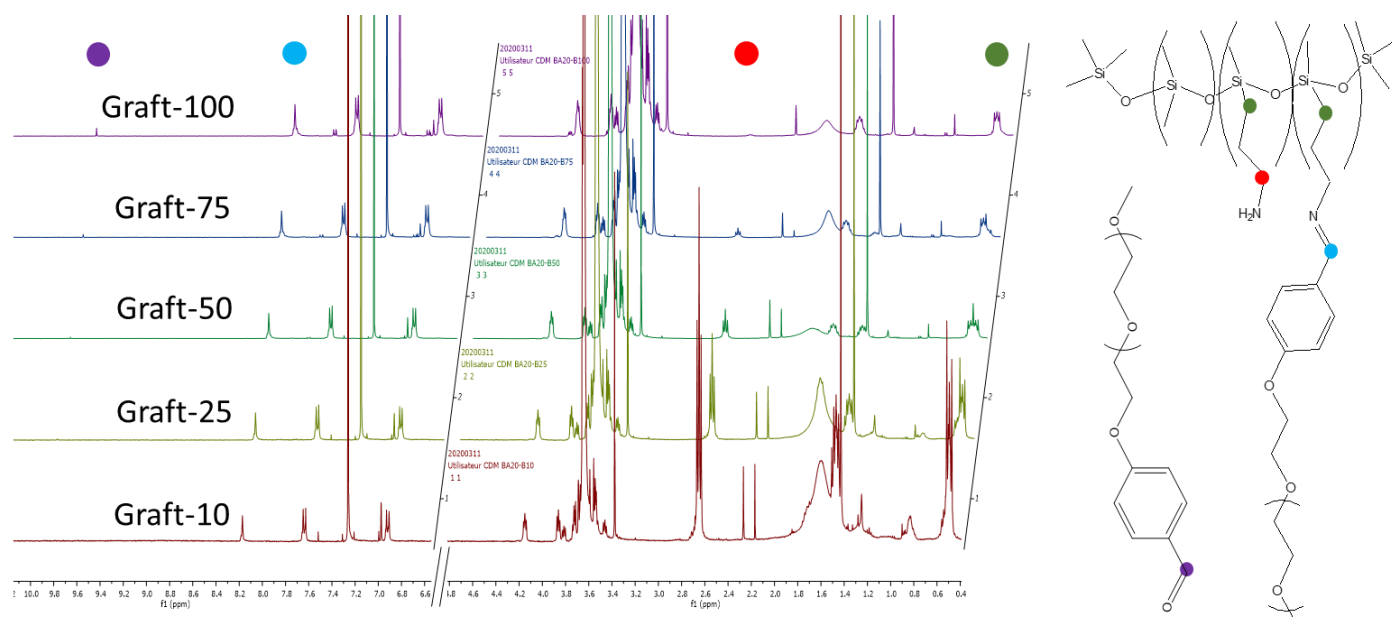


Figure II. 22 Superposition des spectres RMN ^1H des copolymères en peigne PDMS-g-PEG

Tableau II. 6 Taux de réticulation X des copolymères en peigne PDMS-g-PEG déterminés par RMN ^1H

PDMS-g-PEG	Taux de greffage théorique X	Taux de greffage expérimental $\frac{I_{\text{blue}}}{I_{\text{blue}} + I_{\text{red}}} / 2$	Taux de greffage expérimental $\frac{I_{\text{blue}}}{I_{\text{green}}} / 2$	% benzaldéhyde libre
Graft-10	10%	9,9	9,8	0
Graft-25	25%	25,6	24,0	1
Graft-50	50%	49,9	47,8	1
Graft-75	75%	75,2	72,2	2,9
Graft-100	100%	97,6	97,1	3,8

L'analyse infrarouge des brosses confirme la formation des liens imines (Figure II. 23). On observe l'apparition de la bande de valence de l'imine 1645 cm^{-1} et l'absence de celle du carbonyle benzaldéhyde à 1686 cm^{-1} . L'évolution de l'intensité de la bande imine à 1645 cm^{-1}

suit une évolution croissante avec le taux de greffage (Figure II. 23, normalisation du spectre par rapport à la bande d'élongation du Si-O du PDMS à 1257 cm^{-1}). On notera que les bandes d'élongation C=C du cycle aromatique suivent la même variation.

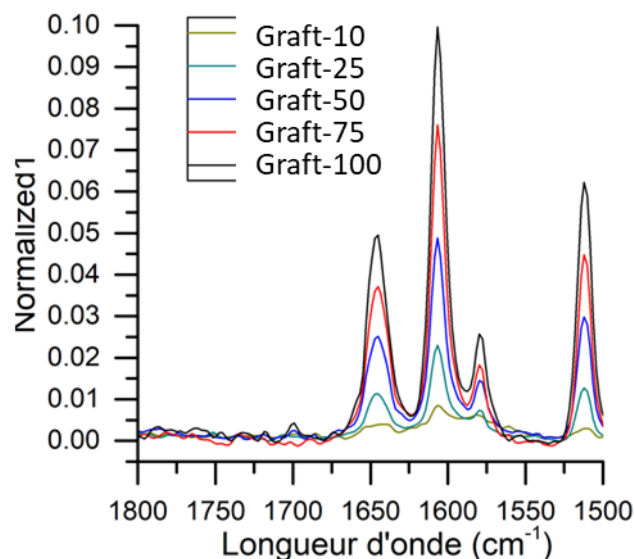


Figure II. 23 Evolution de l'intensité de la bande de valence imine à 1645 cm^{-1} en fonction du taux de réticulation

Le copolymère Graft-75 a été analysé par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC, Figure II. 24). La calibration PS ne permet pas de mesurer sa masse molaire, cependant son volume de rétention est beaucoup plus faible que celui des pré-polymères PEG-OBenz et AMS 163, ce qui confirme la formation d'un co-polymère de plus grande masse molaire.

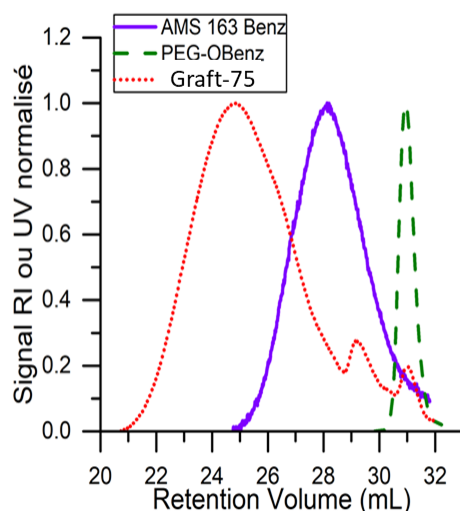


Figure II. 24 Chromatogramme SEC des pré-polymères, PEG-OBenz et AMS 163, et du copolymère en peigne Graft-75

c. Auto-assemblage et stimulabilité des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG

Dans le chapitre IV, nous étudierons l'auto-assemblage des copolymères PDMS-*g*-PEG dans l'eau, solvant sélectif des blocs PEG, en fonction du taux de greffage de chaînes PEG. La stabilité et la stimulabilité des suspensions colloïdales seront également présentées.

Conclusion

Nous avons montré que la stratégie *grafting to* par formation de liens imines était une voie efficace pour former des co-réseaux et des co-polymères en peigne amphiphiles. Par ailleurs, l'emploi de pré-polymères commerciaux, en l'état ou modifiables simplement, permet d'envisager d'élargir cette stratégie à d'autres types de blocs pour former des systèmes ayant des propriétés différentes comme hydrophobes/hydrophobes et/ou mou/dur (par exemple PDMS-PE).

La fonctionnalisation par le benzaldéhyde en deux étapes des PEG-OH mono et difonctionnels est efficace.

La combinaison de l'AMS 163 et de PEG-(OBenz)₂ en solution dans un solvant non sélectif (THF) a permis d'obtenir en une étape des co-réseaux amphiphiles PDMS-*r*-PEG. Les points de réticulation imine ont été mis en évidence et quantifier (relativement) par FTIR. Le caractère réticulé de ces matériaux a également été confirmé par des tests de gonflement en solvant sélectif et non sélectif. Leurs propriétés (thermiques, mécaniques et vitrimères) ainsi que leurs capacités à être remis en forme et recyclés seront présentées dans le chapitre III. On montrera également que ces matériaux présentent une séparation de phase. Nous montrerons que le taux de réticulation est le paramètre-clé de ces systèmes.

La synthèse des copolymères en peigne amphiphiles PDMS-*g*-PEG a été réalisée en une étape à partir de l'AMS 163 et du PEG-OBenz. La formation des liens imines et la détermination du taux de greffage ont été confirmées par spectroscopie FTIR et RMN ¹H. Leur comportement en solution aqueuse sera présenté dans le chapitre IV. On montrera ainsi qu'ils forment des dispersions colloïdes stables sur plusieurs mois et qui peuvent être déclenchées par ajout d'acide ou d'une molécule compétitrice. Leur aptitude à stabiliser une émulsion E/H sera également présentée.

Annexe A : Synthèses en deux étapes et caractérisations

Le PEG-(OH)₂ (M_n=1500 g.mol⁻¹), le chlorure de Tosyle(98 %), NaOH (...%), K₂CO₃ (... %), le sulfate de magnésium (MgSO₄) ont été acheté chez Alfa Aesar. Le 4-Hydroxybenzaldehyde (...%) a été acheté chez TCI. Le tetrahydrofuran (THF), le diméthylformamide (DMF), le dichloromethane et le diethyl ether ont été achetés chez Carlos Erba et le CDCl₃ chez Eurisotop. Les réactifs ont été utilisés sans purifications ultérieures.

Etape 1 : Tosylation

Tableau II. 7 Tableau d'engagements des réactifs pour l'étape 1 pour le PEG monofonctionnel

Réactif	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)	V(ml)	Neq
PEG-OH	1900	10.5263158	20		1
TsCl	190.65	29.4736842	5.61915789		2.8
NaOH	40	40	1.6		3.8
CH ₂ Cl ₂	84.9			300	

Les équivalents sont donnés par rapport aux fonctions à convertir dans le milieu et non par rapport à la quantité de chaînes polymères.

PEG-(OTs) : R=91%, M_n=2050 g/mol, TsCl résiduel < 1%, % fonctionnalisation : 100%

RMN-¹H (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.78 (d, 2H, Ar), 7.34 (d, 2H, Ar), 4.14 (t, 2H, CH₂-O-S), 3.61 (m, 136H, CH₂-CH₂-O), 3.37 (s, 3H, CH₃-O), 2.44 (s, 3H, Ar-CH₃)

Tableau II. 8 Tableau d'engagements des réactifs pour l'étape 1 pour le PEG difonctionnel

Réactif	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)	V(ml)	Neq
PEG-(OH) ₂	1500	26.6666667	20		1
TsCl	190.65	74.6666667	14.2352		2.8
NaOH	40	101.3333333	4.05333333		3.8
CH ₂ Cl ₂	84.9			300	

Les équivalents sont donnés par rapport aux fonctions à convertir dans le milieu et non par rapport à la quantité de chaînes polymères.

PEG-(OTs)₂ : R=83%, M_n=1800 g/mol, TsCl résiduel < 1%, % fonctionnalisation : 100%

RMN- ^1H (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.78 (d, 4H, Ar), 7.33 (d, 4H, Ar), 4.14 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-O-S}$), 3.63 (m, 136H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 2.43 (s, 6H, Ar-CH_3)

RMN- ^{13}C (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 144.65 (Ar), 132.87 (Ar), 129.69 (Ar), 127.85 (Ar), 70.60 ($(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$), 69.11-68.54 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 21.51 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$)

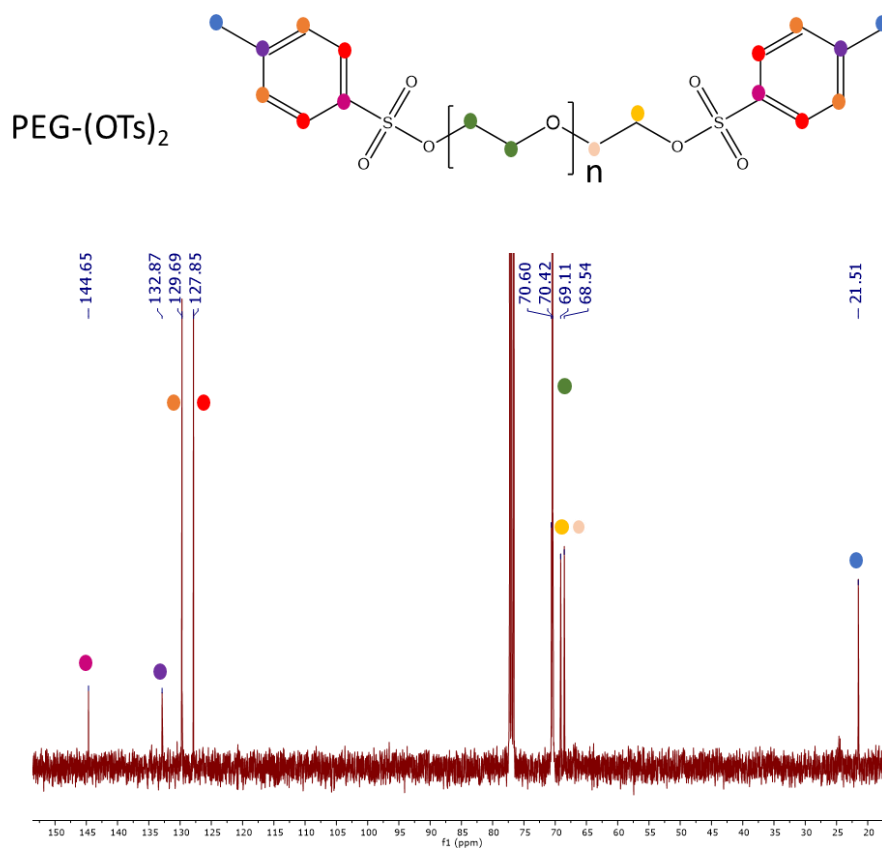


Figure II. 25 Spectre RMN- ^{13}C du PEG-(OTs) $_2$

Etape 2 : substitution nucléophile par le 4-hydroxybenzaldéhyde

Tableau II. 9 Tableau d'engagements des réactifs pour l'étape 2 pour le PEG monofonctionnel

Réactif	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)	V(ml)	Neq
PEG-OTs	2054.2	4.86807516	10		1
4 hydroxybenzaldehyde	122.12	10.2229578	1.24842761		2.1
K ₂ CO ₃	138.2	24.3403758	3.36383994		5
N-N-dimethylformamide	73			200	

Les équivalents sont donnés par rapport aux fonctions à convertir dans le milieu et non par rapport à la quantité de chaînes polymères.

PEG-(OBenz) : R=63%, Mn=2000g/mol, %fonctionalisation=98%

RMN-¹H (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 9.86 (s, 1H, C_{aldéhyde}), 7.82 (d, 2H, Ar), 7.01 (d, 2H, Ar), 4.21 (t, 2H, CH₂-O-Ar), 3.88 (t, 2H, CH₂-O), 3.62(m, 172H, (CH₂-CH₂-O)_n), 3.36 (s, 3H, CH₃-O)

Tableau II. 10 Tableau d'engagements des réactifs pour l'étape 2 pour le PEG difonctionnel

Réactif	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)	V(ml)	Neq
PEG-(OTs) ₂	1808.4	5.52975006	5		1
4 hydroxybenzaldehyde	122.12	11.6124751	1.41811546		2.1
K ₂ CO ₃	138.2	27.6487503	3.82105729		5
N-N-dimethylformamide	73			100	

Les équivalents sont donnés par rapport aux fonctions à convertir dans le milieu et non par rapport à la quantité de chaînes polymères.

PEG-(OBenz)₂ : R=74%, Mn=1700g/mol, %fonctionalisation=97.5%

RMN-¹H (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 9.85 (s, 2H, C_{aldéhyde}), 7.81 (d, 4H, Ar), 7.00 (d, 4H, Ar), 4.20 (t, 4H, CH₂-O-Ar), 3.86 (t, 4H, CH₂-O), 3.61(m, 136H, (CH₂-CH₂-O)_n)

RMN-¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 191.01 (C_{aldéhyde}), 164.05 (Ar-O), 132.15 (Ar), 130.23(Ar), 115.09(Ar), 71.10 ((CH₂-CH₂-O)_n), 69.66(CH₂-CH₂-O), 67.97(CH₂-CH₂-O)

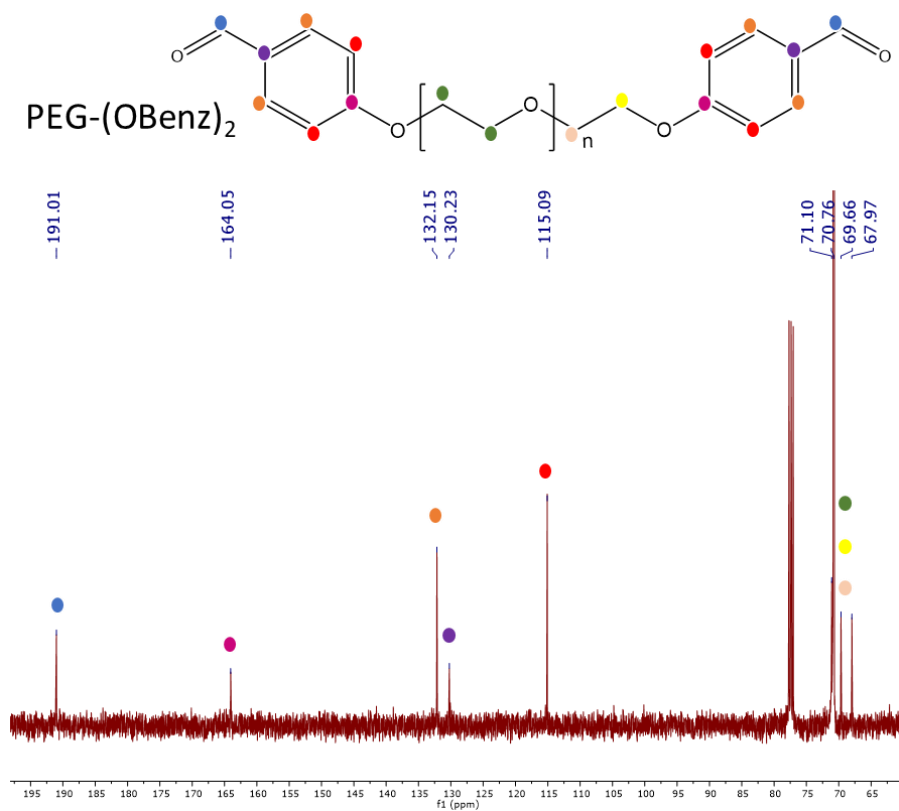


Figure II. 26 Spectre RMN-¹³C du PEG-(OBenz)₂

Les spectres de RMN du carbone sont seulement réalisés sur le PEG difonctionnel car les signaux se confondent avec la ligne de base dans le cas du PEG monofonctionnel.

Annexe B : Fonctionnalisation en une étape : Formation par réaction d'estérification

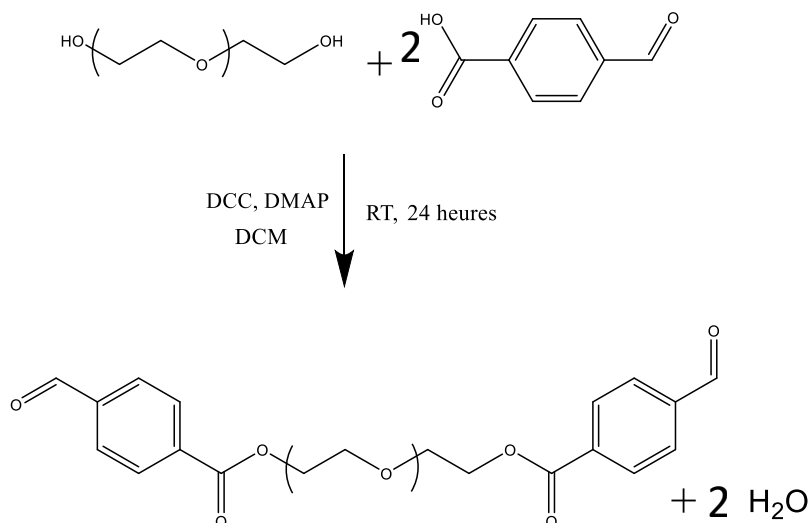


Schéma II. 7 Fonctionnalisation des extrémités d'une chaîne PEG en une étape (liens esters)

Cette réaction se fait de manière aisée avec un taux de fonctionnalisation final qui est bon (proche de 100% selon la RMN obtenue). La purification du polymère se fait par lavage et précipitation afin d'éliminer les réactifs initiaux, car ceux-ci ont été introduits en excès par rapport à la quantité de fonctions alcools présent sur le PEG.

Tableau II. 11 Tableau d'engagement des réactifs pour la réaction d'estérification

Réactif	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)	V(ml)	Neq
PEG-(OH) ₂	1000	5	2.5		1
4-formyl benzoic acid	150.13	10.75	1.6138975		2.15
DMAP 4-(dimethylamino)pyridine	122.17	0.79	0.0965143		0.158
DCC (dicyclohexylcarbodiimide)	206.33	10.75	2.2180475		2.15
DCM				50	

Dans une expérience typique, le PEG-(OH)₂, le 4-carboxybenzaldéhyde et le DMAP sont introduits dans un ballon de 100mL qui contient 35mL de dichlorométhane. Une solution de DDC est ensuite ajoutée au milieu réactionnel au goutte à goutte. Après ajout, le milieu est laissé sous agitation pendant 24h à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite filtré afin d'éliminer les produits secondaires issus de la réaction avec le DCC. Le milieu réactionnel est ensuite lavé avec une solution de HCl à 1M afin de protoner le DMAP et de permettre son élimination par lavage par phase aqueuse. Le milieu réactionnel est ensuite lavé

avec de la saumure. Le polymère est ensuite précipité deux fois dans de l'éther diéthylique froid, filtré puis séché sous vide pendant 3 à 4 heures.

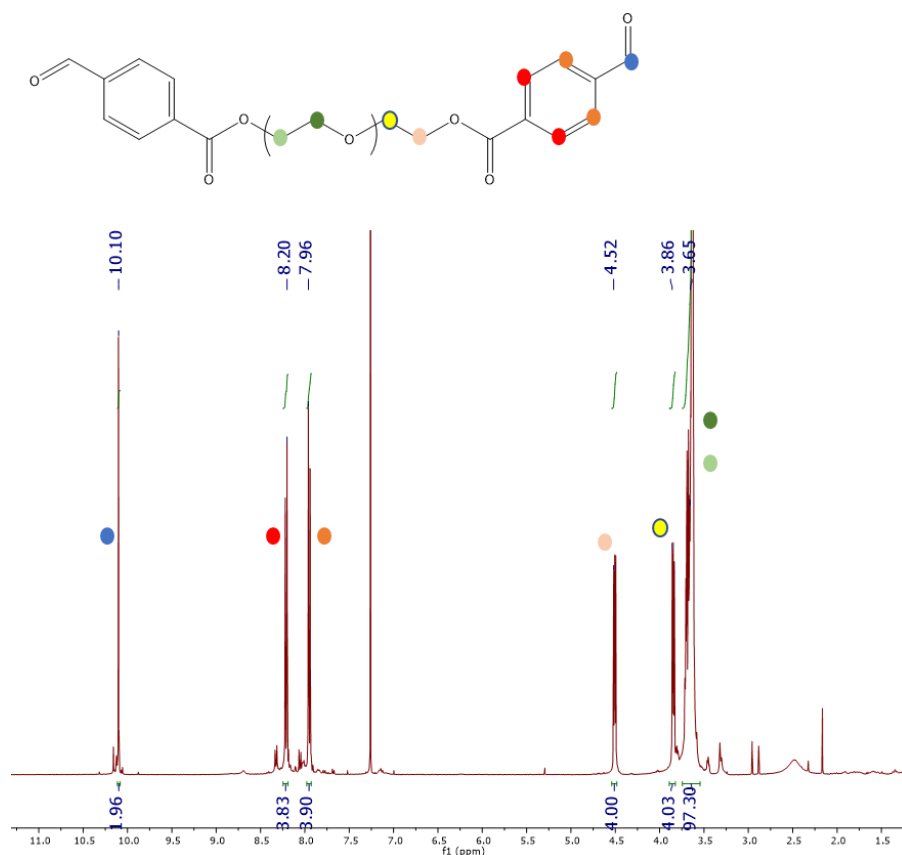


Figure II. 27 Spectre RMN-¹H du PEG-(OCOBenz)

RMN-¹H (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 10.10 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.52 (t, 4H), 3.86 (t, 4H), 3.65 (m, 97H)

Après deux précipitations successives le taux d'impuretés a très fortement diminué passant de 15.4% à 4.4% en termes de moles de fonctions benzaldéhydes présentes dans le milieu.

Cette voie n'est pas retenue car le lien ester peut s'hydrolyser en présence d'eau et peut également réagir avec des amines libres dans le milieu et conduire à une substitution nucléophile et la formation d'une fonction amide. Cette réaction n'est pas souhaitée dans notre cas, car cela aboutit à la formation d'un lien permanent entre les différents blocs et donc à la perte de la nature dynamique de la liaison. De plus l'hydrolyse de la liaison entraîne à la formation d'un acide carboxylique dans le milieu, changeant par conséquent le pH en phase aqueuse et conduisant à une acidification du milieu, ce qui déplace l'équilibre de formation de la liaison imine dans le sens de sa destruction.

Annexe C : Matériels et Méthodes

Matériels

L'AMS 163 ((6-7% aminopropylmethylsiloxane)-dimethylsiloxane copolymer, $M_n=50\,000$ g.mol⁻¹) a été acheté chez Gelest®. Les polyéthylène glycol (monfonctionnel alcool, 1900 g.mol⁻¹, et difonctionnel alcool, 1500 g.mol⁻¹) ont été commandés chez Alfa Aesar. Le sulfate de magnésium (MgSO₄) a été acheté chez Alfa Aesar. Le tétrahydrofuran (THF), l'heptane et le toluène ont été achetés chez Carlos Erba et le CDCl₃ chez Eurisotop. Les réactifs ont été utilisés sans purifications ultérieures.

a. Tableau d'engagements des co-réseaux PDMS-*r*-PEG

Réactifs	M(g/mol)	n(mmol)	m(g)/V(mL)	eq
AMS 163	50000	0.026	1.3	1
PEG-benzaldehyde	1708	Net 10		
		$5,32 \cdot 10^{-2}$	$9,10 \cdot 10^{-2}$	2,05
		Net 25		
		$1,33 \cdot 10^{-1}$	$2,27 \cdot 10^{-1}$	5,12
		Net 50		
		$2,66 \cdot 10^{-1}$	$4,55 \cdot 10^{-1}$	10,2
		Net 75		
		$3,99 \cdot 10^{-1}$	$6,82 \cdot 10^{-1}$	15,4
		Net 100		
		$5,32 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^{-1}$	20,5
THF	72.11	\	2ml	\

Réactifs	M(g/mol)	n(mmol)	m(g)/V(mL)	eq
AMS 163	50000	0,026	1,3	1
			Net 50 FI	
PEG-benzaldehyde	1708	$2,66 \cdot 10^{-1}$	$4,55 \cdot 10^{-1}$	10,2
Benzaldéhyde	106	$5,33 \cdot 10^{-1}$	$5,65 \cdot 10^{-2}$	20,5
THF	72.11	\	2ml	\

b. Tableau d'engagements des copolymères en peigne PDMS-graft-PEG

Réactifs	M(g/mol)	n(mmol)	m(g)/V(mL)	eq
AMS 163	50000	0,026	1,3	1
PEG-benzaldehyde	2004	Graft 10		
		$1,07 \cdot 10^{-1}$	$2,13 \cdot 10^{-1}$	4,1
		Graft 25		
		$2,66 \cdot 10^{-1}$	$5,33 \cdot 10^{-1}$	10,2
		Graft 50		
		$5,32 \cdot 10^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	20,5
		Graft 75		
		$7,99 \cdot 10^{-1}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	30,7
		Graft 100		
		1,06	2,13	41,0
THF	72,11	\	2ml	\
MgSO ₄	120,37	\	≈0,4 g	≈370

Méthode de Caractérisation

a. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier en mode réflexion totale

Les expériences de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale ont été conduites sur un spectromètre Brucker Tensor 37 sur des échantillons solides et enregistrées en mode réflexion totale atténuée.

b. RMN

Les spectres RMN-¹H ont été acquis sur un spectromètre Brucker AVANCE 400 à 400 MHz à 297 K et référencés grâce au pic résiduel du solvant deutéré.

c. Tests de gonflement

Les échantillons (masse initiale m_i , ~200 mg) ont été immergés dans le solvant (THF ou autre) (typiquement 100 mL) à température ambiante et pesés et après 48 heures ($m_{\text{gonflé}}$). L'échantillon est ensuite séché et pesée (m_{sec}).

On peut alors calculer la fraction soluble et le taux de gonflement :

$$\text{fraction soluble (\%)} = \frac{m_i - m_{\text{sec}}}{m_i} * 100$$

$$\text{ratio de gonflement (\%)} = \frac{m_{\text{gonflé}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sec}}} * 100$$

Pour chaque réseau, deux ou trois échantillons différents ont été mis à gonfler dans les mêmes conditions. Une valeur d'incertitude a ainsi pu être calculée.

La valeur de l'incertitude a été déterminée par la formule suivante $U_A = k \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ avec σ_{n-1} l'écart type standard, k le coefficient de student, et n le nombre de mesures.

d. SEC

Les expériences de SEC ont été réalisées sur un appareil Viscotek GPCmax/VE2001 de la marque Malvern. Les masses moléculaires ont été déterminées en se basant sur une calibration conventionnelle d'étalons polystyrène monodisperses.

e. DSC

Les valeurs de température de transition vitreuse, de fusion et d'enthalpie de fusion des matériaux ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC, *differential scanning calorimetry*). Les cycles de températures ont été réalisés entre -145 °C et 125 °C avec une rampe de température de 10 °C/min grâce à un instrument TA Q1000 équipé avec un refroidissement à l'azote liquide et calibré grâce à l'utilisation de saphirs et de l'indium métallique hautement pur. Tous les échantillons ont été analysés dans des capsules scellées hermétiquement (5-10 mg/sample) .Les valeurs reportées proviennent du second cycle de chauffage.

f. TGA

Les analyses thermogravimétriques ont été conduites sur un appareil TG 209 F1 Libra de la marque Netzsch sous un flux d'azote. Les échantillons sont chauffés de 25 à 600 °C avec une rampe de 10 °C/min.

Références

- (1) Feldman, D. *The Theory of Polymer Dynamics*, by M. Doi and S. F. Edwards, the Clarendon Press, Oxford University Press, New York, 1986, 391 Pp. Price: \$78.50. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1989**, 27 (7), 239–240. <https://doi.org/10.1002/pol.1989.140270706>.
- (2) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. Chain Dimensions and Entanglement Spacings. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, NY, 2007; pp 447–454. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_25.
- (3) Angot, F. *Élastomères siloxanes à liens dynamiques*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, 2016.
- (4) Boyle, B. M.; Heinz, O.; Miyake, G. M.; Ding, Y. Impact of the Pendant Group on the Chain Conformation and Bulk Properties of Norbornene Imide-Based Polymers. *Macromolecules* **2019**, 52 (9), 3426–3434. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00020>.
- (5) Mark, J. E. *Polymer Data Handbook*; Oxford University Press: USA, 1999.
- (6) Grubb, W. T.; Osthoff, R. C. Kinetics of the Polymerization of a Cyclic Dimethylsiloxane1. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (6), 1405–1411. <https://doi.org/10.1021/ja01611a003>.
- (7) Wright, P. V.; Semlyen, J. A. Equilibrium Ring Concentrations and the Statistical Conformations of Polymer Chains: Part 3. Substituent Effects in Polysiloxane Systems. *Polymer* **1970**, 11 (9), 462–471. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(70\)90051-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(70)90051-0).
- (8) Madeleine-Perdrillat, C.; Delor-Jestin, F.; de Sainte Claire, P. The Polysiloxane Cyclization Equilibrium Constant: A Theoretical Focus on Small and Intermediate Size Rings. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118 (1), 330–336. <https://doi.org/10.1021/jp4088157>.
- (9) Li, H.; Liu, S.; Zhao, J.; Li, D.; Yuan, Y. Thermal Degradation Behaviors of Polydimethylsiloxane-Graft-Poly(Methyl Methacrylate). *Thermochimica Acta* **2013**, 573, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.09.014>.
- (10) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer* **2001**, 42 (6), 2395–2402. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00652-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00652-2).
- (11) Hutanu, D. Recent Applications of Polyethylene Glycols (PEGs) and PEG Derivatives. *Mod Chem Appl* **2014**, 02 (02). <https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000132>.
- (12) Le Neindre, B.; Cancouët, P. Liste des polymères synthétiques utilisés en cosmétique. *Techniques de l'ingénieur* **2011**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-j2191>.
- (13) Yang, H.; Tang, J.; Shang, C.; Miao, R.; Zhang, S.; Liu, K.; Fang, Y. Calix[4]Arene-Based Dynamic Covalent Gels: Marriage of Robustness, Responsiveness, and Self-Healing. *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, 39 (4), 1700679. <https://doi.org/10.1002/marc.201700679>.

- (14) Wei, Q.; Xu, W.; Zhang, Q.; Zhang, S.; Cheng, L.; Wang, Q. Dynamic Hydrogels Produced via Monoamine Oxidase B-Catalyzed Deamination and Aldimine Crosslinking for 3D Printing. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5* (26), 5092–5095. <https://doi.org/10.1039/C7TB01108C>.
- (15) Legrand, A.; Soulié-Ziakovic, C. Silica–Epoxy Vitrimer Nanocomposites. *Macromolecules* **2016**, *49* (16), 5893–5902. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00826>.
- (16) Balamurugan, A.; Reddy, M. L. P.; Jayakannan, M. π -Conjugated Polymer–Eu³⁺ Complexes: Versatile Luminescent Molecular Probes for Temperature Sensing. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (6), 2256–2266. <https://doi.org/10.1039/C2TA00472K>.
- (17) Chow, C.-F.; Fujii, S.; Lehn, J.-M. Crystallization-Driven Constitutional Changes of Dynamic Polymers in Response to Neat/Solution Conditions. *Chem. Commun.* **2007**, *0* (42), 4363–4365. <https://doi.org/10.1039/B713413D>.
- (18) Biron, M. Élastomères thermoplastiques (TPE). **2000**, 39.
- (19) Patrickios, C. S. *Amphiphilic Polymer Co-Networks: Synthesis, Properties, Modelling and Applications*; Royal Society of Chemistry, 2020.
- (20) Belowich, M. E.; Stoddart, J. F. Dynamic Imine Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (6), 2003–2024. <https://doi.org/10.1039/C2CS15305J>.
- (21) Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation ¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (11), 3083–3090. <https://doi.org/10.1021/ja01856a061>.
- (22) Stockmayer, W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking. *The Journal of Chemical Physics* **1944**, *12* (4), 125–131. <https://doi.org/10.1063/1.1723922>.
- (23) Alonso, J. M.; Andrade del Olmo, J.; Perez Gonzalez, R.; Saez-Martinez, V. Injectable Hydrogels: From Laboratory to Industrialization. *Polymers* **2021**, *13* (4), 650. <https://doi.org/10.3390/polym13040650>.
- (24) Niehoff, A.; Manton, A.; McAloney, R.; Huber, A.; Falkenhagen, J.; Goh, C. M.; Thünemann, A. F.; Winnik, M. A.; Menzel, H. Elucidation of the Structure of Poly(γ -Benzyl-L-Glutamate) Nanofibers and Gel Networks in a Helicogenic Solvent. *Colloid Polym Sci* **2013**, *291* (6), 1353–1363. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2866-9>.
- (25) Hajj, R.; Duval, A.; Dhers, S.; Avérous, L. Network Design to Control Polyimine Vitrimer Properties: Physical Versus Chemical Approach. *Macromolecules* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00453>.
- (26) Altarawneh, S. S.; Max, J. B.; Schacher, F. H.; Ababneh, T. S. Synthesis, Characterization, Thermodynamics and Thermal Degradation Kinetics of Imine-Linked Polymers. *J Polym Res* **2020**, *27* (11), 349. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02317-9>.
- (27) Liu, Y.; Tang, Z.; Chen, J.; Xiong, J.; Wang, D.; Wang, S.; Wu, S.; Guo, B. Tuning the Mechanical and Dynamic Properties of Imine Bond Crosslinked Elastomeric Vitrimers

- by Manipulating the Crosslinking Degree. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (7), 1348–1355. <https://doi.org/10.1039/C9PY01826C>.
- (28) Breuillac, A.; Kassalias, A.; Nicolaÿ, R. Polybutadiene Vitrimers Based on Dioxaborolane Chemistry and Dual Networks with Static and Dynamic Cross-Links. *Macromolecules* **2019**, *52* (18), 7102–7113. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01288>.
- (29) Guan, Y.; Ding, X.; Zhang, W.; Wan, G.; Peng, Y. Polytetrahydrofuran Amphiphilic Networks, 5. Synthesis and Swelling Behavior of Thermosensitive Poly(N-Isopropylacrylamide)-l-Polytetrahydrofuran Networks. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203* (5–6), 900–908. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20020401\)203:5/6<900::AID-MACP900>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20020401)203:5/6<900::AID-MACP900>3.0.CO;2-E).
- (30) Ishibashi, J. S. A.; Pierce, I. C.; Chang, A. B.; Zografos, A.; El-Zaatari, B. M.; Fang, Y.; Weigand, S. J.; Bates, F. S.; Kalow, J. A. Mechanical and Structural Consequences of Associative Dynamic Cross-Linking in Acrylic Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2021**, *54* (9), 3972–3986. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02744>.
- (31) Lacombe, J.; Soulié-Ziakovic, C. Lamellar Mesoscopic Organization of Supramolecular Polymers: A Necessary Pre-Ordering Secondary Structure. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (38), 5954–5961. <https://doi.org/10.1039/C7PY01219E>.
- (32) Pinto Reis, C.; Neufeld, R. J.; Ribeiro, A. J.; Veiga, F. Nanoencapsulation I. Methods for Preparation of Drug-Loaded Polymeric Nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2006**, *2* (1), 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2005.12.003>.
- (33) Elsabahy, M.; Heo, G. S.; Lim, S.-M.; Sun, G.; Wooley, K. L. Polymeric Nanostructures for Imaging and Therapy <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chemrev.5b00135> (accessed 2021 -11 -25). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00135>.
- (34) Hasani-Sadrabadi, M. M.; Majedi, F. S.; VanDersarl, J. J.; Dashtimoghadam, E.; Ghaffarian, S. R.; Bertsch, A.; Moaddel, H.; Renaud, P. Morphological Tuning of Polymeric Nanoparticles via Microfluidic Platform for Fuel Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 18904–18907. <https://doi.org/10.1021/ja307751a>.

Chapitre III

Co-réseaux PDMS-*r*-PEG : Propriétés et organisation mésoscopique

Chapitre III : Co-réseaux PDMS-*r*-PEG : Propriétés et organisation mésoscopique

Table des matières

Introduction	153
1. Propriétés thermiques des co-réseaux	154
a. Analyse calorimétrique (DSC)	154
b. Analyse thermomécanique (DMA)	156
c. Analyse thermogravimétrique (ATG)	160
d. Propriétés vitrimères : étude de la dynamique des co-réseaux.....	161
i. Détermination des grandeurs cinétiques des réactions d'échange.....	161
e. Recyclage et reprocessabilité des co-réseaux.....	165
i. Recyclage et reprocessabilité.....	166
ii. Origine de la réticulation permanente	171
2. Limiter la dégradation des co-réseaux : co-réseaux à imines pendantes.....	172
a. Synthèse et caractérisation de la formation du co-réseau Net-50 FI.....	172
b. Propriétés thermiques et mécaniques du co-réseau Net-50 FI	174
c. Propriétés vitrimères du co-réseau Net-50 FI	177
d. Reprocessabilité et recyclage du co-réseau Net-50 FI	179
3. Etude de la séparation de phase des co-réseaux PDMS- <i>r</i> -PEG	181
a. Etude de la séparation de phase par AFM.....	181
i. Mise en évidence de la séparation de phase de co-réseaux amphiphiles.....	181
ii. Analyse AFM des co-réseaux PDMS- <i>r</i> -PEG - taille des domaines, distribution	183
b. Etude de la séparation de phase par SAXS	189
i. Analyse SAXS de co-réseaux amphiphiles	189

ii. Analyse SAXS des co-réseaux PDMS- <i>r</i> -PEG.....	192
Conclusion.....	201
Annexe A : Matériels et Méthodes.....	202
a. Spectroscopie Infrarouge.....	202
b. RMN.....	202
c. Tests de gonflement	202
d. Rhéologie	202
i. Balayage en fréquence.....	203
ii. Relaxation de contrainte.....	203
e. Remises en forme	203
f. Dissolution des co-réseaux en présence d'acide et de compétiteurs.....	203
g. DSC	203
h. ATG.....	204
i. DMA.....	204
j. AFM	204
k. SAXS.....	204
Annexe B : Modélisations exponentielles étirées appliquées sur les courbes de relaxation contrainte du co-réseau Net-100	205
Annexe C : Détermination des temps de relaxation par superposition temps-température (TTS).....	206
Références	209

Introduction

Les co-réseaux ont prouvé leur efficacité dans de nombreuses applications, la combinaison de blocs de chimies différentes permettant d'obtenir des propriétés équivalentes, voire supérieures du fait de la réticulation, à celles des élastomères thermoplastiques composés d'un bloc élastomère et d'un bloc cristallin.¹ Ces matériaux, de type alliages, combinent des polymères non miscibles et possèdent des propriétés mécaniques et/ou structurales uniques.

Dans le chapitre 2, nous avons établi un protocole de synthèse en une étape par réaction entre un oligomère PEG téléchélique fonctionnalisé benzaldéhyde et un squelette siloxane à fonctions amines pendantes (méthode *grafting to*). La formation des points de réticulation imines a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge et des tests de gonflement en solvant sélectif ou non.

Dans ce chapitre, on étudie leurs propriétés thermomécaniques et vitrimères. Nous montrerons que celles-ci correspondent à des matériaux micro-séparés et dépendent non seulement du taux de réticulation mais aussi de la balance hydrophile/hydrophobe du co-réseau. Nous montrerons également que leur remise en forme à chaud peut dans certains cas induire la formation d'un réseau permanent, qui peut être limité en réglant la chimie du co-réseau. Enfin, la micro-séparation de phase sera confirmée par des analyses AFM et SAXS.

1. Propriétés thermiques des co-réseaux

On s'intéresse ici aux propriétés thermiques des co-réseaux PDMS-*r*-PEG et à l'impact du taux de réticulation. L'analyse thermomécanique (DMA) nous a permis de suivre l'évolution de leurs propriétés mécaniques en fonction de la température et de repérer les températures critiques parfois moins visibles sur un thermogramme calorimétrique (DSC). Enfin, l'analyse thermogravimétrique nous a permis de connaître leur domaine de stabilité thermique.

On rappelle dans le Tableau III. 1 les caractéristiques des co-réseaux Net-X.

Tableau III. 1 Données caractéristiques des co-réseaux PDMS-*r*-PEG en fonction du taux de réticulation X

PDMS- <i>r</i> -PEG	Nombre de points de réticulation imines par chaîne (X en % par rapport au nombre total de fonctions amines)	Y Nombre de chaînes PEG / chaîne PDMS	Fraction massique de PEG	Fraction volumique de PEG
Net-10	4,1 (10%)	2,1	6,5%	5,5%
Net-25	10,2 (25%)	5,1	14,9%	12,8%
Net-50	20,5 (50%)	10,2	25,9%	22,6%
Net-75	30,7 (75%)	15,3	34,4%	30,5%
Net-100	41,0 (100%)	20,3	41,2%	36,9%

a. Analyse calorimétrique (DSC)

Les co-réseaux ont été étudiés par analyse calorimétrique différentielle (DSC) (Figure III. 1).

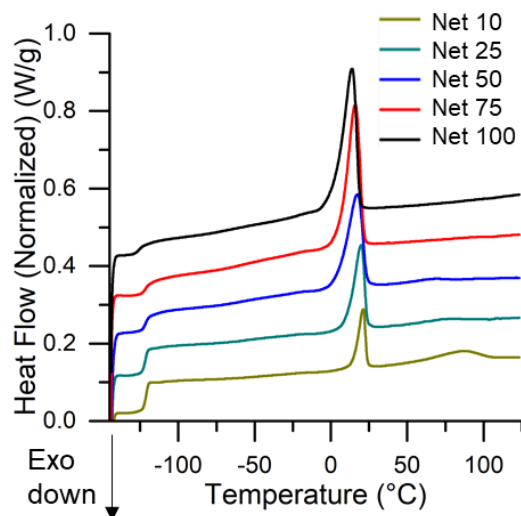


Figure III. 1 Thermogrammes des co-réseaux PDMS-*r*-PEG

On observe la transition vitreuse du PDMS vers $-122\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la fusion des chaînes PEG entre $11\text{--}22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tableau III. 2). La T_g du PEG est très peu marquée et apparaît comme une légère inflexion vers $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La présence de deux transitions vitreuses distinctes est une preuve que les co-réseaux sont séparés en domaines PDMS et PEG, les deux polymères étant incompatibles, et probablement à l'échelle nanoscopique, les matériaux étant transparents.² La T_g du PDMS est peu affectée par le taux de réticulation à l'inverse de la température de fusion du PEG.

Tableau III. 2 Données thermiques des co-réseaux PDMS-r-PEG et fraction massique de PEG dans les co-réseaux. L'enthalpie de fusion des chaînes PEG a été ramenée à cette fraction massique.

	T_g PDMS ($^{\circ}\text{C}$)	T_f PEG ($^{\circ}\text{C}$)	Enthalpie (J/g_{PEG})	Fraction massique de PEG (wt%)
Net 10	-121	14,0	76,6	6,5
Net 25	-122	8,6	76,6	14,9
Net 50	-122	4,5	71,3	26,0
Net 75	-121	2,7	67,3	34,5
Net 100	-125	1,5	61,2	41,2

On a reporté l'évolution de la température de fusion du PEG et son enthalpie ramenée à la fraction massique de PEG dans les co-réseaux (Figure III. 2, Tableau III. 2).

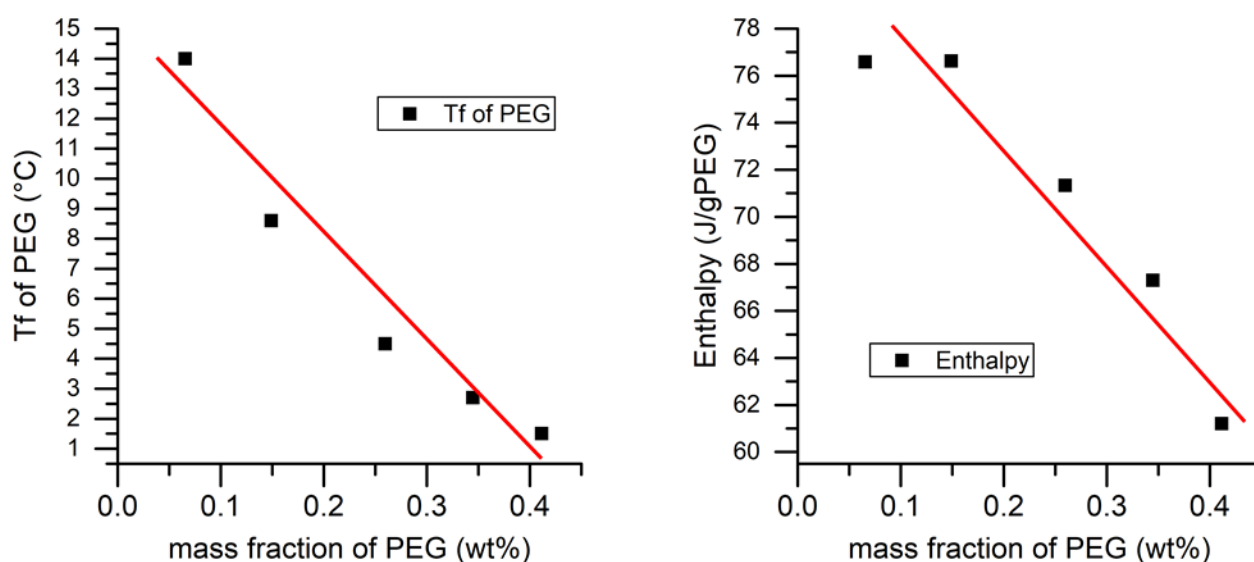


Figure III. 2 Evolution de la température de fusion (onset) des chaînes PEG et de l'enthalpie associée en fonction de la fraction massique de PEG dans les co-réseaux PDMS-r-PEG (la ligne rouge sert de guide pour les yeux)

Bien que la fraction massique de PEG soit croissante, ces deux caractéristiques thermiques diminuent. On observe ici l'impact du taux de réticulation sur la mobilité des chaînes PEG.³

Plus le taux de réticulation est élevé, moins les chaînes peuvent se mouvoir et s'organiser pour cristalliser, ce qui se traduit par une diminution de la température de fusion et de l'enthalpie de fusion.

b. Analyse thermomécanique (DMA)

Les co-réseaux PDMS-PEG Net X ont été étudiés en DMA (Dynamic Mechanical Analysis).⁴ A l'exception du co-réseau Net-10, les thermogrammes présentent un plateau élastique à haute température, comme celui d'un thermodurcissable (i.e. caractéristique d'une réticulation) (Figure III. 3). On observe trois pics dans la courbe de $\tan(\delta)$ traduisant des manifestations rhéologiques au sein du matériaux : les deux premières à $-116\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (températures prises au maximum du pic de E'' sur les réseaux Net 25 et Net 50 car les expériences ont été menées à faible fréquence, 1Hz) sont les manifestations rhéologiques associées aux transitions vitreuses T_{α} du PDMS et du PEG respectivement et la troisième vers $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ est la fusion des chaînes PEG. Ces résultats appuient l'hypothèse d'une micro-séparation de phase des chaînes PDMS et PEG, formulée pour expliquer la transparence des matériaux.

Comme en DSC, les transitions vitreuses ne dépendent pas du taux de réticulation tandis que l'intensité du pic de fusion du PEG décroît à plus forte réticulation, confirmant une cristallisation moins efficace.

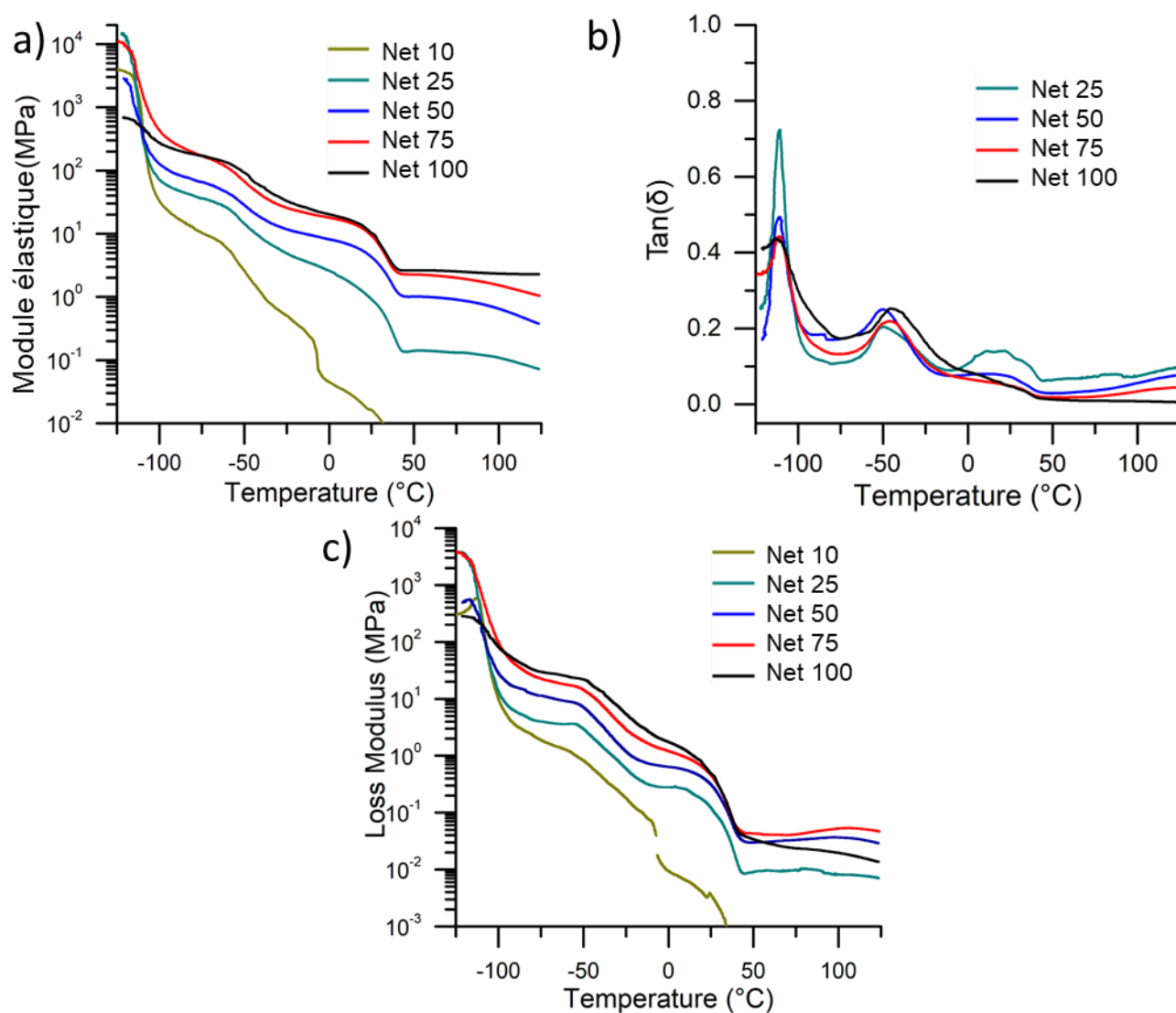


Figure III. 3 Thermogrammes DMA des co-réseaux PDMS-r-PEG : a) module élastique E' ; b) $\tan(\delta)$, c) module de perte E''

Pour le co-réseau Net-10, on n'observe pas de plateau à haute température, ce qui confirme que le matériau n'est pas réticulé. Le matériau s'écoule comme un thermoplastique à la fusion des chaînes PEG vers 20 °C (note : le décrochage vers 10 °C est un artéfact dû à un glissement de l'échantillon entre les mors ou une micro-fissure, le matériau étant très fragile).

On a reporté l'évolution des modules au plateau en fonction du taux de réticulation : le plateau 1 est observé après la T_g du PDMS, le plateau 2 après la T_g du PEG et le plateau 3 après la fusion du PEG (domaine caoutchoutique) (Figure III. 4). Comme attendu, la valeur des modules élastiques E' de chaque plateau augmente avec le taux de réticulation.

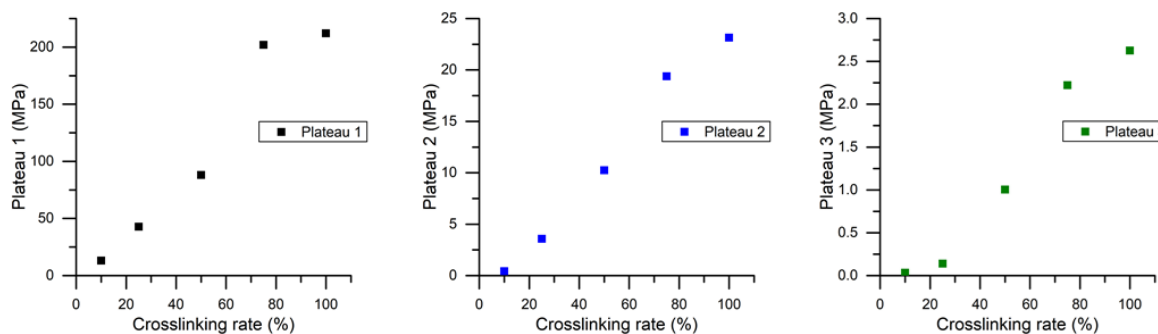


Figure III. 4 Evolution des modules élastiques au plateau en fonction du taux de réticulation. La valeur du plateau 1 est prise à $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, celle du plateau 2 à $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et celle du plateau 3 à $85\text{ }^{\circ}\text{C}$

On note que le module du plateau 3 (domaine caoutchoutique) des co-réseaux diminue progressivement avec la température. Ce phénomène est observé pour des réseaux dont les points de réticulations sont répartis de manière non uniforme, ie. par gradient, au sein du matériau et présentant des chaînes pendantes. Snyder *et al.*⁵, qui ont observé ce phénomène dans leurs réseaux imines, ont proposé que la distribution en gradient des points de réticulation favorise le fluage des matériaux et la chute de leur modules à haute température. Dans les zones peu réticulées, les chaînes pendantes peuvent jouer le rôle de plastifiant et contribuer au fluage du réseau. Pour nos co-réseaux, nous avons déjà formulé l'hypothèse que, pour de faibles taux de réticulation, des boucles PEG se forment (les deux extrémités d'une chaîne PEG réagissent sur une même chaîne PDMS), et conduisent à des taux réels de réticulation plus faibles et inhomogènes. Dans ce cas, ce sont les boucles qui participeraient au fluage des matériaux. Par ailleurs, les réactions d'échange sont thermo-activées, il n'est donc pas anormal d'observer du fluage à haute température quand ces réactions sont plus rapides.

A partir de la théorie de l'élasticité caoutchoutique,⁶ il est possible de déterminer la masse molaire moyenne entre points de réticulation expérimentale, $M_{c,exp}$. En effet, dans le domaine caoutchoutique, M_c est reliée au module élastique E' (en Pa) selon la formule (1) :

$$E' = \frac{3 * \rho_0 * R * T}{M_{c,exp}} \quad (1)$$

avec ρ_0 la masse volumique de l'échantillon (en g.m^{-3}), R la constante des gaz parfaits ($8,314\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (en Kelvin).

La masse molaire moyenne entre points de réticulation théorique, $M_{c,théo}$, est calculée selon l'expression (2) :

$$M_{c,théo} = \frac{M_{PDMS}}{X * N_{NH_2}} + \frac{M_{PEG}}{2} \quad (2)$$

avec M_{PDMS} la masse molaire moyenne du PDMS (donné par le fournisseur, 50 000g.mol⁻¹), M_{PEG} la masse molaire moyenne en nombre du PEG (1700 g.mol⁻¹ en tenant en compte les extrémités benzaldéhydes), X le taux de réticulation et N_{NH_2} le nombre de fonctions amines par chaîne PDMS (= 41, cf. chapitre II).

On a reporté dans le Tableau III. 3 les valeurs théoriques et expérimentales de M_c des co-réseaux déterminées à 80 °C.

Tableau III. 3 Comparaison des masses molaires moyennes entre points de réticulation expérimentale ($M_{c, exp}$) et théorique ($M_{c, théo}$) des co-réseaux PDMS-PEG

	$M_{c, exp}$ (g.mol ⁻¹)	$M_{c, théo}$ (g.mol ⁻¹)
Net 25	68·10 ³	5,7·10 ³
Net 50	11·10 ³	3,3·10 ³
Net 75	4,9·10 ³	2,4·10 ³
Net 100	3,8·10 ³	2,0·10 ³

Les valeurs expérimentales sont toujours supérieures aux valeurs théoriques, avec un facteur décroissant quand le taux de réticulation augmente (facteur 12 pour Net-25, 3 pour Net-50, 2 pour Net-75 et Net-100). Pour expliquer ces différences, il faut se rappeler que la théorie de l'élasticité caoutchoutique s'applique aux réseaux parfaits, c'est-à-dire avec une densité de réticulation homogène et sans boucle intramoléculaire (les deux extrémités d'une chaîne PEG réagissent sur une même chaîne PDMS). Les hypothèses d'un réseau inhomogène et/ou de boucles ont été posées précédemment pour expliquer le comportement du co-réseau Net-10 (pas de gel au cours de sa formation, matériau sec translucide, température de fusion élevée). Elles s'appuient sur la non miscibilité du PEG et du PDMS (macro-séparation) et la dilution des chaînes PEG dans le système pouvant limiter la diffusion des bouts de chaînes amines (peu d'interfaces PDMS/PEG). A faible concentration de PEG (10%, 25%), les interfaces PDMS/PEG sont peu nombreuses et favorisent la réticulation dans un espace limité (M_c plus élevée que prévue) et/ou la condensation en boucles. A plus forte concentration de PEG (50-100%), les interfaces PEG/PDMS sont plus nombreuses et la diffusion des bouts de chaînes

facilité (milieu plus polaire). Dans ce cas, la distribution des points de réticulation est plus homogène (M_c plus proche de la théorie) et la probabilité de faire des boucles plus faible.

c. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des co-réseaux a été réalisée sous atmosphère inerte (Figure III. 5).

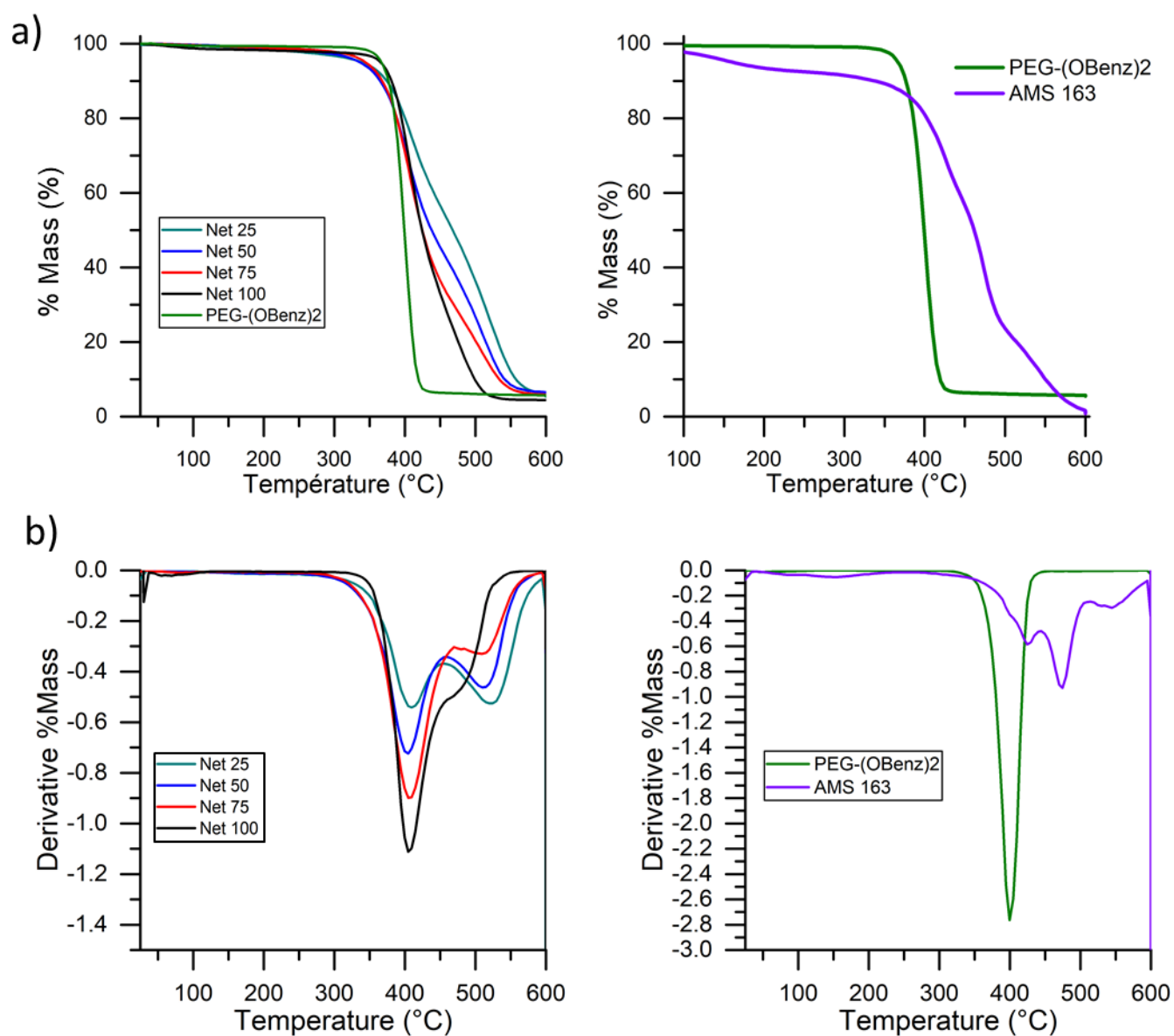


Figure III. 5 Décomposition thermique des co-réseaux PDMS-r-PEG et des pré-polymères AMS 163 et PEG(OBenz)₂ : a) courbes ATG et b) dérivée première des courbes ATG

La dérivée première des courbes ATG montre une décomposition en deux étapes : dégradation vers 400 °C de la fraction carbonée du PEG⁷ et du PDMS,⁸ suivie de la dégradation du squelette siloxane vers 500 °C.

On note une perte de masse supplémentaire pour l'AMS 163 entre 100 °C et 200 °C, attribuée à l'évaporation de monomères siloxanes cycliques (comme évoqué dans le chapitre II, propriétés thermiques de l'AMS 163). Les co-réseaux ayant été séchés sous vide après formation, les cycles siloxanes ont été évaporés.

d. Propriétés vitrimères : étude de la dynamique des co-réseaux

Des expériences de rhéologie ont été effectuées sur les échantillons afin de caractériser la dynamique d'échange et les temps de relaxation de chaque réseau.⁹⁻¹³ L'un des objectifs est d'évaluer l'impact de la densité de réticulation sur les processus de relaxation intervenant dans les échantillons.

i. Détermination des grandeurs cinétiques des réactions d'échange

Les expériences de balayage en fréquence permettent de déterminer le temps de relaxation à partir de la pulsation angulaire où les courbes du module élastique et de modules de perte se croisent. Le temps de relaxation terminal τ_R est relié à la pulsation angulaire ω_R au point de croisement $G' = G''$ par la formule (3) :

$$\tau_R = \frac{1}{\omega_R} \quad [14] \quad (3)$$

A l'exception du co-réseau Net-100, tous les co-réseaux présentent un temps de relaxation terminal sur la gamme de fréquences (0.01 rad.s⁻¹-100 rad.s⁻¹) et de températures (50-80 °C) étudiées (Figure III. 6). Afin de faciliter la lecture des données et étant donné que le gap n'a pas été déterminé à toutes les températures mais seulement à 50°C, les valeurs obtenues aux différentes températures ont été normalisées par rapport à la valeur au plateau du module élastique obtenu à 50°C.

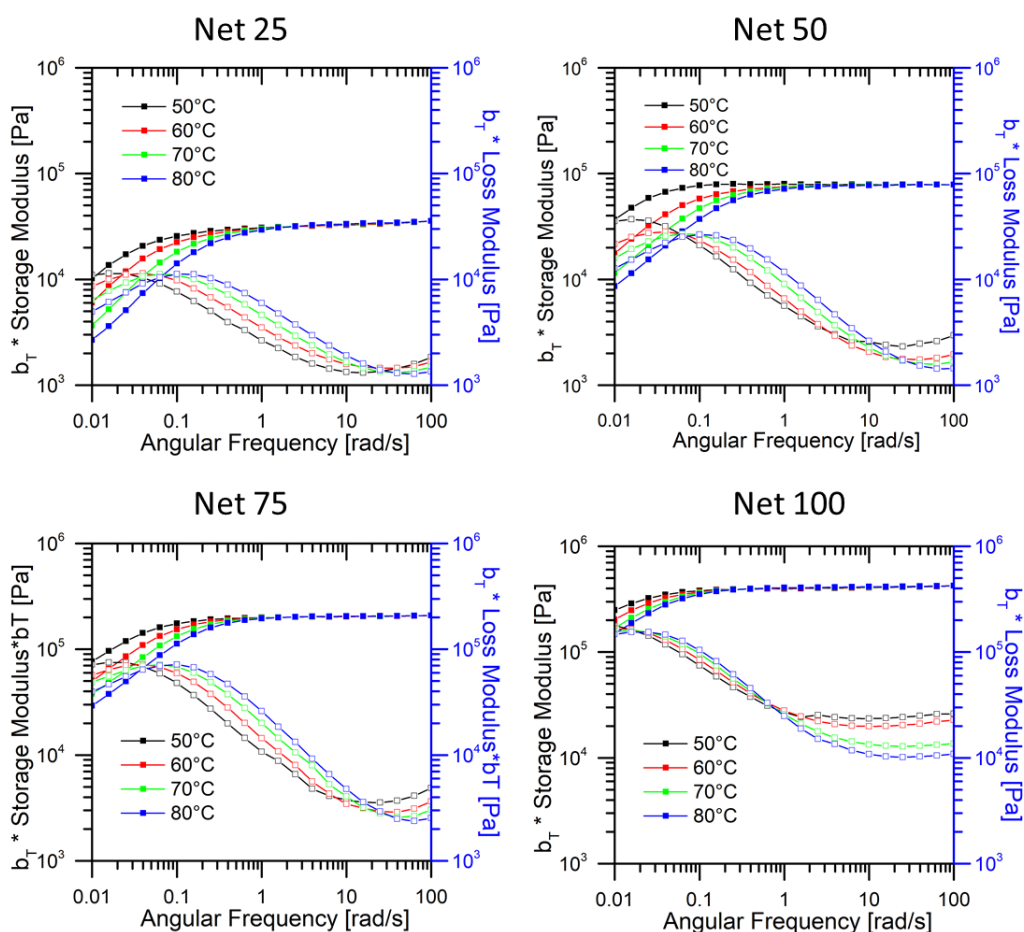


Figure III. 6 Courbes de balayage en fréquences des co-réseaux PDMS-r-PEG à différentes températures (50 °C-80 °C) dans la gamme de fréquence 10^{-2} - 10^2 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (carrés pleins : storage modulus, carrés vides : loss modulus)

Pour déterminer le temps de relaxation du réseau Net-100, nous avons réalisé des expériences de relaxation de contraintes en fonction de la température. Les courbes ont été normalisées par rapport à la valeur du plateau à l'origine pour pouvoir être comparées (Figure III. 7).

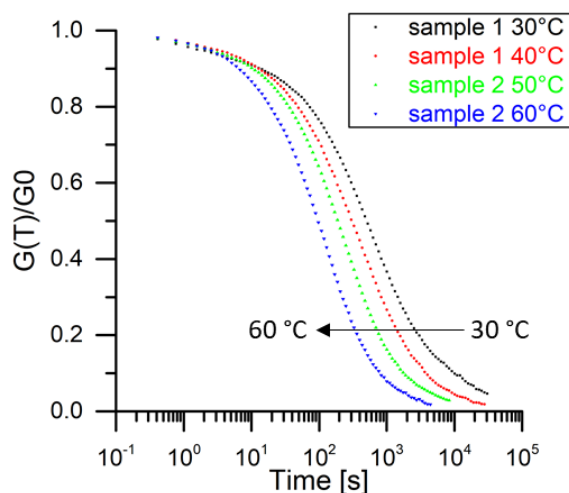


Figure III. 7 Courbes de relaxation de contraintes normalisées du co-réseau Net-100 à différentes températures

Le temps de relaxation associé à chaque température est celui pour lequel la courbe normalisée atteint la valeur de $1/e$ (Figure III. 8a). En effet, dans le cas limite où nos réseaux sont assimilés à un modèle de Maxwell simple, le module de relaxation est modélisé par une exponentielle décroissante simple e^{-t/τ_R} , lorsque $t = \tau_R$, $G(t)/G_0$ est égal à $1/e$.

Le temps de relaxation peut également être estimé par modélisation des point expérimentaux par une exponentielle décroissante étirée (relation (4), Figure III. 8b).^{15,16}

$$y = y_0 + Ae^{-\left(\frac{x-0,1}{\tau_R}\right)^\beta} \quad (4)$$

avec τ_R le temps de relaxation en s, β le coefficient d'étirement. Dans nos expériences, le coefficient β prend des valeurs comprises entre 0.53 et 0.72, ce qui confirme une relaxation complexe des réseaux ne pouvant être parfaitement modélisé par le modèle de Maxwell simple (paramètres ajustables, cf. annexe). De plus, le « délai » de 0,1 s dans la formule (4) a été fixé arbitrairement car la courbe de $G(T)$ a été normalisée par rapport à la valeur à $t = 0,1$ s.

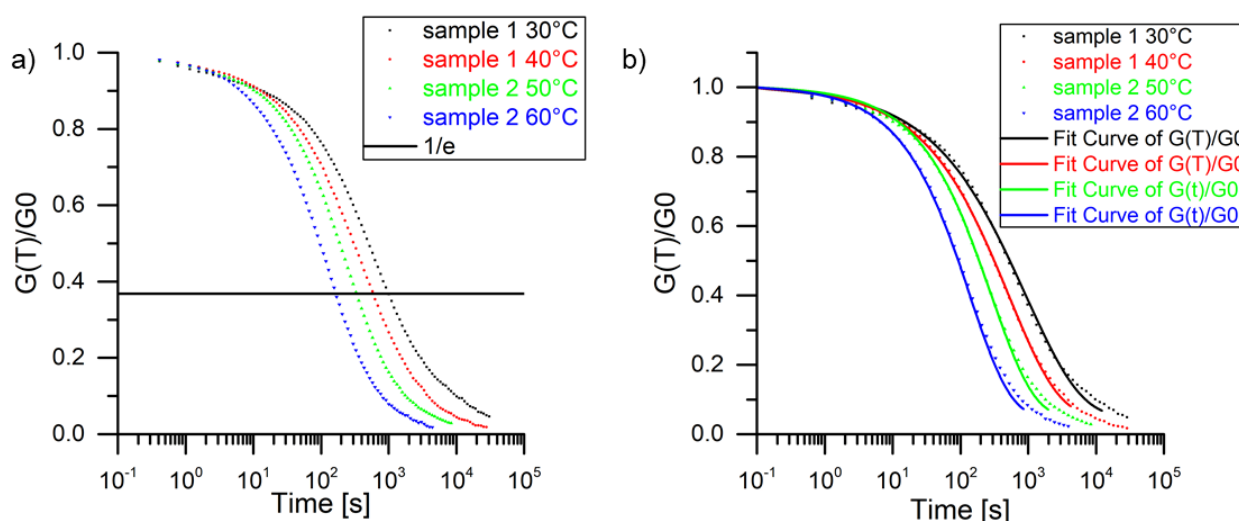


Figure III. 8 Détermination du temps de relaxation du co-réseau Net-100 : a) temps pour lequel la courbe de relaxation intercepte la valeur $1/e$; b) modélisation par une exponentielle étirée.

Pour chaque réseau, le logarithme du temps de relaxation $\ln(\tau_0)$ évolue linéairement avec l'inverse de la température, montrant ainsi que les réactions d'échange à l'origine de la relaxation suivent bien une loi d'Arrhenius (Figure III. 9).^{9,17} L'énergie d'activation est calculée à partir de la pente de la droite de régression (Tableau III. 4).

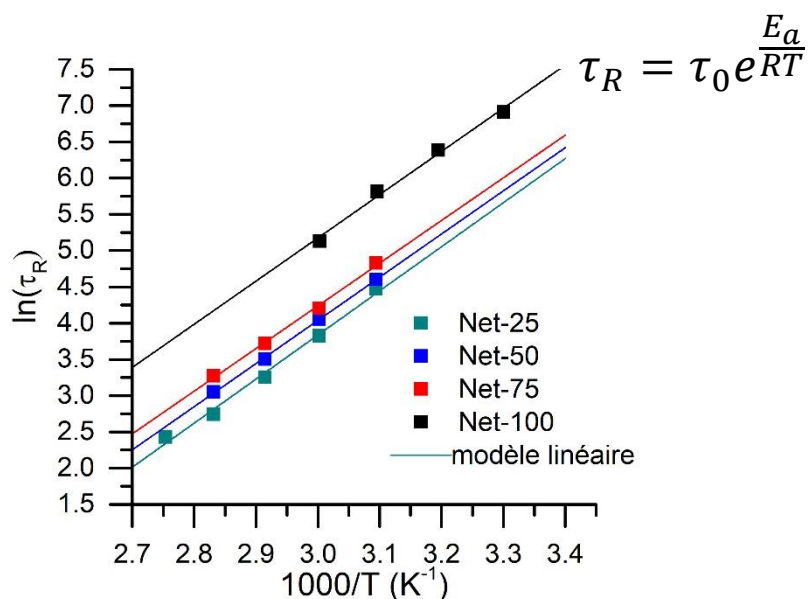


Figure III. 9 Relation d'Arrhénius entre $\ln(\tau_0)$ et l'inverse de la température pour les co-réseaux PDMS-r-PEG

Tableau III. 4 Energie d'activation et pré-facteur τ_0 obtenus par régression linéaire (Figure III. 9)

	Net 25	Net 50	Net 75	Net 100
E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	50.7 ± 2.5	49.5 ± 1.0	49.1 ± 1.6	49.5 ± 3.1
τ_0 (s)	$5.53\text{E-}07$	$9.95\text{E-}07$	$1.49\text{E-}06$	$3.06\text{E-}06$

Quelque soit le taux de réticulation, l'énergie d'activation est identique ($\sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ce qui indique que l'étape limitante de la réaction d'échange est la même. Cette valeur, identique à celle de réseaux siloxanes à points de réticulation imines¹⁸, correspond à une réaction de transimination. Or, dans le cas du co-réseau Net-100, seules des réactions de métathèse sont théoriquement possibles (100% des fonctions amines ont été converties en imines). Ces réactions étant réputées plus lentes, on devrait mesurer une énergie d'activation beaucoup plus importante. Il est donc vraisemblable que la réticulation ne soit pas totale et qu'il reste dans le matériau quelques fonctions amines non réagies, non détectables par spectroscopie, qui catalysent les réactions d'échange par transimination.^{19,20}

On observe qu'à une même température, le temps de relaxation est d'autant plus long que le taux de réticulation est élevé. Nous avons montré que l'énergie d'activation est indépendante du taux de réticulation, elle ne compte donc que pour la réaction d'échange, ie. la transimination

entre une fonction imine et une fonction amine. C'est donc le pré-facteur exponentiel τ_0 qui gouverne le temps de relaxation des réseaux. Si l'on se ramène à la définition de ce pré-facteur d'Arrhénius, il dépend à la fois de la fréquence des collisions, donc de la concentration des espèces réactives, et de facteurs stériques. La transimination nécessite la proximité de fonctions amines dans l'environnement des points de réticulation imines. Or, plus le matériau est réticulé, moins il y a d'amines libres dans le matériau. Pour pouvoir s'échanger, ces fonctions doivent alors diffuser dans le matériau, ce qui est d'autant plus lent que le matériau est réticulé, leur diffusion étant limitée par celle des chaînes auxquelles elles sont attachées. Le pré-facteur exponentiel est donc relié au temps de diffusion des fonctions échangeables dans le matériau.

Les temps de relaxation peuvent également être déterminés par superposition temps-température des courbes de relaxation. La méthode et ses résultats sont présentés en Annexe.

e. Recyclage et reprocessabilité des co-réseaux

La liaison imine est réactive car elle est polarisée : le carbone est un site électrophile qui peut être attaqué par des nucléophiles tels que l'eau, les amines primaires, les thiols ou les alcools.

Sa réaction avec l'eau, *hydrolyse (a)*, est la réaction inverse de sa formation. Sa réaction avec les amines, *transimination (b)*, est une réaction d'échange, le plus souvent non catalysée,¹⁹ et quasi instantanée.²¹ Enfin, elles peuvent s'échanger avec d'autres imines, *métathèse (c)*, en présence de catalyseur métallique²²⁻²⁵ ou d'amines.^{19,20} (Schéma III. 1).

Toutes ces réactions sont équilibrées et leur déplacement dépend des conditions expérimentales (solvant, température), de l'électrophilie du carbone de la liaison imine et de la nucléophilie des amines compétitrices (*transimination*) ou catalytiques (*métathèse*). Les réactions d'échange sont thermo-activées et ne nécessitent pas l'ajout d'un catalyseur externe (contrairement aux vitrimères époxy).

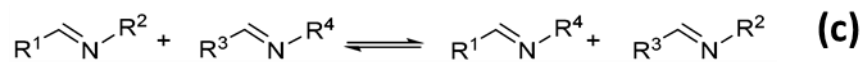
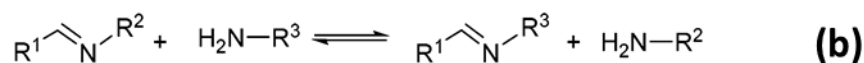
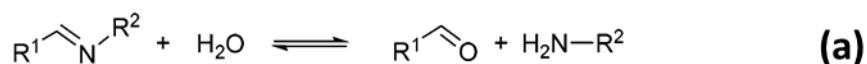


Schéma III. 1 Réactions des imines : (a)hydrolyse, (b) transimination, (c) metathèse

La chimie des imines permet donc de rendre les matériaux recyclables (hydrolyse ou réactions d'échange avec de petites molécules compétitrices) et reprocessables à chaud (réactions d'échanges thermo-activées).

i. Recyclage et reprocessabilité

Les co-réseaux sont (re)mis en forme sous presse chauffante (110 °C, 3 tonnes, 15 mn, Figure III. 10). Les matériaux obtenus ont une structure homogène et uniforme.

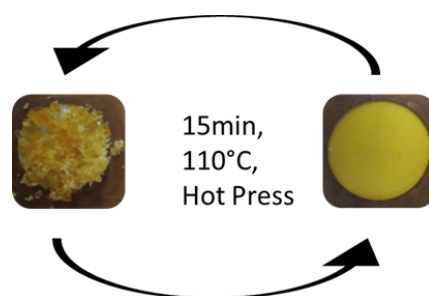


Figure III. 10 (Re)mise en forme des co-réseaux PDMS-r-PEG sous presse chauffante

Pour évaluer l'impact de la reprocessabilité, chaque échantillon a été remis en forme 5 fois (Figure III. 11). On observe qu'après chaque expérience, la couleur des matériaux est plus foncée, signe d'une dégradation chimique, notamment l'oxydation des groupes azotés (noircissement des amines).

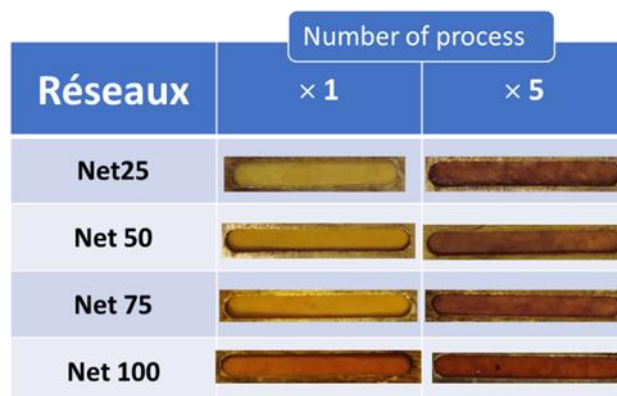


Figure III. 11 Impact de la remise en forme à chaud sur l'aspect des co-réseaux PDMS-r-PEG

Nous avons testé le recyclage chimique des co-réseaux par rupture des points de réticulation imine. Les co-réseaux sont immergés dans le THF et des petites molécules compétitrices sont ajoutées (amines, aldéhydes, acides).²⁶. Les expériences ont été conduites sur des échantillons de ~50 mg dans 2 mL de THF, les molécules compétitrices sont introduites à une concentration de 2 mol.L⁻¹. Après 12h, la solubilisation des co-réseaux est évaluée par observation directe.

La Figure III. 12 présente les résultats obtenus pour l'échantillon PDMS-r-PEG Net-50 mis en forme (x1) et remis en forme 5 fois à chaud (x5). Pour le premier échantillon, la dissolution est complète quel que soit le compétiteur : les points de réticulation imines sont rompus et le réseau dissocié en chaînes polymères solubles dans le THF. En revanche, la dissolution du second échantillon est incomplète. Ainsi, les remises en forme à chaud successives font apparaître des points de réticulation non réactifs/échangeables avec les compétiteurs, ie. un réseau permanent s'est formé, ce qui est confirmé par des expériences de DMA et rhéologie.

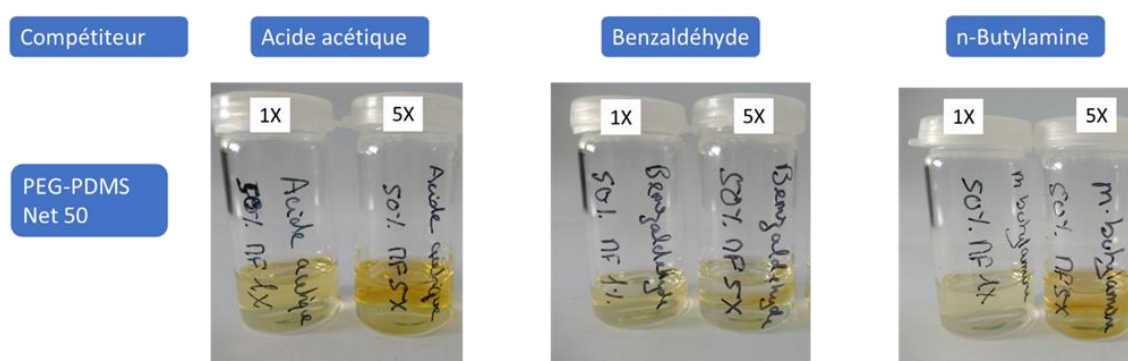


Figure III. 12 Tests de dissolution du co-réseau PDMS-r-PEG Net-50 en présence de molécules compétitrices : acide acétique (hydrolyse), benzaldéhyde et n-butylamine (réactions d'échange avec les imines).

L'analyse DMA montre que les propriétés mécaniques des co-réseaux sont également impactées par les remises en forme successives (Figure III. 13). On observe une augmentation du module élastique et l'absence de fluage dans le domaine caoutchoutique (chute du module à haute température ($T > 50\text{ °C}$)). Le recyclage à chaud des co-réseaux introduit donc des points de réticulation permanents (non échangeables) et ce d'autant plus que le co-réseau initial est moins réticulé : la variation du module au plateau est importante pour le Net-25 et très faible pour le Net-100. Ce sont donc les amines pendantes qui sont impliquées dans la formation de ces points de réticulation permanents.

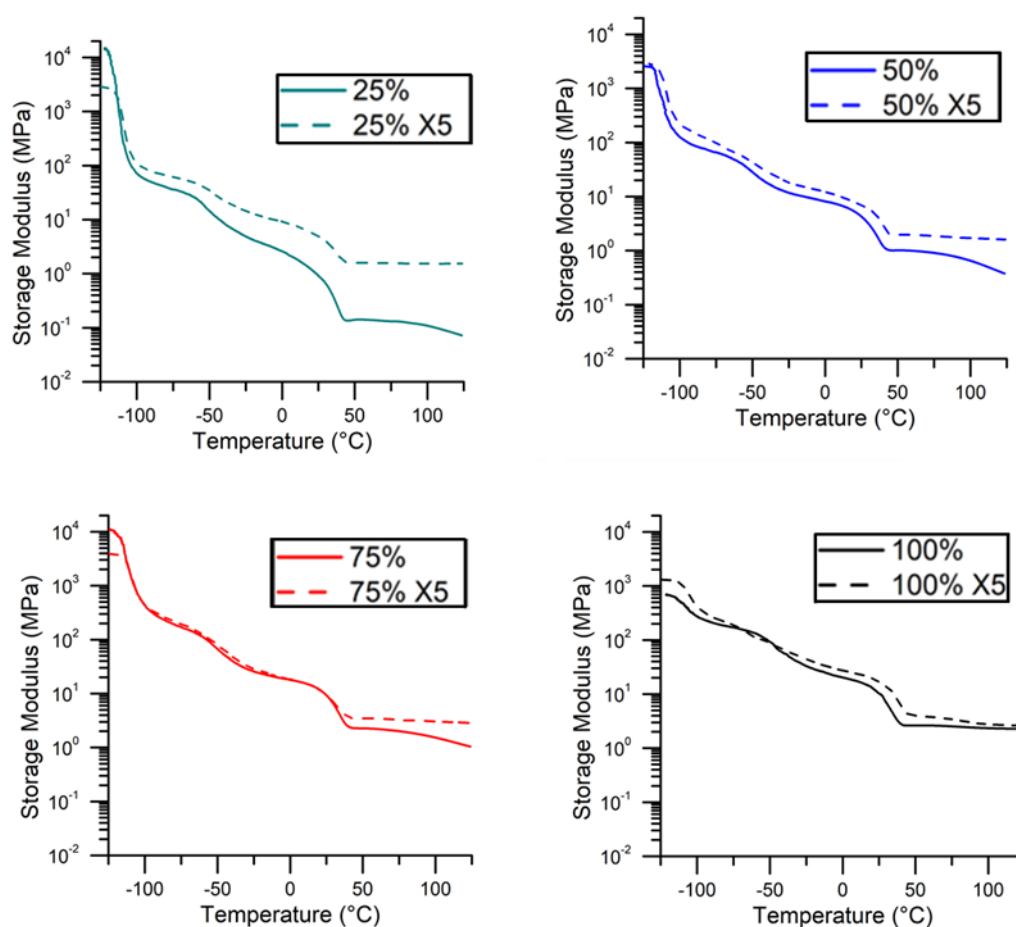


Figure III. 13 Thermogrammes DMA des co-réseaux PDMS-*r*-PEG avant (trait plein) et après 5 remises en forme (X5)(pointillés)

Toutefois, même si l'existence de points de réticulation permanents est avérée par les résultats de DMA, leur proportion est suffisamment faible pour ne pas compromettre une nouvelle remise en forme et trop faible pour être détectée par IR. En effet, les spectres IRFT du co-réseau PDMS-*r*-PEG Net-25 mis en forme (R1) et remis en forme 5 fois (R5) ne montrent aucune différence (Figure III. 14).

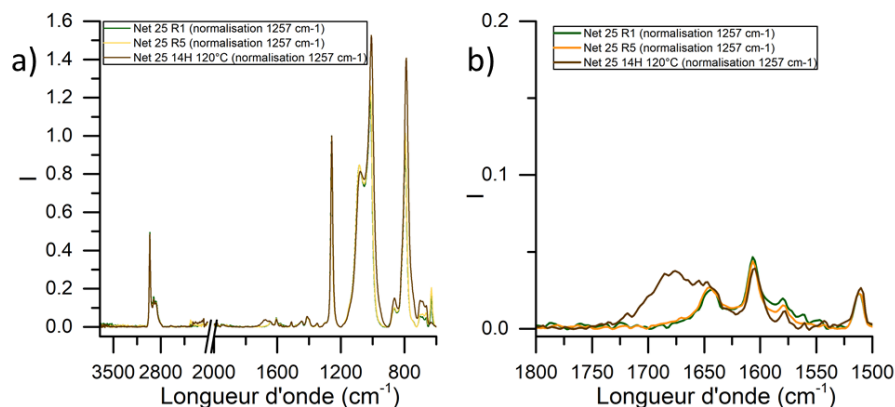


Figure III. 14 a) Spectres Infrarouge du co-réseau Net-25 mis en forme (R1) et remis en forme 5 fois (R5) sous presse chauffante et recuit 14H à 120 °C (14H 120 °C) ; b) agrandissement de la gamme 1800-1500 cm^{-1}

Pour identifier la nature chimique des points de réticulation permanents, le co-réseau Net-25 a été placé à 120 °C pendant 14h. Une bande large centrée à 1680 cm^{-1} apparaît qui peut correspondre à la vibration d'élongation du carbonyle d'un amide ou d'un carbamate, deux fonctions chimiques dérivées des amines (Figure III. 14).²⁷ Cette fois, l'échantillon ne peut plus être remis en forme et une expérience de rhéologie en balayage de fréquences montre qu'il se comporte comme un thermodur classique (Figure III. 15). A 80 °C, les courbes des modules élastique et de perte du co-réseau Net-25 mis en forme (R1) se croisent à une valeur de pulsation angulaire de $6.4 \cdot 10^{-2} \text{ rad.s}^{-1}$, soit un temps caractéristique associé de 15 secondes. Après recuit à 120 °C, les courbes ne se croisent plus sur la gamme de pulsations et le module élastique au plateau augmente, ce qui confirme la formation d'un système doté d'un temps de relaxation terminal très long qui serait visible à beaucoup plus basse fréquence.

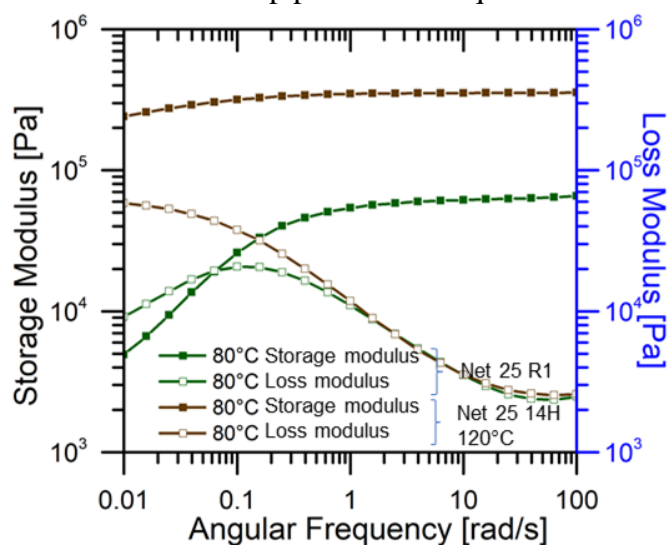


Figure III. 15 Expériences de balayage en fréquences à 80 °C pour le co-réseau PDMS-r-PEG Net-25 mis en forme (R1, vert) et recuit à 120 °C pendant 14h (14H 120 °C, marron)

A partir de la théorie de l'élasticité caoutchoutique,⁶ il est possible de déterminer la masse moléculaire entre points de réticulation, M_e , à partir du module d'équilibre E'_e mesuré au plateau caoutchoutique sur les thermogrammes DMA (5) :

$$E'_e = \frac{3\rho RT}{M_e} \quad (5)$$

Les valeurs de M_e du matériau vierge et reprocessé 5 fois sont rassemblées dans le Tableau III. 5.

Tableau III. 5 Masses molaires moyennes entre points de réticulation expérimentales des co-réseaux PDMS-r-PEG vierges et reprocessés 5 fois

	$M_{c, \text{exp}} \text{ vierge (g.mol}^{-1}\text{)}$	$M_{c, \text{exp}} \text{ reprocessé x5 (g.mol}^{-1}\text{)}$
Net 25	$68 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^3$
Net 50	$11 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^3$
Net 75	$4,9 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$
Net 100	$3, \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$

Pour les co-réseaux Net-25 et Net-50 remis en forme, la masse molaire entre points de réticulation diminue fortement et atteint la valeur du co-réseau Net-75 vierge. En première approche, on peut donc conclure que le taux de réticulation permanente induite par la remise en forme à chaud est de 50% et 25% respectivement. Ce résultat explique que ces matériaux sont de plus en plus difficiles à remettre en forme et que leur fraction insoluble en présence d'un compétiteur soit importante.

Pour les co-réseaux Net-75 et Net-100, la remise en forme à chaud n'a que peu d'impact et la valeur de la masse molaire moyenne entre points de réticulation tend vers leur valeur théorique ($2,0$ et $2,4 \cdot 10^3$ g/mol respectivement).

Ainsi, la réticulation permanente est d'autant plus importante que le matériau est peu réticulé. L'IR révèle que la nature chimique probable des points de réticulation formés est dérivée des amines (amides et/carbamates). Enfin, ce même phénomène est mentionné pour des réseaux à base de PDMS porteurs de fonctions amines latérales.^{28,29} Pour confirmer, nous avons conduit des expériences similaires sur l'AMS 163.

ii. Origine de la réticulation permanente

Dans une première expérience, l'AMS 163 a été chauffé à 120 °C pendant 106 h. Sous argon, on n'observe aucun changement important tandis que sous air, l'échantillon réticule.

Les fonctions amines étant apparemment responsables de la réticulation, nous avons suivi la variation du taux d'amines pour l'AMS chauffé à 130 °C. Le taux d'amines est déterminé par RMN ^1H par le rapport des intensités du signal des protons méthylène en α de la fonction amine (I_a , $\delta = 2,7$ ppm) et du signal des protons méthyle de la chaîne siloxane (I_d , $\delta = 0$ ppm) (Figure III. 16). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III. 6.

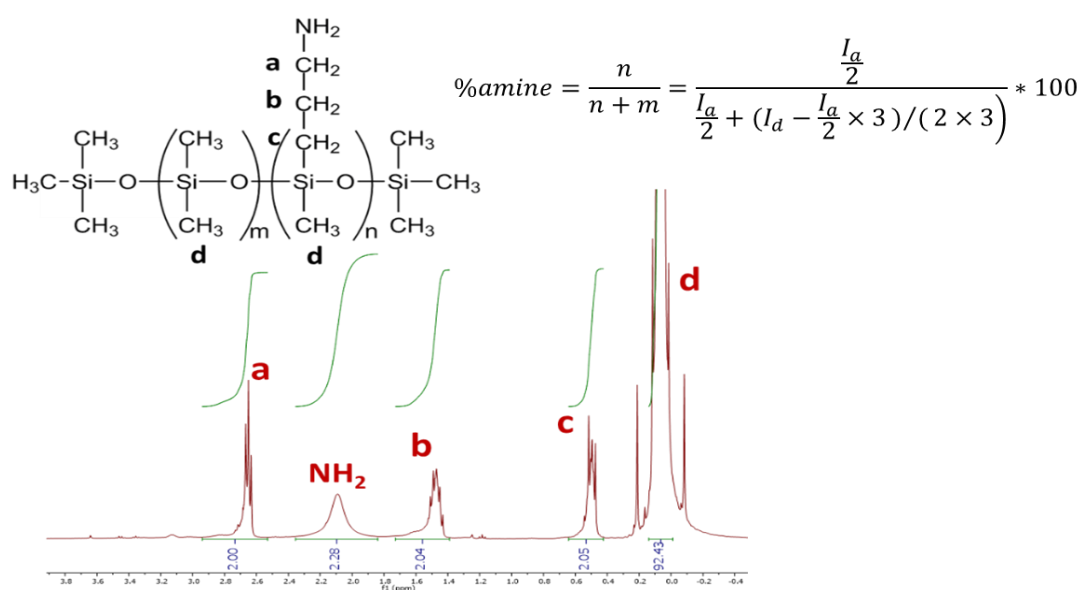


Figure III. 16 Calcul du pourcentage de fonctions amines latérales de l'AMS 163 par RMN ^1H

Tableau III. 6 Evolution en fonction du temps du taux d'amines de l'AMS 163 chauffé à 130 °C sous air

t (mn)	0	30	60	100	140	180
I_a	2	2	2	2	2	2
I_d	91,8	95,2	95,8	96,9	97	97,5
% amine	6,33	6,11	6,07	6,01	6,00	5,97

Le taux d'amines décroît faiblement au cours du temps. Ainsi, au chauffage sous air, les fonctions amines pendantes sont bien engagées dans la formation de points de réticulation permanents. Pour le vérifier, nous avons synthétisé un nouveau co-réseau PDMS-*r*-PEG Net-

50 FI, à 50% de points de réticulation et dont les 50% d'amines restantes sont transformées en imines avec du benzaldéhyde (Net-50 FI).

2. Limiter la dégradation des co-réseaux : co-réseaux à imines pendantes

La présence d'amines libres dans les co-réseaux semble être à l'origine de la formation d'un réseau permanent au cours des remises en forme à chaud. Pour limiter ce phénomène et préserver les propriétés des co-réseaux, nous avons étudié un co-réseau PDMS-*r*-PEG Net-50 à imines pendantes (Net-50 FI). Du fait de sa structure (réticulation 50%) et des fonctions chimiques présentes (imines), les propriétés de ce co-réseau seront comparées à celle des co-réseaux Net-50 et Net-100.

a. Synthèse et caractérisation de la formation du co-réseau Net-50 FI

Le co-réseau PDMS-*r*-PEG Net-50 FI (FI = *Full Imines*) est synthétisé comme précédemment : les pré-polymères AMS163 (1 eq) et PEG-(OBenz)₂ (10 eq) sont mis en solution dans le THF avant d'être mélangés. Du benzaldéhyde (20 eq) est également ajouté pour convertir les amines restantes en imines (Schéma III. 2).

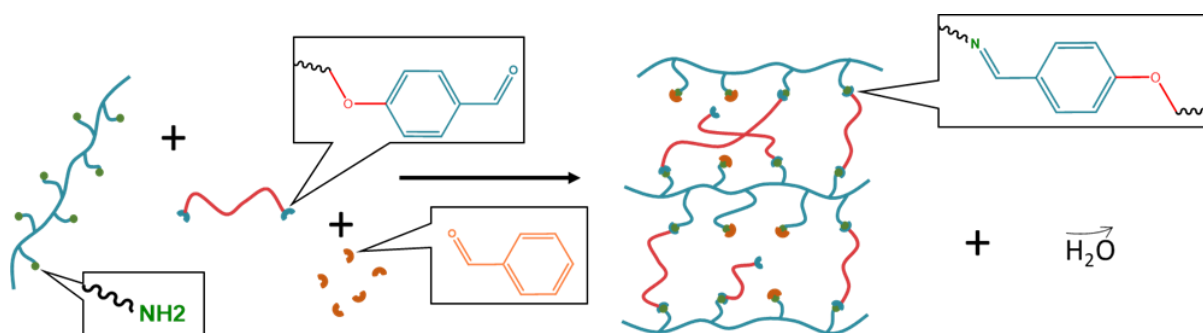


Schéma III. 2 Formation du co-réseau PDMS-*r*-PEG Net-50 FI par condensation de l'AMS 163, du réticulant PEG bis-benzaldéhyde et de benzaldéhyde. Toutes les fonctions amines sont converties en imines.

L'analyse infrarouge confirme la conversion des fonctions amines en fonctions imines (Figure III. 17, spectres normalisés par rapport à la bande de valence Si-O à 1247 cm^{-1}). La bande d'élongation de l'imine est visible à 1645 cm^{-1} avec une intensité comparable à celle du co-réseau Net-100, ce qui confirme une conversion complète des fonctions amines pendantes en imines (valence du C=O aldéhyde à 1686 cm^{-1} non détectable).

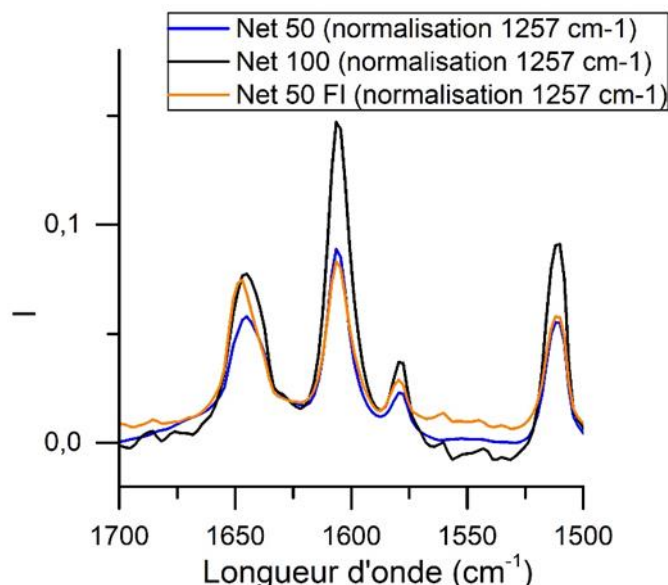


Figure III. 17 Spectres infrarouge normalisés des co-réseaux Net-50, Net 50 FI et Net-100 (zone $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$)

Les résultats des tests de gonflement dans le THF pendant 48h sont rassemblés dans le Tableau III.7. Le taux de gonflement du Net-50 FI est beaucoup plus faible que celui du Net-50 et un peu supérieur à celui du Net-100. Pour le Net-100, nous avons expliqué que le taux de gonflement dans le THF est limité par l'agrégation des points de réticulation imines aromatiques par interactions π (points de réticulation physiques). Nous avons montré précédemment que dans le toluène, ces agrégats sont solubilisés, ce qui accroît le taux de gonflement de manière significative. Pour Net-50 FI, on retrouve le même phénomène d'agrégation que pour Net-100 : dans le toluène, le taux de gonflement est multiplié par 3 (contre 1,9 pour Net-50). Sa fraction soluble, intermédiaire à celles de Net-50 et Net-100, confirme que la diffusion des microgels est moins gênée par ces points de réticulation physiques « mixtes » (points de réticulation imines/imines pendantes).

Tableau III. 7 Résultats des tests de gonflement des co-réseaux PDMS-*r*-PEG dans le THF et le toluène (48h)

	Net-50		Net-50 FI		Net-100	
	THF	toluène	THF	toluène	THF	toluène
Fraction soluble (%)	26±4	41±4	18±2	34±10	9±1	18±1
Taux de gonflement (%)	2180±410	4190±890	910±2	2930±450	510±70	1500±100

b. Propriétés thermiques et mécaniques du co-réseau Net-50 FI

Le thermogramme DSC du co-réseau PDMS-*r*-PEG Net-50 FI est comparable à celui des co-réseaux Net-50 et Net-100 : on observe la transition vitreuse du PDMS vers -120 °C et la fusion du PEG vers l'ambiante. On a reporté dans le Tableau III. 8 les températures de transition et l'enthalpie associée à la fusion du PEG.

Tableau III. 8 Données thermiques des co-réseaux PDMS-*r*-PEG et fraction massique de PEG dans les co-réseaux. L'enthalpie de fusion des chaînes PEG a été ramenée à cette fraction massique.

	T _g PDMS (°C)	T _f PEG (°C)	Enthalpie (J/g _{PEG})	Fraction massique de PEG (wt%)
Net 50	-121,3	17,5	61,3	26,0
Net 50 FI	-119,7	21,7	72,3	26,0
Net 100	-125,4	13,8	61,2	41,2

La T_g du PDMS du co-réseau Net-50 FI est un peu plus élevée que celles des autres co-réseaux, ie. la mobilité des segments de chaînes siloxanes est empêchée. L'agrégation des imines aromatiques pendantes par interaction π agit comme un point d'ancrage (effet anti-plastifiant, diminution du volume libre des chaînes) tout le long de la chaîne PDMS, comme il a été observé pour des polymères téléchéliques supramoléculaires.³⁰ Dans le cas du co-réseau imine Net-100, on observe un comportement inverse : la T_g est abaissée, ie., les segments de chaînes siloxanes sont plus mobiles. Ce phénomène n'est pour l'instant pas expliqué.

Concernant les chaînes PEG, nous avons montré précédemment que leurs domaines étaient plus petits et moins cristallins quand le taux de réticulation augmente (difficulté des chaînes PEG à

s'organiser à longue distance pour cristalliser). Le co-réseau Net-50 FI sort de cette tendance : la température et l'enthalpie de fusion sont plus élevées que celles du réseau Net-50, avec des valeurs proches de celles des co-réseaux les moins réticulés Net-10 et Net-25 (Tableau III. 2). Bien que la fraction massique de PEG soit identique à celle de Net-50, la balance hydrophile/hydrophobe (PEG/PDMS) est fortement modifiée avec l'introduction des imines aromatiques. Alors que les amines pendantes (hydrophiles) peuvent aider à compatibiliser les interfaces PDMS/PEG, les imines aromatiques pendantes (hydrophobes) ne le peuvent pas. Les interfaces sont alors moins nombreuses comme dans le cas des co-réseaux peu réticulés pour lesquels la partie hydrophobe est prépondérante. Il y a donc une séparation de phase : les domaines PEG sont plus grands et la cristallisation moins contrainte. Il est probable que la densité de réticulation soit moins homogène que dans Net-50. Néanmoins, la transparence du matériau suggère qu'il présente une microséparation de phase (Figure III. 18).



Figure III. 18 Aspect du co-réseau PDMS-r-PEG Net 50 FI

L'analyse ATG révèle que la dégradation du co-réseau Net-50 FI est comparable à celle du co-réseau tout imine Net-100 (Figure III. 19). On observe la dégradation vers 400 °C de la fraction carbonée du PEG⁷ et du PDMS,⁸ mais la dégradation du squelette siloxane est peu marquée (épaulement). Ce résultat confirme que les fonctions amines participent à la dégradation thermique du squelette siloxane.

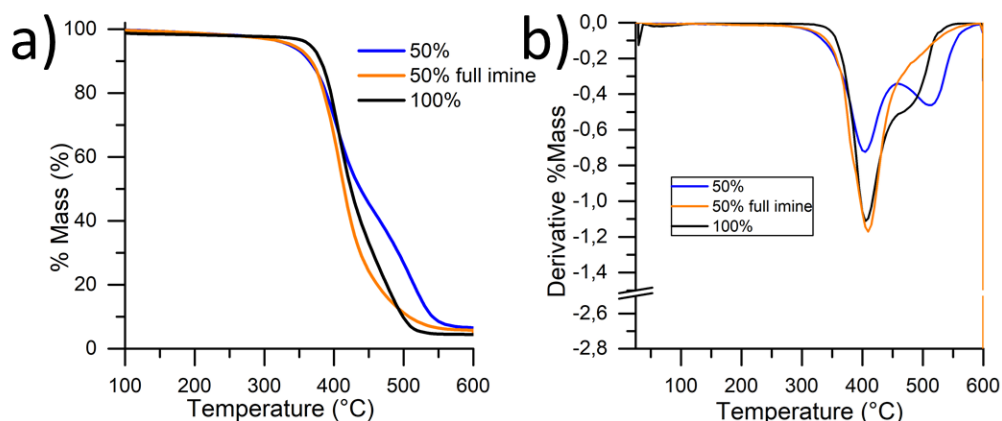


Figure III. 19a) Courbes ATG des co-réseaux Net-50, Net-50 FI et Net-100 ; b) dérivées premières des courbes ATG

L'analyse DMA montre que le premier module au plateau du co-réseau Net-50 FI est comparable à celui du co-réseau Net-100 tandis que la valeur du deuxième module a une valeur intermédiaire à celui du co-réseau Net-100 et Net-50 et la valeur du troisième se rapproche de celle du co-réseau Net-50 (Figure III. 20). Avant la fusion des domaines PEG, l'agrégation des imines pendantes renforce le taux de réticulation (réticulation physique) ce qui se traduit par des modules plus élevés. Au-delà de la fusion des PEG, le module du domaine caoutchoutique étant identique à celle de Net-50 : on retrouve la même densité de réticulation (50%) ce qui implique que les agrégats d'imines pendantes sont complètement dissociés sur cette gamme de températures. On observe également un fluage à haute température plus marqué, phénomène que nous avons relié précédemment à l'inhomogénéité de la répartition des points de réticulation imines et à la participation des groupes pendants (boucles PEG et/ou imines pendantes ici jouant un rôle plastifiant). Ce résultat confirme donc les conclusions de l'analyse thermique par DSC sur l'inhomogénéité du co-réseau Net-50 FI.

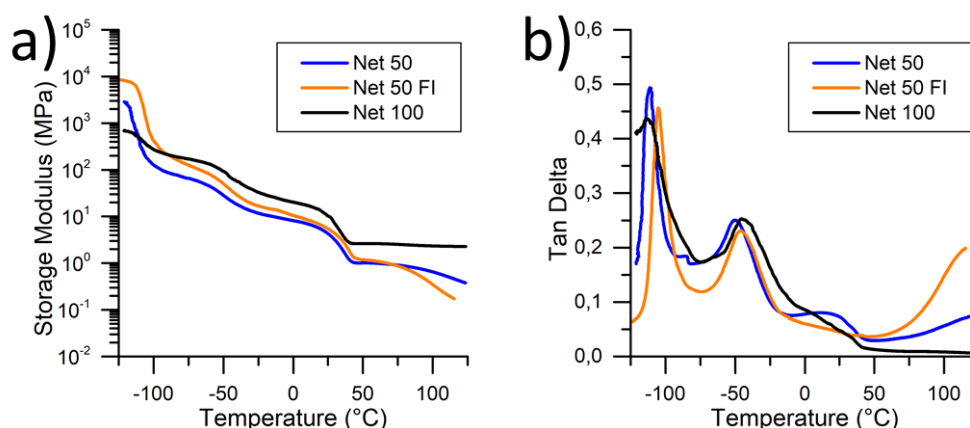


Figure III. 20 Thermogrammes DMA des co-réseaux PDMS-r-PEG Net-50, Net-50 FI et Net-100 : a) module élastique E' ; b) $\tan(\delta)$

c. Propriétés vitrimères du co-réseau Net-50 FI

Des expériences de balayage en fréquences ont été conduites sur le co-réseau Net-50 FI. Les courbes des modules élastiques et de perte à 80 °C des co-réseaux Net-50, Net-50 FI et Net-100 sont présentées Figure III. 21. Le comportement de Net-50 FI est très proche de celui de Net-50 : même module au plateau G_N° dans la gamme des hautes fréquences (donc même densité de réticulation, ce qui confirme le résultat de DMA), croisement des courbes dans la même zone (temps de relaxation court). Ainsi, dans le domaine caoutchoutique, ie. au-delà de la fusion des PEG et de la dissociation de leurs agrégats, les imines pendantes ne semblent pas affecter les propriétés rhéologiques et vitrimères du co-réseau.

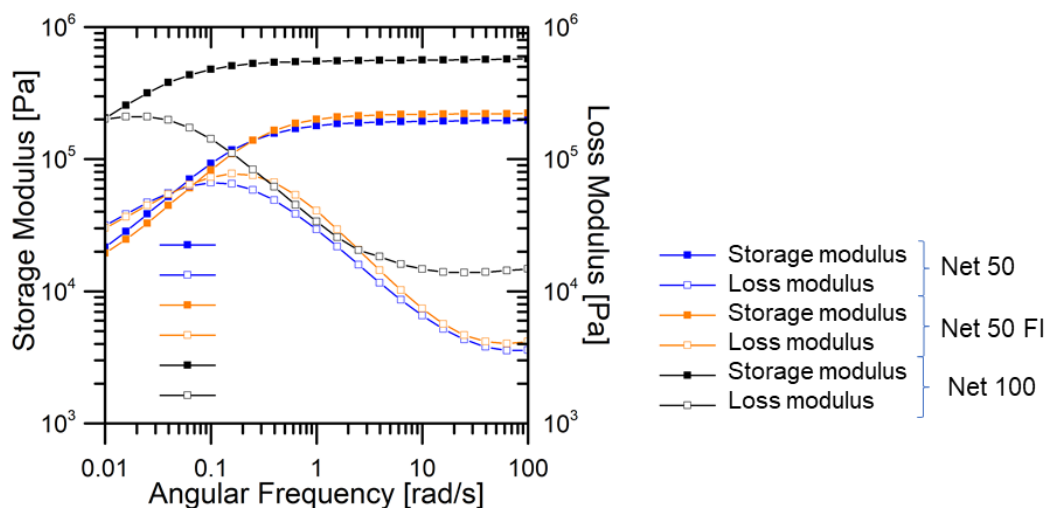


Figure III. 21 Expériences de balayage en fréquences réalisées à 80 °C pour les co-réseaux Net-50 (bleu), Net-50 FI (orange) et Net-100 (noir)

Nous avons déterminé le temps de relaxation associé à chaque température (temps pour lequel la courbe normalisée atteint la valeur de $1/e$). La relaxation du co-réseau Net-50 FI suit bien une loi d'Arrhénius (Figure III. 22). Les valeurs des énergies d'activation E_a et du pré-facteur exponentiel τ_0 sont rassemblées dans le Tableau III. 9).

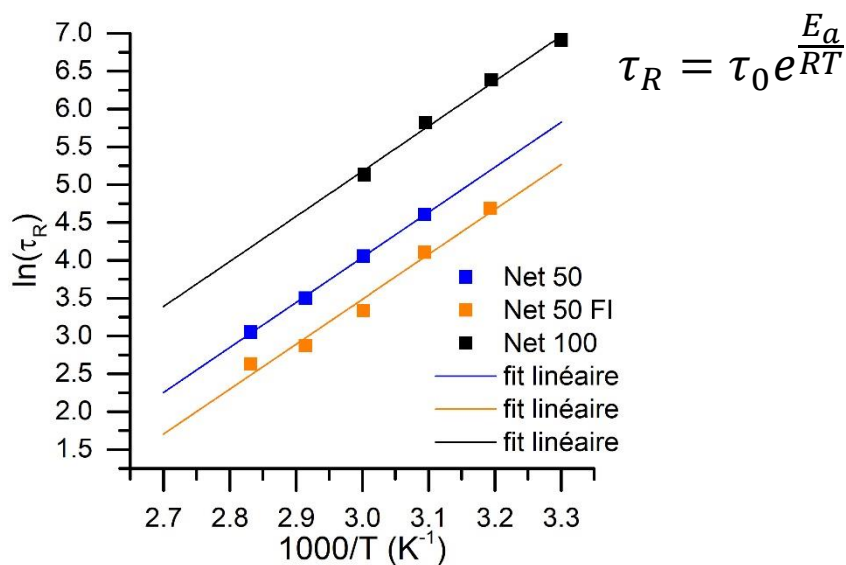


Figure III. 22 Relation d'Arrhénus entre $\ln(\tau_R)$ et l'inverse de la température pour les co-réseaux PDMS-*r*-PEG Net-50 (bleu), Net-50 FI (orange) et Net-100 (noir)

Tableau III. 9 Energie d'activation E_a et pré-facteur τ_0 obtenus par régression linéaire (Figure III. 22)

	Net 50	Net 50 FI	Net 100
E_a (kJ.mol ⁻¹)	49.5±1.0	49.4±4.2	49.5±3.1
τ_0 (s)	$9.95 \cdot 10^{-7}$	$6.01 \cdot 10^{-7}$	$3.06 \cdot 10^{-6}$

L'énergie d'activation des 3 co-réseaux est identique. Comme nous l'avons expliqué précédemment, cela indique que l'étape limitante est identique. Dans le co-réseau Net-50, il s'agit d'une transmination entre points de réticulation imines et amines libres pendantes. Dans le cas des co-réseaux imines, Net-100 et Net-50 FI, il s'agit d'une métathèse entre points de réticulation imines catalysée par des fonctions amines pendantes présentes en très faible quantité (non détectables par spectroscopie). Nous avons établi précédemment que la relaxation des co-réseaux PDMS-*r*-PEG est gouvernée par la concentration et la diffusion des fonctions amines échangeables dans le matériau, relaxation d'autant plus ralentie que le matériau est réticulé (moins de fonctions amines et diffusion ralentie). On observe que la relaxation de Net-50 FI est plus rapide que pour Net-50 et Net-100. Pour Net-50 FI et Net-100, la concentration en amines libres étant identique, c'est bien la moindre réticulation de Net-50 FI qui accélère la relaxation. Pour Net-50 et Net-50 FI, le taux de réticulation est identique mais la concentration en amine est « catalytique » dans Net-50 FI. On s'attendrait donc à une relaxation plus lente

que pour Net-50. Cependant, la séparation de phase est plus marquée, l'hydrophobie du PDMS étant renforcée par les imines pendantes, comme la DSC le confirme (T_f et enthalpie de fusion des domaines PEG plus élevées). Ainsi, grâce à un taux de réticulation plus faible que pour Net-100 et à une séparation de phase plus marquée que Net-50, la diffusion des points de réticulation imines et des imines pendantes est facilitée et permet au co-réseau Net-50 FI de relaxer plus rapidement.

d. Reprocessabilité et recyclage du co-réseau Net-50 FI

Comme précédemment, le co-réseau Net-50 FI a été remis en forme sous presse chauffante 5 fois (110 °C, 3 tonnes, 15 mn).

Alors que pour le co-réseau Net-50, on observe une augmentation du module élastique et l'absence de fluage dans le domaine caoutchoutique (chute du module à haute température $T > 50$ °C), l'analyse DMA montre que le co-réseau Net-50 FI conserve ses propriétés mécaniques après 5 remises en forme (

Figure III. 23). On confirme ainsi que les fonctions amines pendantes sont bien responsables de la formation de points de réticulation permanents.

On observe toujours un fluage à haute température mais moins marqué : on peut envisager qu'au cours des remises en forme successives, les réactions d'échange contribuent à homogénéiser la densité de réticulation. Cette hypothèse est confirmée par DSC : la T_f des domaines PEG passe de 21,7 °C à 28 °C après 5 remises en forme, ce qui indique que la séparation de phase est plus marquée.

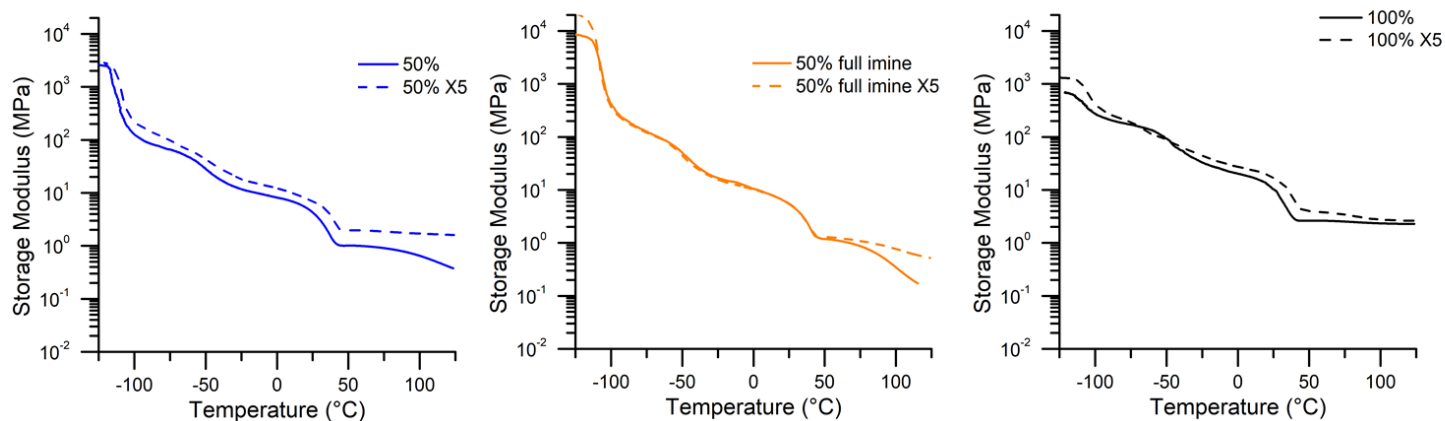


Figure III. 23 Thermogrammes DMA des co-réseaux PDMS-r-PEG Net-50, Net-50 FI et Net-100 avant (trait plein) et après 5 remises en forme (X5) (pointillés)

Ainsi, une très faible réticulation permanente a lieu au cours de la remise en forme en température dans le co-réseau Net-50 FI (comparable au réseau Net 100 et négligeable en comparaison avec le co-réseau Net 50). Pour le confirmer, des échantillons (~50 mg) mis en forme (R1) et remis en forme 5 fois (R5) ont été mis dans du THF (2 mL) en présence d'acide acétique, de n-butylamine et de benzaldéhyde (2 mol.L^{-1}). Après 12h, leur dissolution est quasi complète (Figure III. 24).

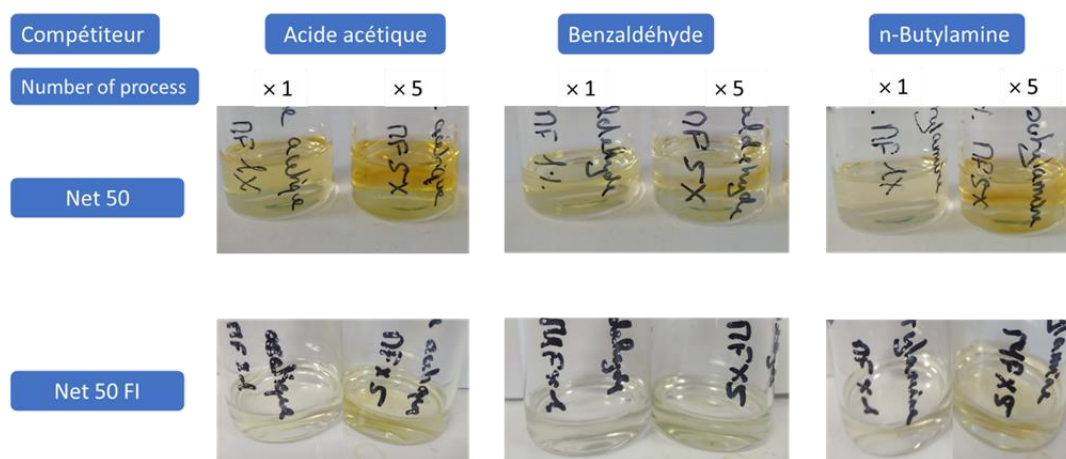


Figure III. 24 Expériences de dissolution en présence de différents compétiteurs des réseaux PEG-r-PDMS Net 50 et Net 50 FI

3. Etude de la séparation de phase des co-réseaux PDMS-*r*-PEG

L'analyse en DSC et DMA des co-réseaux PDMS-*r*-PEG confirme l'existence de domaines séparés (T_g distinctes correspondant à chaque bloc), d'échelle nanométrique puisque les matériaux sont transparents. La séparation de phase est attendue, le PDMS et le PEG étant immiscibles mais la question se pose de savoir s'il existe une structuration à longue distance comme on peut l'observer pour des copolymères à blocs linéaires classiques.³¹ En effet, la morphologie des copolymères à blocs linéaires dépend à la fois de la fraction volumique de chaque bloc et du produit χN , avec χ le paramètre d'interaction de Flory (> 0.5 si séparation de phase) et N le degré de polymérisation du copolymère.

Bien qu'il s'agisse de réseaux – les points de réticulation sont une contrainte supplémentaire à l'organisation des chaînes – nous avons cherché à évaluer l'impact de la fraction volumique de PEG sur la séparation et la structuration. Pour cela, nous avons étudié les co-réseaux par deux techniques complémentaires, la SAXS (Small Angle X-ray Scattering, diffusion des rayons X aux petits angles) et l'AFM (Atomic Force Microscope, microscope à force atomique). En effet, la SAXS est une technique de diffusion de rayonnement qui permet de mesurer les tailles caractéristiques de la structure du matériau (de l'ordre du nanomètre)³² et l'AFM permet de réaliser une cartographie tridimensionnelle des propriétés de la surface du matériau à l'échelle du nanomètre.³³

Nous présentons ici nos résultats pour les co-réseaux PDMS-*r*-PEG.

a. Etude de la séparation de phase par AFM

i. Mise en évidence de la séparation de phase de co-réseaux amphiphiles

La séparation de phase de co-réseaux amphiphiles peut être étudiée par différentes techniques, comme le TEM (microscopie à transmission électronique),^{34,35} mais la plus fréquente reste l'AFM,³⁵⁻⁴² notamment par analyse de phase.

Les co-réseaux amphiphiles étudiés sont variés : poly(2-hydroxyethyl méthacrylate)-*l*-polyisobutylène,³⁵ PHEA-*l*-PDMS,³⁶⁻³⁸ poly(N-vinylimidazole)-*l*-poly(tétrahydrofurane),³⁹ poly(vinylidene fluoride)-*l*-PEG,⁴⁰ poly(méthylméthacrylate)-*l*-poly(acide méthacrylique)⁴¹,...

Les séparations de phase observées sont de l'ordre de quelques nanomètres (généralement autour de 10 nm) mais les structures ne présentent pas d'ordre à longue distance.

Par exemple, les images AFM de co-réseaux PHEA-*l*-PDMS,³⁶⁻³⁸ obtenues par photopolymérisation, montrent que les domaines hydrophiles PHEA et les domaines hydrophobes PDMS sont nanoséparés mais qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance comme dans les copolymères linéaires (Figure III. 25). L'absence d'ordre s'explique par la réticulation aléatoire au moment de la formation du co-réseau. Les morphologies sont de type *éponges*, avec des domaines de PDMS sphériques (5 à 12 nm) entourés de murs de PHEA (1 à 3,6 nm).³⁷

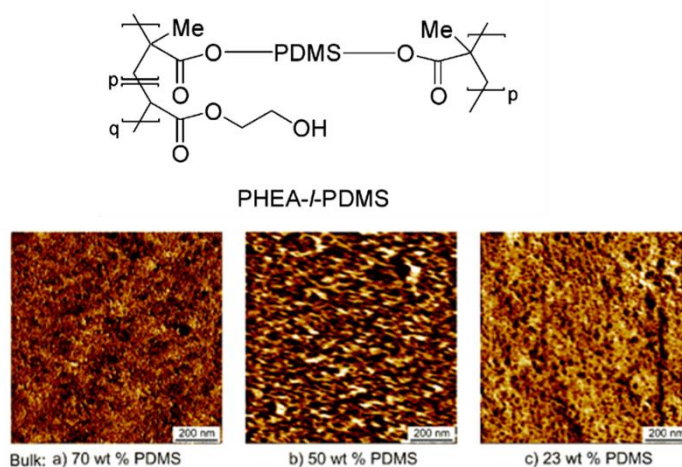


Figure III. 25 Images AFM en mode déphasage de films de PHEA-*l*-PDMS (section transversale obtenue par cryofracture) pour différents taux de PDMS³⁸

On retrouve une morphologie similaire pour le co-réseau amphiphile PVDF-PEG formé à partir de PVDF réticulé par un PEG tétrafonctionnel. La séparation de phase est d'une dizaine de nanomètres sans présenter d'ordre à longue distance (Figure III. 26).⁴⁰

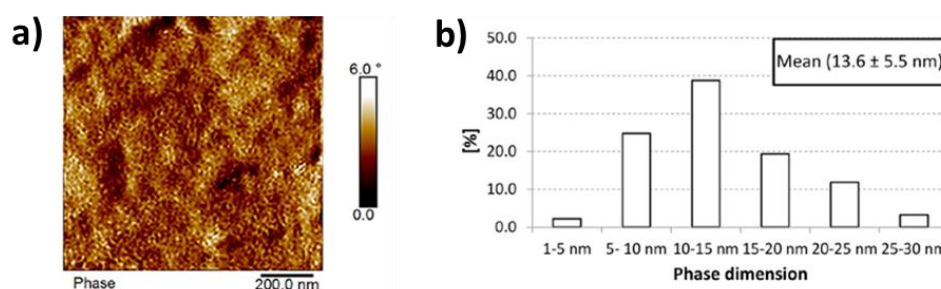


Figure III. 26 Séparation de phase du co-réseau amphiphile PVDF-*l*-PEG (50/50) : a) Image AFM et b) analyse statistique de la distribution des tailles des domaines⁴⁰

ii. Analyse AFM des co-réseaux PDMS-*r*-PEG - taille des domaines, distribution

Nous avons analysé les co-réseaux PDMS-*r*-PEG par AFM, à l'exception de Net-25 trop collant à température ambiante, ce qui entraîne une incertitude de mesure supérieure à la taille des domaines. L'analyse des surfaces a été réalisée en mode *peak force tapping* (ou approche retrait rapide, voir annexe). Les analyses ont été réalisées avec Bruno Bresson.

Les analyses en surface sont-elles caractéristiques des échantillons ?

On s'interroge sur une éventuelle modification de la surface des échantillons causée par leur mise en forme, i.e. la surface observée en AFM est-elle caractéristique de leur structure en volume ?

Pour vérifier ce point, un échantillon de Net-100 a été congelé dans l'azote liquide puis fracturé. La surface interne, observée par AFM, est identique à celles des surfaces après mise en forme (Figure III. 28). L'échantillon cryofracturé est difficile à analyser car il dérive au cours du temps et génère une image floue en résolution. On note cependant une différence de hauteurs même si les hauteurs observées sont du même ordre de grandeur. Cette différence peut provenir de la cryofracture, la surface subissant des réorganisations dues à la déstabilisation engendrée par la fracture et le réchauffement de l'échantillon pour l'analyse.

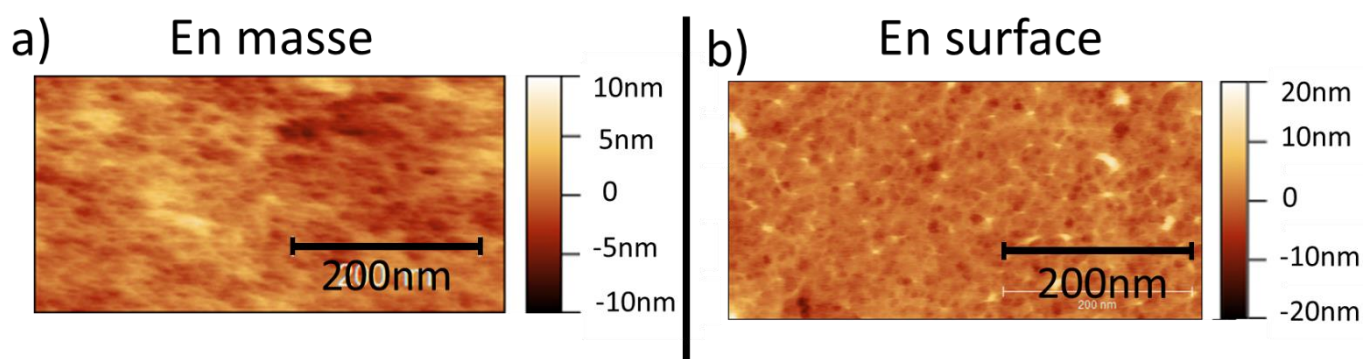


Figure III. 27 Comparaison de la surface obtenue par a) cryofracture dans l'azote liquide et par b) compression-moulage pour le co-réseau PDMS-*r*-PEG Net-100

Nous avons ensuite vérifié l'impact du type de matériaux utilisés pour la mise en forme (papier anti-adhésif, étain) par compression moulage d'un échantillon Net-100 (Figure III. 28). De nouveau, les surfaces sont identiques.

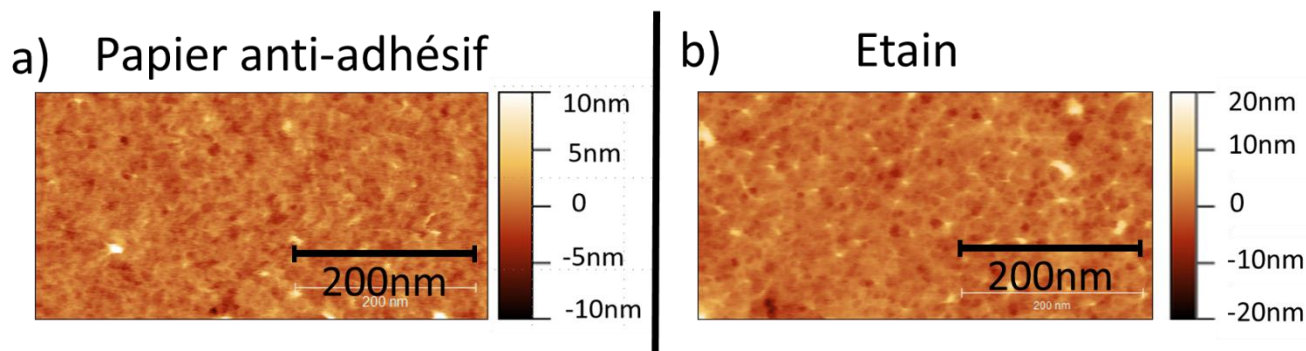


Figure III. 28 Comparaison de la surface obtenue par compression-moulage avec différents matériaux a) papier anti-adhésif et b) étain

Enfin, l'échantillon Net-100 analysé en mode *tapping* présente la même structure qu'en mode *peak force tapping* (Figure III. 29).

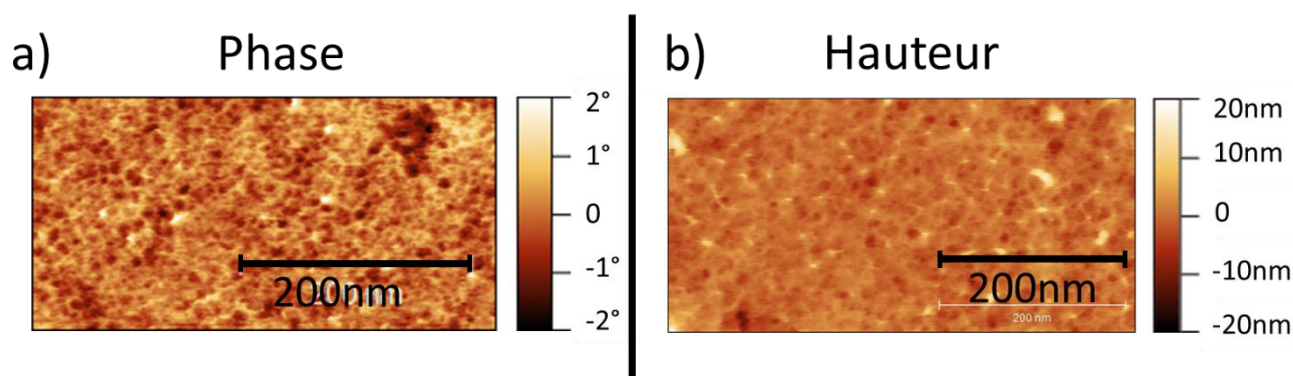


Figure III. 29 Comparaison du mode d'analyse pour l'échantillon Net-100 a) *tapping* : analyse de la phase, et b) *peak force tapping* : analyse de la hauteur

Ainsi, les surfaces analysées en AFM sont caractéristiques des échantillons et ne dépendent ni de la méthode de mise en forme ni du mode d'analyse.

Dans la suite de l'étude, les échantillons ont été préparés à la presse chauffante (110 °C, 30 min) avec une surface en étain. Ils ont été analysés en mode *peak force tapping* car trop adhésifs (à l'exception de Net 100, qui a pu être analysé en mode *tapping* et en mode *peak force tapping*).

Comparaison des différents échantillons

Pour faciliter la lecture des images de hauteur (type *z-sensor*, Figure III. 30), les valeurs de hauteur sont centrées sur zéro. En relation avec les résultats de l'analyse mécanique, on s'attend à obtenir une distribution de hauteur de l'image affectée par les propriétés mécaniques locales du matériau. Ainsi, nous interprétons des valeurs positives de hauteur comme des zones plus rigides et les valeurs négatives comme des zones plus complaisantes (dans le cas d'un modèle très simplifié élastique). La Figure III. 30 présente des images de hauteur obtenues pour les différents co-réseaux.

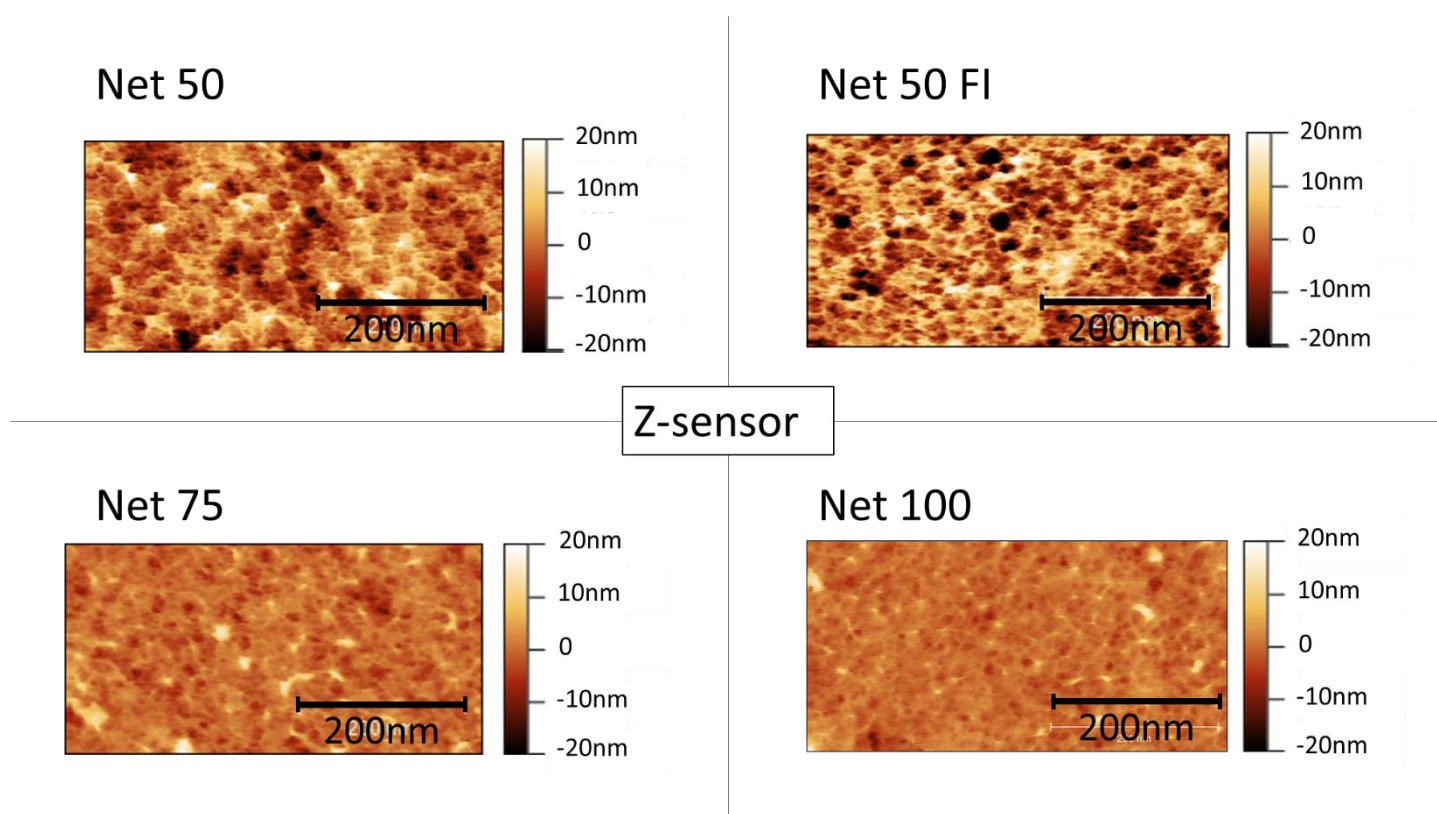


Figure III. 30 Images AFM des co-réseaux PDMS-r-PEG avec valeurs de hauteur. Les valeurs étant centrées sur zéro, les valeurs positives (claires) correspondent aux zones plus rigides et les valeurs négatives (foncées) aux zones plus complaisantes

Lors de l'acquisition d'une image de hauteur, on peut, de manière simultanée, acquérir une image d'adhésion, où en chaque point de l'image on mesure la force de décollement de la pointe. On constate ainsi sur la Figure III. 31 une corrélation entre les faibles hauteurs et les zones d'adhésion faible (zones rigides) et entre les fortes hauteurs et les zones d'adhésion forte (zones de nature viscoélastique, complaisantes). Ces deux approches complémentaires permettent un traitement plus fin des données.

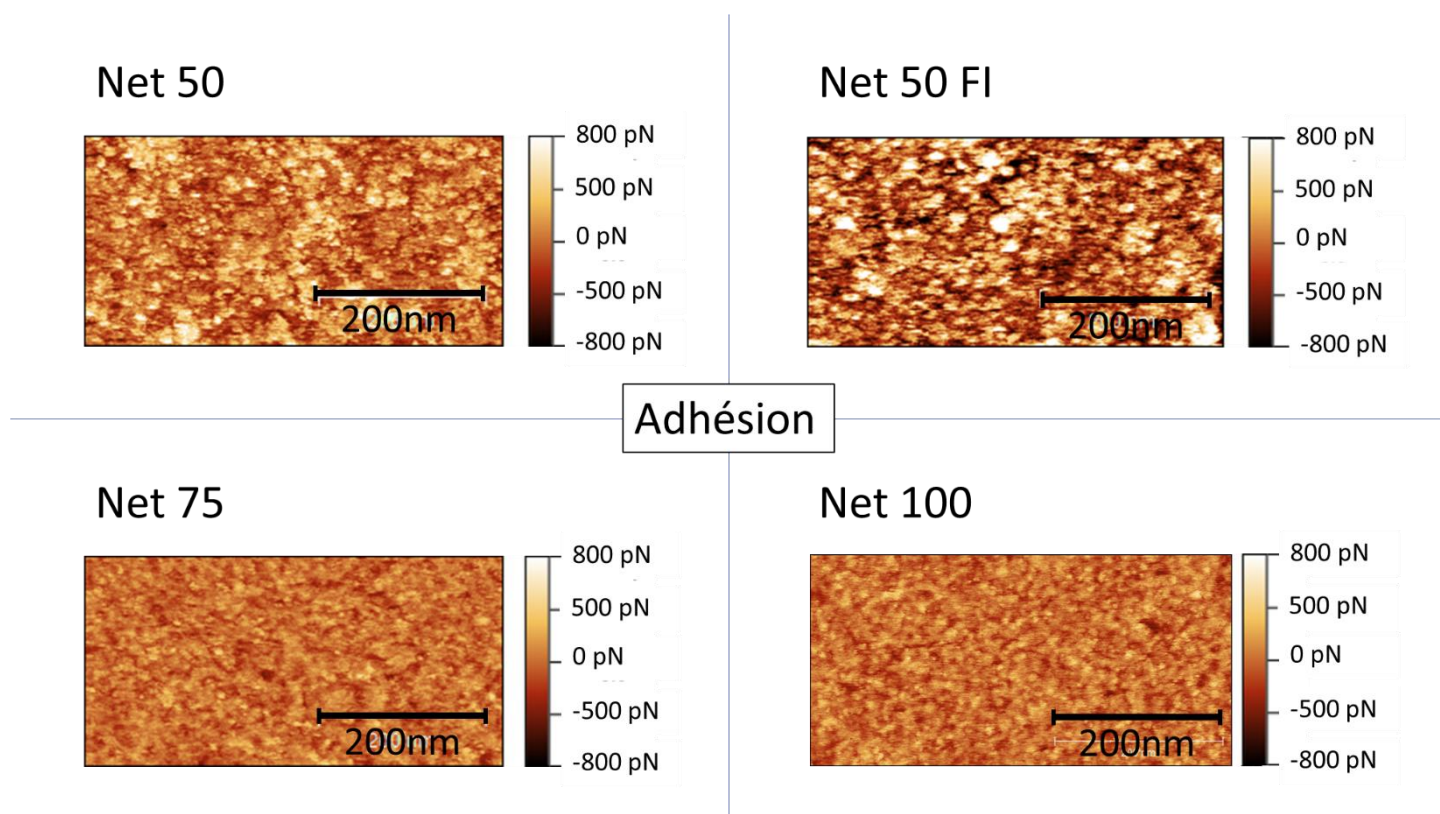


Figure III. 31 Images AFM des co-réseaux PDMS-r-PEG avec valeurs d'adhésion de la pointe à la surface de l'échantillon. Les valeurs étant centrées sur zéro, les valeurs positives (claires) correspondent aux zones où la pointe adhère peu (zones dures) et les valeurs négatives (foncées) aux zones où la pointe adhère plus (zones molles).

En première observation, quel que soit le taux de réticulation, les images AFM confirment l'existence d'une séparation de phase entre PEG et PDMS. On observe que les zones complaisantes ou visco-élastiques de PDMS forment des *inclusions* globalement sphériques tandis que les zones dures de PEG forment des *murs* (phase continue) autour de ces inclusions. Avec un taux de réticulation croissant, il apparaît une certaine *homogénéisation* des surfaces résultant de la diminution de la taille des domaines PDMS (inclusions) et PEG (murs). Ce résultat est conforme à ce que nous avons observé en DSC : l'enthalpie de fusion des domaines PEG diminue avec le taux de réticulation, ie. les domaines PEG diminuent et sont moins cristallisés,

les chaînes ayant moins de mobilité pour s'organiser. Les images AFM nous montrent que les domaines de PDMS suivent la même tendance et sont d'autant plus petits que le taux de réticulation est élevé.

Une estimation de la taille des domaines a été réalisée avec le logiciel Gwyddion, par mesure directe sur les images AFM. Pour un taux de réticulation de 50% (Net-50 et Net-50 FI), deux niveaux de structuration sont observés. De larges domaines de l'ordre de 25 et 30 nm sont observés. A l'intérieur de ces larges domaines, on observe des domaines plus petits de 5 à 10 nm correspondant directement à des zones de PDMS. Le co-réseau Net-100 présente des domaines de petites tailles comprises entre 5 et 10 nm. Enfin, pour le co-réseau Net-75, on observe à la fois des petits domaines comme pour Net-100 (5-10 nm) et des domaines plus larges comme pour Net-50 (25-30 nm).

Les images ont également été traitées par une fonction d'auto-corrélation radiale qui permet d'estimer la taille des objets (ici les inclusions de PDMS). Après application d'un modèle exponentiel ($y = Ae^{-x/x_0}$) sur les données expérimentales, cette fonction calcule la distance de perte de corrélation, x_0 , et renseigne donc sur la taille des objets. Pour les images en hauteur (z-sensor) on obtient les fonctions de corrélation de la Figure III. 32. Les longueurs de décroissance associées, i.e. la taille des inclusions, sont reportées dans le Tableau III. 10.

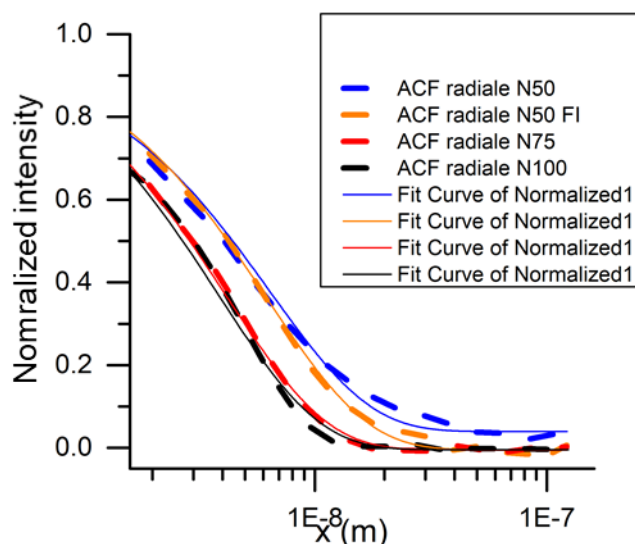


Figure III. 32 Fonctions d'auto-corrélation radiale des images AFM en hauteur avec modèle d'exponentielle décroissante $y = Ae^{-x/x_0}$

Tableau III. 10 Distance de corrélation x_0 /taille des inclusions PDMS, obtenues à partir des fonctions d'auto-corrélation

Distance de corrélation x_0 /taille des inclusions PDMS (nm)	
Net-50	11,0
Net-50 FI	8,3
Net-75	8,1
Net-100	7,2

La fonction d'auto-corrélation ne permet de calculer que la taille des petits objets, i.e. les grands domaines observés pour Net-50 et Net-50 FI ne sont pas atteignables. Les distances de corrélation calculées sont du même ordre de grandeur que la taille des petits domaines de PDMS mesurée par analyse des images (5-10 nm) et on note leur légère diminution avec l'augmentation du taux de réticulation.

La taille des murs (zones dures, PEG) entre les domaines mous (inclusions, PDMS) est assez difficile à mesurer. L'analyse des images AFM permet d'estimer que leur épaisseur est de l'ordre de 3 à 6 nm pour tous les échantillons. Cependant, la largeur de la pointe AFM étant de 2nm, ces mesures sont proches de sa limite de détection. Ainsi, la taille des domaines de PEG varie peu mais leur « nombre » augmente avec le taux de réticulation (quantité croissante de PEG dans le co-réseau). Il y a donc plus d'interfaces qui conduisent à des inclusions PDMS plus petites et réduisent la mobilité des chaînes PEG.

Comme nous l'avons vu au début de cette partie, on ne peut pas parler de structuration régulière avec un ordre à longue distance pour les réseaux.

Pour évaluer l'homogénéité des matériaux, la fonction de distribution des hauteurs mesurées (traitement statistique) a été appliquée à l'image AFM de chaque co-réseau (Figure III. 33). Un matériau homogène présentera une distribution fine des points de mesure tandis qu'un matériau non homogène aura une distribution large.

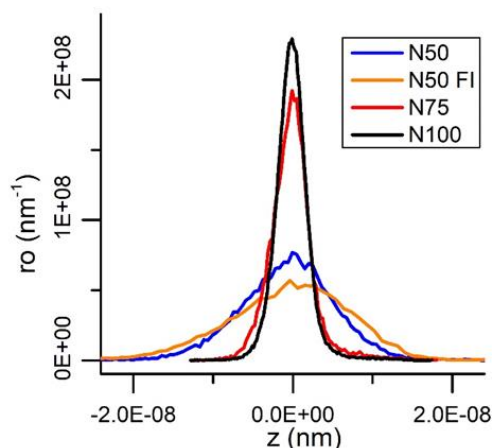


Figure III. 33 Fonctions de distribution des hauteurs des images AFM des co-réseaux PDMS-*r*-PEG en terme de probabilités

Cette analyse statistique confirme l'impression visuelle : plus le co-réseau est réticulé, plus il est homogène (distribution plus étroite). La diminution de la taille des inclusions PDMS (mous) et l'augmentation du nombre de murs PEG (durs) impliquent que les transitions entre phase plus rigide et phase moins rigide sont moins ressenties par la pointe AFM.

b. Etude de la séparation de phase par SAXS

i. Analyse SAXS de co-réseaux amphiphiles

Des études de co-réseaux amphiphiles par SAXS⁴⁰⁻⁴⁶ (diffusion de rayons X) et par SANS^{40,45,47} (diffusion de neutrons) sont reportées dans la littérature. Ces analyses sont souvent complétées par une étude par AFM permettant une description plus précise des co-réseaux.⁴⁰⁻⁴² En effet, les séparations de phase de morphologies irrégulières, de taille dispersée et sans ordre à longue distance sont observées en SAXS ou SANS sous la forme d'un pic large sans harmonique d'ordre supérieur (Figure III. 34). La taille des domaines observés par AFM est en accord avec les distances mesurées par SANS ou SAXS, mais l'analyse des images AFM permet également de mieux expliquer la forme des pics de diffusion.

Dans la plupart des cas, la valeur q_{max} , maximum du pic de diffusion, permet de mesurer la distance caractéristique de la séparation de phase.^{40-42,46} Pour décrire plus précisément la séparation de phase de co-réseaux amphiphiles, des modèles sont appliqués aux spectres expérimentaux, comme par exemple le modèle de sphères dures⁴⁰ (Figure III. 34 a) et b)) ou le modèle de core-shell^{43,47,48} (SANS : Figure III. 34 c) et d), et SAXS : Figure III. 35). Une attention particulière doit être apportée aux paramètres de modélisation pour être en accord avec les données expérimentales.

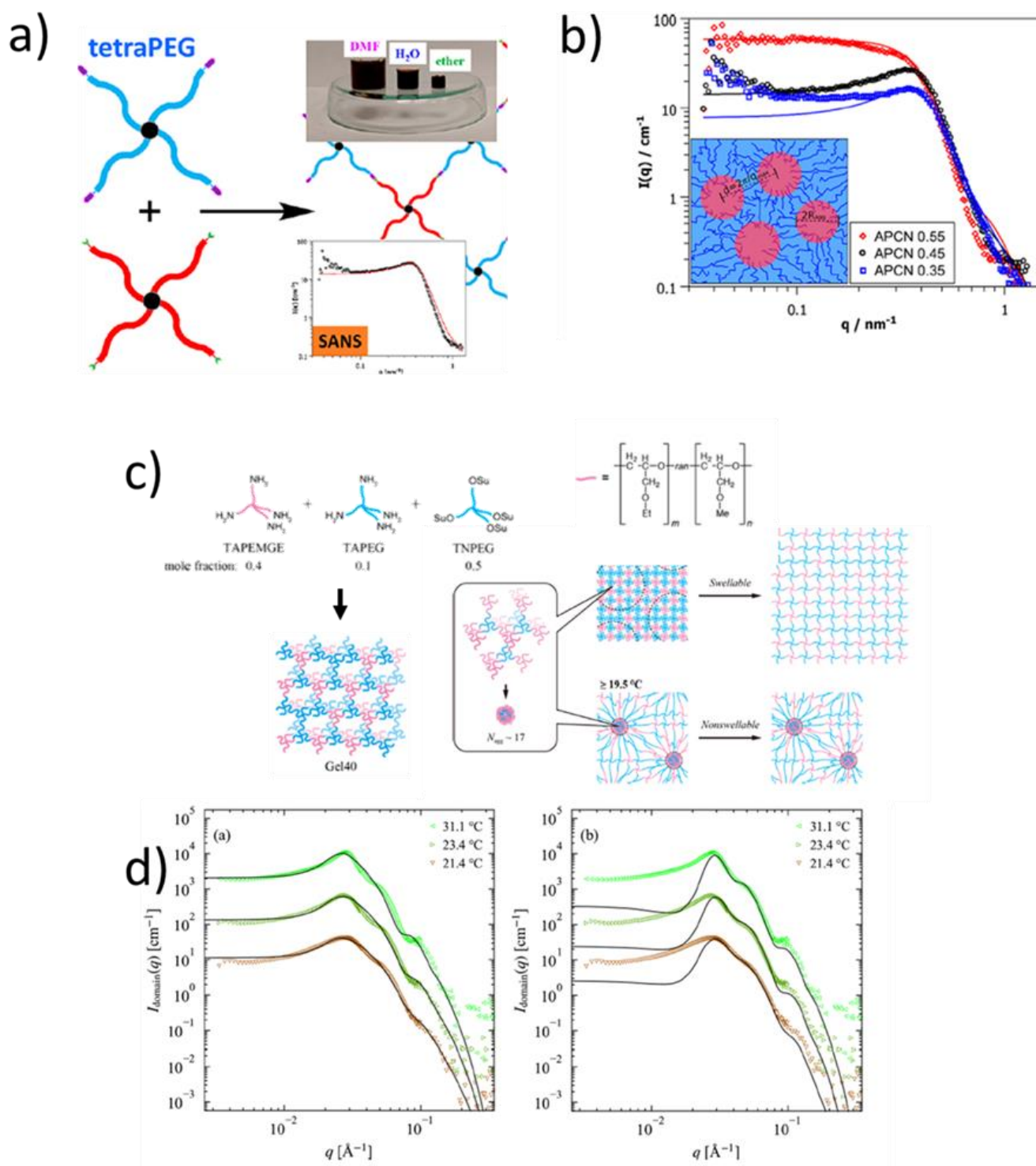


Figure III. 34 Co-réseaux PEG-l-PVDF : a) Structure chimique, b) spectres SANS des co-réseaux gonflés dans D₂O (points) et modèles de sphères dures (lignes) avec les paramètres géométriques R_{agg} , taille des domaines PVDF et d, la distance entre deux domaines (adapté de ⁴⁰).

Co-réseau PEG-l-PMGE : c) Représentation schématique, d) spectres SANS du co-réseau contracté (à gauche) et gonflé (à droite) et modèles de type core-shell sphérique (lignes). La qualité de la modélisation dépend de la gamme de q où le modèle est ajusté. Dans la figure à gauche, l'ensemble du spectre est utilisé tandis que dans le spectre de droite, le fit est partiel sur la gamme $0.03 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ (adapté de ⁴⁷)

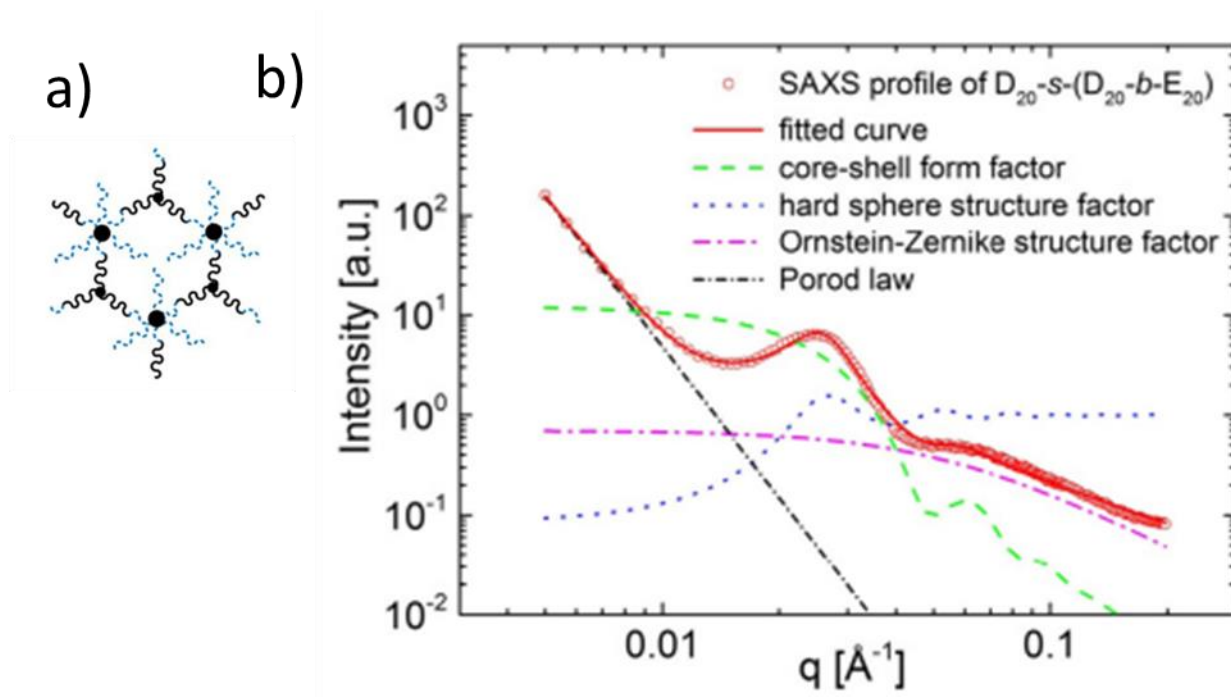


Figure III. 35 Co-réseau DMAEMA-EHMA (2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate – 2-éthylhexyl méthacrylate) :a) Représentation schématique du co-réseau (DMAEMA en bleu et EHMA en noir) b) diffractogramme SAXS de l'échantillon gonflé dans l'eau (points), modèle complet et contributions de chaque composante (lignes, cf. légende)(adapté de ⁴³)

ii. Analyse SAXS des co-réseaux PDMS-*r*-PEG

Les profils de diffusion des rayons X aux petits angles des co-réseaux PDMS-*r*-PEG sont présentés sur la Figure III. 36. Les mesures ont été effectuées par Nathan Van Zee et Clément Guibert. Quel que soit le taux de réticulation, on observe un pic large et pas d'harmonique.

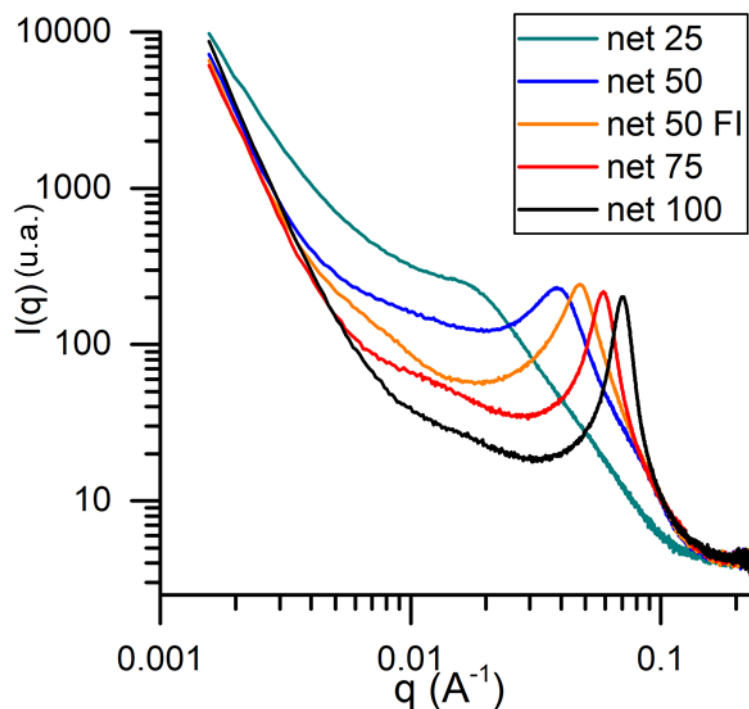


Figure III. 36 Diffractogrammes SAXS des co-réseaux PDMS-*r*-PEG

Ce type de diffractogrammes caractérise une séparation de phase avec une faible organisation à longue distance dans les matériaux.⁴⁹ Par exemple, l'analyse en SAXS de copolymères à blocs PS-PI montrent que s'ils sont linéaires, le spectre est bien résolu et montre un ordre à longue distance (harmoniques) tandis que s'ils sont cycliques, le spectre est peu résolu avec une faible organisation à longue distance (pas d'harmonique).⁵⁰ A partir du paramètre de Flory-Huggins, les auteurs ont suggéré une morphologie de sphères PI dans une matrice de PS dans une structure cubique faiblement ordonnée. Cette même observation a été faite pour des systèmes copolymères à blocs vitrimères.²⁷ Alors que les pré-polymères forment des morphologies bien définies (spectres SAXS résolus et harmoniques), les diffractogrammes SAXS des réseaux

qu'ils forment ne présentent plus qu'un unique pic large suggérant une séparation de phase mais une morphologie désorganisée .

Les diffractogrammes SAXS des co-réseaux PDMS-*r*-PEG ne présentent qu'un seul pic large : il existe donc une séparation de phase entre PDMS et PEG sans ordre à longue distance. Le pic large peut être associé à la distance caractéristique d de la séparation de phase dans le matériau. d^* est reliée au vecteur d'onde q_{max} selon l'équation (1)⁵¹ :

$$d^* = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (1)$$

On a reporté dans le Tableau III. 11, la distance caractéristique d des co-réseaux PDMS-*r*-PEG.

Tableau III. 11 Position q du pic de diffraction et distance caractéristique d des co-réseaux

	Net-25	Net-50	Net-50 FI	Net-75	Net-100
$q_{max} (\text{\AA}^{-1})$	0,0145	0,0382	0,0476	0,0589	0,0703
$d^* (\text{nm})$	43,3	16,4	13,2	10,6	8,9

La distance caractéristique d diminue avec l'augmentation du taux de réticulation. D'après les images AFM, on peut poser qu'il s'agit des inclusions sphériques de PDMS dans la matrice de PEG, les tailles caractéristiques étant similaires à celles mesurées en AFM.

On observe également que le pic s'affine avec l'augmentation de la densité de réticulation, ce qui traduit une moindre polydispersité des domaines de PDMS. Là encore, ce résultat est en accord avec les observations AFM d'une homogénéisation de la taille des inclusions PDMS (Figure III. 30, Figure III. 33).

Sur la base des observations AFM, nous avons modélisé les données SAXS par un modèle de type *core-shell* (2) développé pour des réseaux amphiphiles⁴³ et gels PEG-PDMS⁴⁸ analogues à nos co-réseaux PDMS-*r*-PEG (logiciel SaxsView) :

$$I(q) = I_0 P_{mic}(q) S_{HS}(q) + I_{solid-like}(q) + I_{Porod}(q) + I_{bkg} \quad (2)$$

avec I_0 un facteur d'échelle, $P_{mic}(q)$ le facteur de forme des objets sphériques *core-shell*,⁵² $S_{HS}(q)$ le facteur de structure pour des sphères dures (*core*),⁵³ $I_{solid-like}(q)$ la diffraction liée à l'inhomogénéité des réseaux, $I_{Porod}(q)$ une loi de Porod⁵⁴ et I_{bkg} le fond incohérent.

Ces différentes fonctions permettent de caractériser à différentes échelles un matériau présentant une séparation de phase. Le profil de diffusion peut être séparé en plusieurs domaines/régimes correspondant à des distances caractéristiques dans le matériau (Figure III. 37).⁵⁵

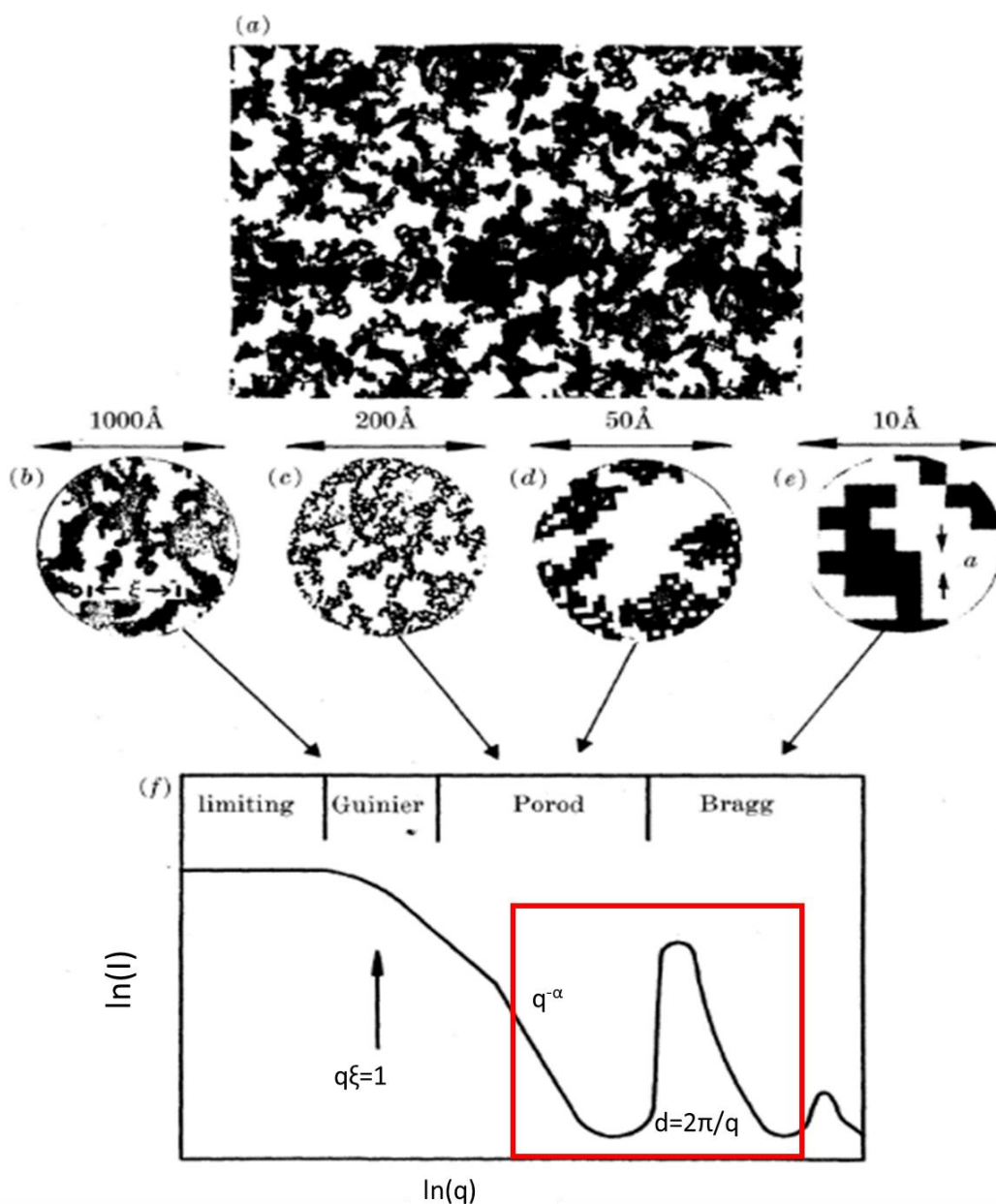


Figure III. 37 Représentation schématique d'un matériau présentant une séparation de phase. a) Profil 2D d'un matériau présentant une séparation de phase b-e) Présentation des différents niveaux d'observation d'un matériau présentant une séparation de phase f) Profil de diffusion d'un matériau, le carré rouge décrit le domaine observé pour nos spectres de diffusion⁵⁵

Dans le domaine de Bragg [$q : 0,01 - 0,2 \text{ \AA}^{-1}$] :

- $P_{mic}(q)$ le facteur de forme des objets sphériques *core-shell* a la forme suivante :

$$P_{mic}(q) = \frac{A}{V} F^2(q)$$

avec

$$F(q) = \frac{3}{V_s} \left[V_c (\rho_c - \rho_s) \frac{\sin(qr_c) - qr_c \cos(qr_c)}{(qr_c)^3} + V_s (\rho_s - \rho_{solv}) \frac{\sin(qr_s) - qr_s \cos(qr_s)}{(qr_s)^3} \right]$$

et r_c, V_c : rayon et volume du cœur (*core*) ; r_s, V_s : rayon et volume de l'écorce (*shell*) ; $\rho_c, \rho_s, \rho_{solv}$ les densités de longueur de diffusion du cœur, de l'écorce et du solvant.

Le modèle *core-shell* prévoit un cœur hydrophobe dense entouré de chaînes hydrophiles gonflées. Dans les co-réseaux PDMS-*r*-PEG, les écorces hydrophiles ne sont pas gonflées de solvant mais on peut penser qu'elles peuvent l'être par des chaînes PEG. On a donc fixé la densité de longueur de diffusion du cœur à celle du PDMS ($\rho_c = 8.89 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) et la densité de longueur de diffusion du solvant a été fixée à celle du PEG ($\rho_{solv} = 10.4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$)⁵⁶. Ces valeurs ont été calculées grâce au calculateur du logiciel SasView.

La densité de longueur de diffusion de l'écorce ρ_s est ajustée pour fitter le modèle aux données expérimentales. Sa valeur doit être comprise entre celle du PEG « pur » et du PDMS car elle traduit une transition non abrupte entre les deux domaines.

- La corrélation entre les domaines hydrophobes est décrite par un facteur de structure $S_{HS}(q)$ de sphères dures, dont le paramètre important est le rayon effectif R .

Ce facteur est défini pour des sphères impénétrables décrites par un potentiel interparticulaire $U(r)$ égal à :

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2R \\ 0, & r \geq 2R \end{cases}$$

Le rayon effectif R a été fixé à la somme du rayon de cœur et de l'épaisseur de l'écorce dans la modélisation.

L'introduction d'un facteur de structure dans notre modèle est nécessaire car les co-réseaux peuvent être assimilés à un régime concentré de particules *core-shell* où les

interactions interparticulaires sont suffisamment importantes pour conduire à l'apparition d'un pic de structure à la valeur q_{\max} .

La loi de Porod permet de décrire les inhomogénéités à longue distance dans le matériau et prend la forme :

$$I_{Porod}(q) = \frac{B}{q^\alpha}$$

avec B un facteur d'échelle et α l'exposant de Porod.

Dans les co-réseaux PDMS-*r*-PEG, elle correspond à la forte intensité de diffraction aux petites valeurs de q sur les spectres SAXS. L'exposant α correspond à une dimension fractale qui peut être en masse ou en surface. Si l'exposant est supérieur à 3, il s'agit d'une dimension fractale caractérisant la surface. Pour une interface lisse/nette entre les domaines, l'exposant α est égal à 4⁵⁷ tandis que pour une interface rugueuse, il vaut 3.^{58,59} Il existe naturellement des valeurs intermédiaires observées notamment dans des systèmes poreux⁵⁸.

La fonction $I_{solid-like}(q)$ permet de caractériser les inhomogénéités dans un réseau⁶⁰ et prend la forme :

$$I_{solid-like}(q) = C \exp(-q^2 \Xi^2)$$

avec C un facteur d'échelle et Ξ une longueur caractéristique.

Les inhomogénéités dans un réseau sont décrites par deux termes dont les grandeurs ξ et Ξ sont illustrées sur la Figure III. 38.

Le premier terme décrit les fluctuations à courte distance (grandes valeurs de q), ie. la longueur ξ sur la Figure III. 38 qui correspond aux inhomogénéités de concentration liées à la fluctuation thermique des chaînes polymères dans le solvant. Nous n'avons pas considéré ce terme dans le modèle car, d'une part nos échantillons sont en masse (sans solvant) et d'autre part, nous observons que cette composante est négligeable par rapport au pic de Bragg observé dans cette gamme de q .

Le second terme décrit les inhomogénéités statiques, ie. la distance de corrélation Ξ entre deux zones de densité de réticulation inhomogène dans le réseau polymère. D'après les observations AFM des co-réseaux PDMS-*r*-PEG, cette distance Ξ peut être associée à la distance entre deux

zones PDMS voisines, i.e. l'épaisseur des murs PEG dont on a posé que la densité de longueur diffusion est inhomogène (gradient entre l'interface et le centre du domaine PEG).

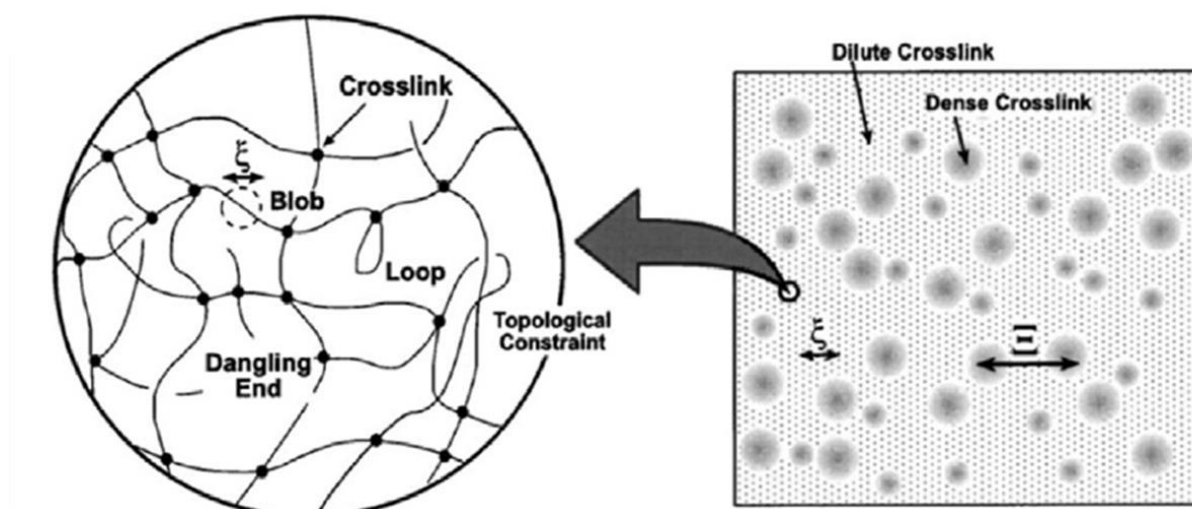


Figure III. 38 Représentation schématique des longueurs de corrélation caractéristiques dans un réseau présentant deux types d'inhomogénéités, l'une à courte distance ξ et l'autre à longue distance Ξ ⁶⁰

La modélisation des diffratogrammes des co-réseaux PDMS-*r*-PEG est présentée sur la Figure III. 39. La contribution de chacun terme, $P_{mic}(q)S_{HS}(q)$ (*core-shell*), $I_{Porod}(q)$ et $I_{solid-like}(q)$, est également donnée.

Les paramètres de chaque terme ajusté pour la modélisation sont rassemblés dans le Tableau III. 12.

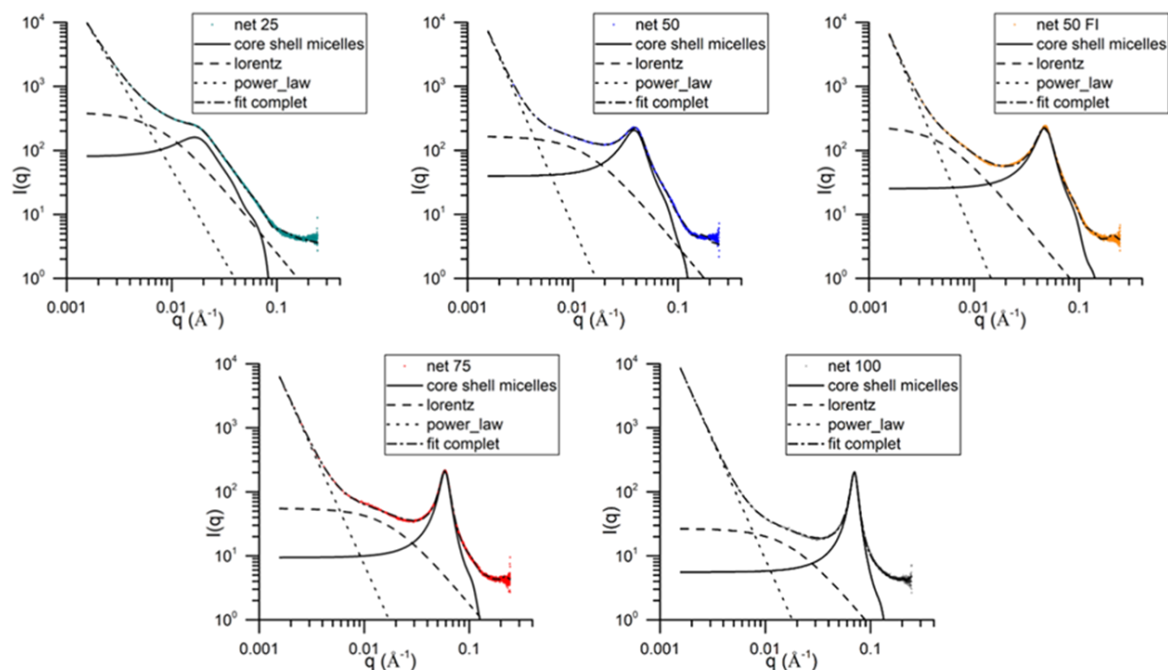


Figure III. 39 Modélisation des diffractogrammes SAXS des co-réseaux PDMS-r-PEG : données expérimentales en couleur, modèle complet et contributions de chaque terme représenté par des lignes (voir légende)

Tableau III. 12 Paramètres d'ajustement du modèle core-shell complet pour décrire l'organisation mésoscopique des co-réseaux

		$P_{mic}(q)$			$S_{HS}(q)$	$I_{Porod}(q)$	$I_{solid-like}(q)$	
	$d^* = \frac{2\pi}{q_{max}}$ (nm)	r_c (nm) rayon cœur	r_s (nm) épaisseur de l'écorce	ρ_s ($\times 10^{-6} \text{Å}^2$)	$R = r_c + r_s$ (nm) rayon effectif des sphères dures	α exposant de Porod	Ξ (nm) Longueur de corrélation	I_{bkgd}
Net 25	43,3	4,75	7,83	10,3	12,58	1,8	60,69	3,22
Net 50	16,4	3,29	4,13	10,28	7,42	3,7	6,22	3,96
Net 50 FI	13,2	3,12	3,34	10,25	6,46	3,4	8,22	3,87
Net 75	10,6	2,72	2,87	10,19	5,60	3,6	4,16	4,04
Net 100	8,9	2,51	2,37	10,13	4,88	3,6	3,82	4,23

En premier lieu, on observe que l'exposant α de Porod qui caractérise la dimension fractale de l'interface des domaines, est compris entre 3,4 et 3,7 à l'exception de Net 25. Les interfaces

sans être parfaitement lisses/nettes ($\alpha = 4$) sont assez bien définies (rugueuse $\alpha = 3$). La valeur pour Net-25 est très basse. Sans conduire à une macro-séparation, la faible quantité d'interfaces PDMS/PEG conduit à une réticulation inhomogène (larges domaines de PEG) et des irrégularités (possibilité de boucles de PEG).

Ce résultat se retrouve également dans la valeur de la longueur de corrélation Ξ entre densités de réticulation et que nous avons associée à l'épaisseur des murs PEG. Pour Net-25, cette distance est particulièrement importante. Pour les autres co-réseaux, elle est faible et, alors que l'AFM ne permettait pas d'observer une évolution de l'épaisseur des murs PEG, on constate qu'elle diminue quand le taux de réticulation augmente. L'organisation des matériaux est donc de plus en plus homogène. On notera que pour Net-50 FI les murs PEG sont plus importants et les interfaces plus rugueuses que pour Net-50, ce qui confirme son analyse DSC qui indique une séparation de phase PDMS/PEG plus marquée (domaines de PEG plus larges, moins d'interfaces, réticulation plus inhomogène).

Comme en AFM, on observe que la taille des domaines/inclusions PDMS (cœur) diminue quand le taux de réticulation augmente. Etant assimilés à des sphères, on peut estimer le volume d'une chaîne de PDMS selon :

$$V_{\text{chaîne PDMS}} = \frac{V_{\text{unité PDMS}} \times N}{N_A} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{PDMS}}^3$$

avec $V_{\text{unité PDMS}}$ le volume molaire d'une unité siloxane (76,5 cm³/mol), N le nombre d'unité siloxane ($M_{\text{nAMS 163}} = 50\,000$ g/mol, soit $N \sim 665$) et N_A le nombre d'Avogadro (6,023 10²³ mol⁻¹).

Le volume estimé vaut 81,16 nm³ soit un rayon r_{PDMS} de 2,68 nm, valeur comparable au rayon du cœur pour les co-réseaux Net-75 et Net-100. Pour les co-réseaux Net-50 et Net-50 FI, la valeur est plus proche du rayon de giration d'une chaîne PDMS idéale de 3,35 nm ($R_g = a\sqrt{N}/\sqrt{6}$, avec a 3,18 Å pour une unité O-Si-O en configuration *trans*⁶¹ et $N \sim 665$). Il est également raisonnable de penser que la première approximation ne soit plus valable, notamment pour Net-25, la séparation de phase étant plus marquée.

Pour l'écorce de chaînes PEG, la distance bout-à-bout d'une chaîne idéale de PEG est estimée par :

$$\langle r \rangle = \sqrt{Na}$$

avec N le nombre d'unités EG ($M_n = 1500$ g/mol, $N = 34$) et a la longueur d'une unité EG (0,4 nm). Cette distance $\langle r \rangle$ vaut 2,3 nm, valeur comparable à l'épaisseur de l'écorce pour les co-réseaux les plus homogènes Net-75 et Net-100. Cette valeur est cependant un peu plus faible que l'épaisseur des murs PEG, Ξ , et peut s'expliquer par la nécessité des chaînes PEG de s'étirer entre deux domaines de PDMS qu'elles relient. Cet étirement sera d'autant plus marqué que la densité de réticulation est inhomogène et que les domaines de PDMS plus séparés (Net-25, Net-50 et Net-50 FI).

Enfin on note que la densité de longueur de diffusion de l'écorce ρ_s varie peu avec la densité de réticulation et est proche de celle du PEG pur ($10,4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). La composition de l'écorce semble donc assez uniforme et peu perturbée par le cœur PDMS. On note toutefois que l'influence du cœur PDMS est d'autant plus marquée (ρ_s diminue) que l'écorce et le mur de PEG sont fins.

Conclusion

Des co-réseaux PDMS-*r*-PEG avec des taux de réticulation variable ont été formés par la méthode *grafting to* en une étape (*one-pot*). Leur formation est confirmée par spectroscopie FTIR, analyse thermomécanique (DMA) et tests de gonflement en solvant sélectif et non sélectif. Les matériaux sont vitrimères et peuvent être remis en forme à chaud. L'énergie d'activation, identique pour tous les co-réseaux (50 kJ/mol), est caractéristique d'une réaction d'échange de transimination.^{13,62,63} Ainsi, même pour les co-réseaux « tout imine », les traces d'amines libres catalysent la transimination, la métathèse des imines, beaucoup plus lente, n'est a priori pas observée. La remise en forme à chaud conduit cependant à la formation d'un réseau permanent d'autant plus important que le matériau est peu réticulé. Nous avons identifié que ce sont les amines pendantes qui réagissent avec le squelette siloxane qui sont à l'origine de ce phénomène. En effet, pour le co-réseau à 100% de points de réticulation imine et le co-réseau à 50% de réticulation à imines pendantes, cette dégradation n'est quasiment pas observée et les propriétés des réseaux sont conservées sur plusieurs cycles.

Les co-réseaux sont également recyclables en présence d'acide (hydrolyse des points de réticulation imines) ou de compétiteurs (réaction d'échange avec amine ou benzaldéhyde).

Les matériaux obtenus sont transparents, ce qui est caractéristique d'une séparation de phase de deux blocs polymères incompatibles. L'analyse thermomécanique confirme cette séparation : trois transitions correspondant aux transitions thermiques des différents blocs sont observées (T_g du PDMS (-120 °C), T_g du PEG (-50 °C) et T_f du PEG (20 °C)). La séparation de phase a été caractérisée par AFM et SAXS. Les images AFM montrent que les co-réseaux s'organisent en inclusions sphériques de PDMS dans une phase continue de PEG (murs de 3-6 nm). Les domaines de PDMS diminuent lorsque le taux de réticulation augmente et la structuration s'homogénéise sans toutefois présenter un ordre à longue distance. Pour Net-100, les inclusions PDMS sont de l'ordre de 5-10 nm avec une faible dispersité. Pour des taux de réticulation plus faibles, on voit apparaître de plus en plus de domaines plus larges (25-30 nm), élargissant la dispersité. Ces résultats sont confirmés par l'analyse SAXS. La modélisation des diffractogrammes par un modèle core-shell permet de montrer une interface assez nette entre les inclusions PDMS (cœurs) et les murs de PEG. La taille des deux domaines diminue avec le taux de réticulation. Aux forts taux de réticulation, les dimensions moléculaires des blocs PDMS et PEG sont compatibles avec celles de la structure, qui sans atteindre un ordre à longue distance, est plus homogène.

Annexe A : Matériels et Méthodes

a. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée avec un spectromètre Brucker Tensor 37 sur des échantillons solides et enregistrée en mode réflexion totale atténuée (ATR).

b. RMN

Les spectres RMN ^1H ont été acquis sur un spectromètre Brucker AVANCE 400 à 400 MHz à 297 K et référencés par rapport au signal résiduel du solvant deutéré.

c. Tests de gonflement

Les échantillons (masse initiale $m_i \sim 200$ mg) ont été immergés dans le solvant (THF ou autre) (typiquement 100 mL) à température ambiante et pesés après 48 heures ($m_{\text{gonflé}}$). Après séchage à l'air libre, l'échantillon a été de nouveau pesé (m_{sec}).

On peut alors calculer la fraction soluble et le taux de gonflement :

$$\text{fraction soluble (\%)} = \frac{m_i - m_{\text{sec}}}{m_i} * 100$$

$$\text{taux de gonflement (\%)} = \frac{m_{\text{gonflé}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sec}}} * 100$$

Pour chaque réseau, deux ou trois échantillons différents ont été mis à gonfler dans les mêmes conditions. Une valeur d'incertitude a ainsi pu être calculée.

La valeur de l'incertitude a été déterminée par la formule suivante $U_A = k \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ avec σ_{n-1} l'écart type standard, k le coefficient de student, et n le nombre de mesures.

d. Rhéologie

Les propriétés linéaires viscoélastiques des réseaux PDMS-*r*-PEG ont été mesurées sur un rhéomètre rotationnel Anton Paar MCR 501 équipé d'une géométrie à plans parallèles de 25 mm. La géométrie supérieure est un disque en acier inoxydable et la partie inférieure est une coupelle jetable en aluminium. Le four à convection sous air permet un contrôle de température de ± 0.5 °C. Durant toutes les expériences, une force normale de 0,1N est appliquée afin de garantir un bon contact entre la géométrie et l'échantillon. Les échantillons ont été préparés par

compression-moulage (110 °C, 3 tonnes, 30 mn) sous forme de disques de 25 mm de diamètre et d'une épaisseur de 1,5 mm.

i. Balayage en fréquence

Les expériences de balayage en fréquence (analyse spectromécanique) ont été réalisées à différentes températures, en cisaillement avec une déformation de 1% et dans la gamme de fréquences 10^2 - 10^2 rad.s⁻¹.

ii. Relaxation de contrainte

Les expériences de relaxation de contrainte ont été réalisées à différentes températures en appliquant une déformation de 1% à t=0. Le module de relaxation G a été enregistré au cours du temps.

e. Remises en forme

Pour étudier leur recyclage, des petits morceaux des co-réseaux ont été pressés à 110 °C sous 3 tonnes pendant 15min.

f. Dissolution des co-réseaux en présence d'acide et de compétiteurs

Les échantillons (typiquement 50 mg) sont immergés dans 3 mL de THF contenant un compétiteur (acide acétique, n-butyl amine et benzaldéhyde) à la concentration de 2 mol.L⁻¹. Leur dissolution est estimée visuellement. En cas de dissolution incomplète, la fraction insoluble est trop fragile pour pouvoir être retirée, séchée, pesée et analysée.

g. DSC

Les températures de transition vitreuse et les températures et enthalpies de fusion des co-réseaux ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Les cycles de température ont été réalisés entre -145 °C et 125 °C avec une rampe de température de 10 °C/min, avec un instrument TA Q1000 équipé d'un refroidissement à l'azote liquide et calibré avec des saphirs et de l'indium métallique hautement pur. Tous les échantillons ont été analysés dans des capsules scellées hermétiquement (5-10 mg/échantillon). Les valeurs reportées proviennent du second cycle de chauffage.

h. ATG

Les analyses thermogravimétriques ont été conduites sur un appareil TG 209 F1 Libra de la marque Netzsch sous un flux d'azote. Les échantillons ont été chauffés de 25 à 600 °C avec une rampe de 10 °C/min.

i. DMA

Les expériences de DMA ont été conduites sur un appareil TA Q800 en mode tension. Les rampes de températures ont été réalisées entre -130 °C et 125 °C à 3 °C/min avec une amplitude maximale de déformation de 1% et une fréquence fixée à 1Hz.

j. AFM

Mode *peak force tapping* :

Dans ce mode, la pointe fixée au cantilever est amenée au contact de l'échantillon jusqu'à une force limite, de quelques pN à quelques nN, à une fréquence élevée (1 kHz). Pour nos expériences, la force a été fixée à 200 pN avec une amplitude d'oscillation de 80 nm. Pour optimiser la résolution, la pointe choisie est une pointe Bruker de type *scan assist*, avec une raideur typique de 0,4 N/m et un rayon de courbure de l'ordre de 2 nm.

La technique d'approche retrait rapide permet de s'affranchir des problèmes de frottements, classiquement obtenus par des méthodes d'AFM au contact.

k. SAXS

Les échantillons étudiés en SAXS ont été préparés par compression-moulage dans une rondelle. Les expériences de SAXS ont été réalisées sur la ligne SWING au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France). La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 0.775 \text{ \AA}$ ($E = 16 \text{ keV}$). Le détecteur est localisé à 6m de l'échantillon pour couvrir la gamme de vecteur d'onde q 0,0018-0,28 \AA^{-1} . Le logiciel Foxtrot a été utilisé pour convertir les spectres 2D en profils de diffusion des rayons X aux petits angles 1D (non corrigés). Les fonctions de densités électroniques de corrélation ont été calculées avec le logiciel SasView.

Annexe B : Modélisations exponentielles étirées appliquées sur les courbes de relaxation contrainte du co-réseau Net-100

30 °C				
A	Y0	τ_R (s)	beta	R ²
0.95	0.05	928.57344	0.53422	0.98941
40 °C				
A	Y0	τ_R (s)	beta	R ²
0.95	0.05	519.71689	0.58763	0.98925
50 °C				
A	Y0	τ_R (s)	beta	R ²
0.95	0.05	288.46941	0.69306	0.98685
60 °C				
A	Y0	τ_R (s)	beta	R ²
0.95	0.05	138.48186	0.72302	0.98415

Annexe C : Détermination des temps de relaxation par superposition temps-température (TTS)

Les résultats de rhéologie ont également été traités par la méthode de superposition temps-température.^{64,65} Le principe de cette méthode est de créer une courbe maîtresse couvrant une gamme de fréquences plus large en décalant les courbes obtenues à différentes températures selon un coefficient translationnel a_T par rapport à une température de référence T_0 (T_0 choisi : 80 °C).

Pour les réseaux PDMS-*r*-PEG Net-25, Net-50 et Net-75, les coefficients translationnels ont été obtenus dans l'espace fréquentiel (principe de superposition appliqué aux courbes de balayage en fréquence) alors que pour le réseau Net-100, le coefficient translationnel a été obtenu dans l'espace temporel (principe de superposition appliqué aux expériences de relaxation de contrainte)(Figure III. 40). Pour obtenir des valeurs comparables pour tous les réseaux, l'inverse de la valeur du coefficient translationnel a été pris pour le co-réseau Net-100.

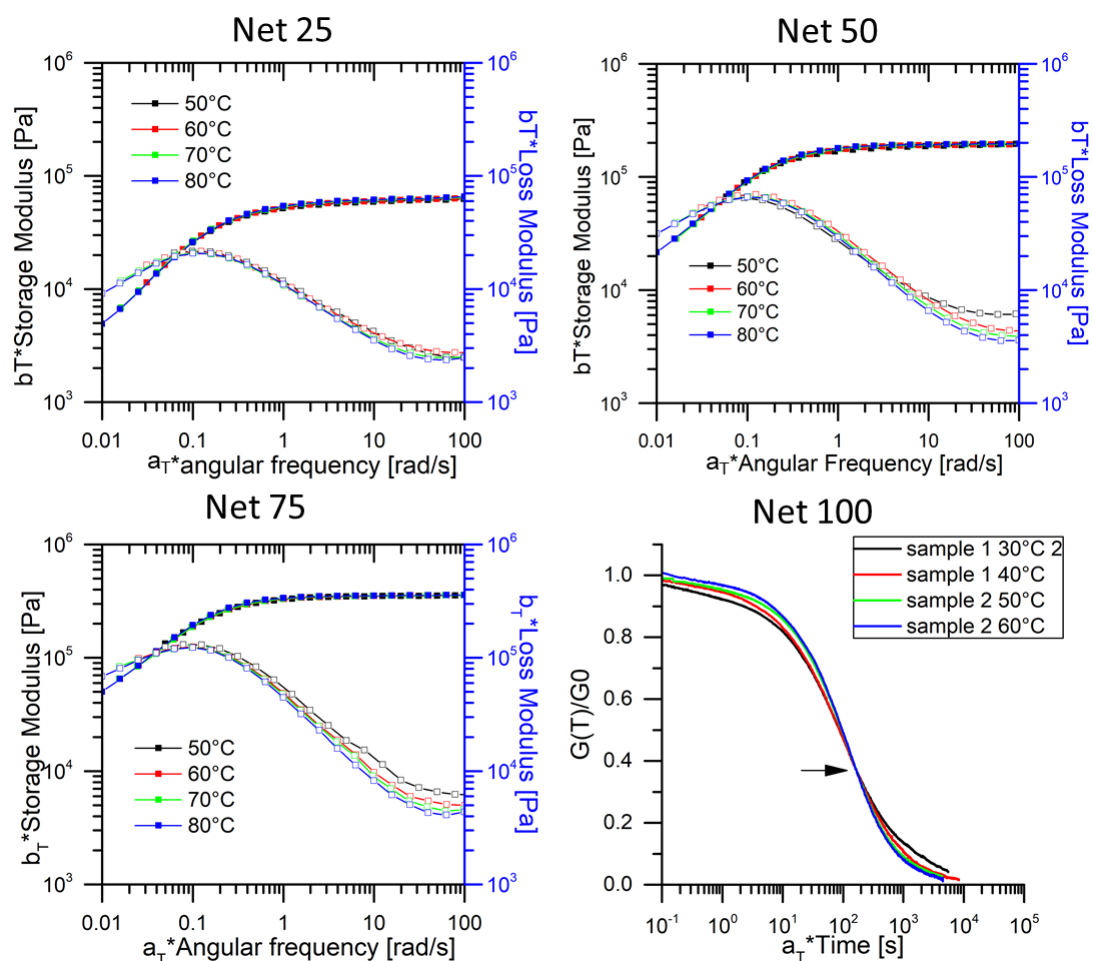


Figure III. 40 Application du principe de superposition temps-température sur les courbes rhéologiques présentées précédemment pour les différents réseaux

Si le matériau suit un processus de relaxation de type Arrhenius, le coefficient translationnel a_T suit la loi suivante :

$$a_T = a_T e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}$$

On a reporté sur la figure III.36 la relation précédente et les énergie d'activation qui peuvent en être extraites sont rassemblées dans le tableau III.11.

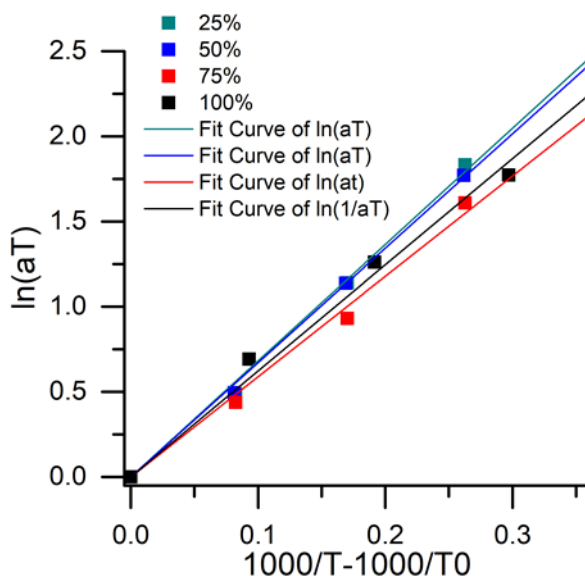


Figure III. 41 $\log(aT)$ en fonction de l'inverse de la température pour les différents réseaux : modèle d'Arrhenius confirmé par les modèles linéaires dans le cadre de l'application du principe de superposition temps-température

Tableau III. 13 Compilations des valeurs d'énergie d'activation obtenues dans le cadre des modèles linéaires de la Figure III. 41

Co-réseaux	Net 25	Net 50	Net 75	Net 100
E_a (kJ.mol ⁻¹)	58±2	57±1	51±3	49±3

Les énergies d'activation sont légèrement différentes pour les différents co-réseaux. L'étude de la Figure III. 41 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** peut apporter une première explication : on observe une dégradation des modélisations linéaires de $\ln(aT)$ lorsque la densité de réticulation augmente. Cette altération provient du traitement des données, la qualité des superpositions diminuant (visible sur le module de perte des co-réseaux Net-50 et Net-75 et sur les courbes de relaxation de contrainte du Net-100). En effet, le processus de relaxation des co-réseaux est plus complexe qu'un seul processus de relaxation, ce qui pouvait être anticipé pour

le co-réseau Net-100 dont les courbes de relaxation de contrainte ont été modélisées par des fonctions exponentielles étirées avec un coefficient β dépendant de la température.

Néanmoins, les valeurs d'énergie d'activation obtenues par cette méthode sont comparables à celles obtenues plus classiquement, confirmant également que les co-réseaux relaxent par un mécanisme associatif de transimination. Les courbes étant normalisées, aucune comparaison des facteurs pré-exponentiels n'est possible.

Références

- (1) Biron, M. Élastomères thermoplastiques (TPE). **2000**, 39.
- (2) Daimon, H.; Okitsu, H.; Kumanotani, J. Glass Transition Behaviors of Random and Block Copolymers and Polymer Blends of Styrene and Cyclododecyl Acrylate. I. Glass Transition Temperatures. *Polym J* **1975**, 7 (4), 460–466. <https://doi.org/10.1295/polymj.7.460>.
- (3) Paaanen, A.; Vaari, J.; Verho, T. Crystallization of Cross-Linked Polyethylene by Molecular Dynamics Simulation. *Polymer* **2019**, 171, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.03.040>.
- (4) Patra, S.; Ajayan, P. M.; Narayanan, T. N. Dynamic Mechanical Analysis in Materials Science: The Novice's Tale. *Oxford Open Materials Science* **2020**, 1 (1), itaa001. <https://doi.org/10.1093/oxfmat/itaa001>.
- (5) Snyder, R. L.; Lidston, C. A. L.; De Hoe, G. X.; Parvulescu, M. J. S.; Hillmyer, M. A.; Coates, G. W. Mechanically Robust and Reprocessable Imine Exchange Networks from Modular Polyester Pre-Polymers. *Polym. Chem.* **2020**, 10.1039/C9PY01957J. <https://doi.org/10.1039/C9PY01957J>.
- (6) Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity: By L.R.G. Treloar*, 3rd ed.; Oxford classic texts in the physical sciences; Clarendon Press ; Oxford University Press: Oxford : New York, 2005.
- (7) Cunha, R. H.; Nele, M.; Dias, M. L. Reaction and Thermal Behavior of Vitrimer-like Polyhydroxy Esters Based on Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, 137 (43), 49329. <https://doi.org/10.1002/app.49329>.
- (8) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer* **2001**, 42 (6), 2395–2402. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00652-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00652-2).
- (9) Liu, Y.; Tang, Z.; Chen, J.; Xiong, J.; Wang, D.; Wang, S.; Wu, S.; Guo, B. Tuning the Mechanical and Dynamic Properties of Imine Bond Crosslinked Elastomeric Vitrimers by Manipulating the Crosslinking Degree. *Polym. Chem.* **2020**, 11 (7), 1348–1355. <https://doi.org/10.1039/C9PY01826C>.
- (10) Chen, Y.; Tang, Z.; Liu, Y.; Wu, S.; Guo, B. Mechanically Robust, Self-Healable, and Reprocessable Elastomers Enabled by Dynamic Dual Cross-Links. *Macromolecules* **2019**, 52 (10), 3805–3812. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00419>.
- (11) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Edition. **1980**, 2.
- (12) Schoustra, S. K.; Dijksman, J. A.; Zuilhof, H.; Smulders, M. M. J. Molecular Control over Vitrimer-like Mechanics – Tuneable Dynamic Motifs Based on the Hammett Equation in Polyimine Materials. *Chem. Sci.* **2020**, 10.1039/D0SC05458E. <https://doi.org/10.1039/D0SC05458E>.
- (13) Miao, J.-T.; Ge, M.; Peng, S.; Zhong, J.; Li, Y.; Weng, Z.; Wu, L.; Zheng, L. Dynamic Imine Bonds Based Shape Memory Polymers with Permanent Shape Reconfigurability

- for 4D Printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, acsami.9b14145. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14145>.
- (14) Agulhon, P.; Robitzer, M.; Habas, J.-P.; Quignard, F. Influence of Both Cation and Alginate Nature on the Rheological Behavior of Transition Metal Alginate Gels. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *112*, 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.097>.
- (15) Li, L.; Chen, X.; Jin, K.; Torkelson, J. M. Vitrimers Designed Both To Strongly Suppress Creep and To Recover Original Cross-Link Density after Reprocessing: Quantitative Theory and Experiments. *Macromolecules* **2018**, *51* (15), 5537–5546. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00922>.
- (16) Fancey, K. S. A Mechanical Model for Creep, Recovery and Stress Relaxation in Polymeric Materials. *J Mater Sci* **2005**, *40* (18), 4827–4831. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2020-x>.
- (17) Krishnakumar, B.; Sanka, R. V. S. P.; Binder, W. H.; Parthasarthy, V.; Rana, S.; Karak, N. Vitrimers: Associative Dynamic Covalent Adaptive Networks in Thermoset Polymers. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *385*, 123820. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123820>.
- (18) Angot, F. Élastomères siloxanes à liens dynamiques, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, 2016.
- (19) Ciaccia, M.; Cacciapaglia, R.; Mencarelli, P.; Mandolini, L.; Stefano, S. D. Fast Transimination in Organic Solvents in the Absence of Proton and Metal Catalysts. A Key to Imine Metathesis Catalyzed by Primary Amines under Mild Conditions. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (5), 2253–2261. <https://doi.org/10.1039/C3SC50277E>.
- (20) Ciaccia, M.; Pilati, S.; Cacciapaglia, R.; Mandolini, L.; Stefano, S. D. Effective Catalysis of Imine Metathesis by Means of Fast Transiminations between Aromatic–Aromatic or Aromatic–Aliphatic Amines. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (20), 3282–3287. <https://doi.org/10.1039/C4OB00107A>.
- (21) Godoy-Alcántar, C.; Yatsimirsky, A. K.; Lehn, J.-M. Structure-Stability Correlations for Imine Formation in Aqueous Solution. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18* (10), 979–985. <https://doi.org/10.1002/poc.941>.
- (22) Zuckerman, R. L.; Krska, S. W.; Bergman, R. G. Zirconium-Mediated Metathesis of Imines: A Study of the Scope, Longevity, and Mechanism of a Complicated Catalytic System. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (5), 751–761. <https://doi.org/10.1021/ja992869r>.
- (23) Burland, M. C.; Meyer, T. Y. Iminophosphorane Mediated Imine Metathesis. *7*.
- (24) Hamzaoui, B.; Pelletier, J. D. A.; Abou-Hamad, E.; Basset, J.-M. Well-Defined Silica-Supported Zirconium–Imido Complexes Mediated Heterogeneous Imine Metathesis. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (25), 4617–4620. <https://doi.org/10.1039/C6CC00471G>.
- (25) Cantrell, G. K.; Geib, S. J.; Meyer, T. Y. Ring-Opening of a Cyclic Imine: The First Step of Imine ROMP. **1999**, *3*.

- (26) Tao, Y.; Fang, L.; Zhou, J.; Wang, C.; Sun, J.; Fang, Q. Gel–Sol Transition of Vanillin-Based Polyimine Vitrimers: Imparting Vitrimers with Extra Welding and Self-Healing Abilities. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, acsapm.9b00809. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00809>.
- (27) Ishibashi, J. S. A.; Pierce, I. C.; Chang, A. B.; Zografos, A.; El-Zaatari, B. M.; Fang, Y.; Weigand, S. J.; Bates, F. S.; Kalow, J. A. Mechanical and Structural Consequences of Associative Dynamic Cross-Linking in Acrylic Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2021**, *54* (9), 3972–3986. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02744>.
- (28) Stukenbroeker, T.; Wang, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L. Polydimethylsiloxane Quenchable Vitrimers. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (43), 6590–6593. <https://doi.org/10.1039/C7PY01488K>.
- (29) Spiesschaert, Y.; Guerre, M.; Imbernon, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. Filler Reinforced Polydimethylsiloxane-Based Vitrimers. *Polymer* **2019**, *172*, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.03.075>.
- (30) Lacombe, J. *Organisation multi-échelle de matériaux polymères contrôlée par la chimie aux interfaces*. <http://www.theses.fr>. <http://www.theses.fr/s176174> (accessed 2018-07-29).
- (31) Abetz, V.; Simon, P. F. W. Phase Behaviour and Morphologies of Block Copolymers. In *Block Copolymers I*; Abetz, V., Ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2005; Vol. 189, pp 125–212. https://doi.org/10.1007/12_004.
- (32) Feigin, L. A.; Svergun, D. I. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*; Taylor, G. W., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1987. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6624-0>.
- (33) Eaton, P. J.; West, P. *Atomic Force Microscopy*; Oxford University Press: Oxford ; New York, 2010.
- (34) Xu, J.; Qiu, M.; Ma, B.; He, C. “Near Perfect” Amphiphilic Conetwork Based on End-Group Cross-Linking of Polydimethylsiloxane Triblock Copolymer via Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (17), 15283–15290. <https://doi.org/10.1021/am5037252>.
- (35) Scherble, J.; Thomann, R.; Béla; Müllhaupt, R. Formation of CdS Nanoclusters in Phase-Separated Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate)-*l*-Polyisobutylene Amphiphilic Conetworks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2001**, *39* (12), 1429–1436. <https://doi.org/10.1002/polb.1114>.
- (36) Tiller, J. C.; Sprich, C.; Hartmann, L. Amphiphilic Conetworks as Regenerative Controlled Releasing Antimicrobial Coatings. *Journal of Controlled Release* **2005**, *103* (2), 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.12.002>.
- (37) Bruns, N.; Tiller, J. C. Amphiphilic Network as Nanoreactor for Enzymes in Organic Solvents. *Nano Lett.* **2005**, *5* (1), 45–48. <https://doi.org/10.1021/nl048413b>.

- (38) Bruns, N.; Scherble, J.; Hartmann, L.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; Tiller, J. C. Nanophase Separated Amphiphilic Conetwork Coatings and Membranes. *Macromolecules* **2005**, *38* (6), 2431–2438. <https://doi.org/10.1021/ma047302w>.
- (39) Fodor, C.; Kali, G.; Thomann, R.; Thomann, Y.; Iván, B.; Mülhaupt, R. Nanophasic Morphologies as a Function of the Composition and Molecular Weight of the Macromolecular Cross-Linker in Poly(N-Vinylimidazole)-l-Poly(Tetrahydrofuran) Amphiphilic Conetworks: Bicontinuous Domain Structure in Broad Composition Ranges. *RSC Adv.* **2017**, *7* (12), 6827–6834. <https://doi.org/10.1039/C6RA25356C>.
- (40) Apostolides, D. E.; Patrickios, C. S.; Sakai, T.; Guerre, M.; Lopez, G.; Améduri, B.; Ladmiral, V.; Simon, M.; Gradzielski, M.; Clemens, D.; Krumm, C.; Tiller, J. C.; Ernould, B.; Gohy, J.-F. Near-Model Amphiphilic Polymer Conetworks Based on Four-Arm Stars of Poly(Vinylidene Fluoride) and Poly(Ethylene Glycol): Synthesis and Characterization. *Macromolecules* **2018**, *51* (7), 2476–2488. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02475>.
- (41) Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. Synthesis and Characterization of Anionic Amphiphilic Model Conetworks Based on Methacrylic Acid and Methyl Methacrylate: Effects of Composition and Architecture. *Macromolecules* **2007**, *40* (6), 2192–2200. <https://doi.org/10.1021/ma062400y>.
- (42) Benski, L.; Viran, I.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C. Small-Angle X-Ray Scattering Measurements on Amphiphilic Polymer Conetworks Swollen in Orthogonal Solvents. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2021**, *222* (1), 2000292. <https://doi.org/10.1002/macp.202000292>.
- (43) Zhang, X.; Kyriakos, K.; Rikkou-Kalourkoti, M.; Kitiri, E. N.; Patrickios, C. S.; Papadakis, C. M. Amphiphilic Single and Double Networks: A Small-Angle X-Ray Scattering Investigation. *Colloid Polym Sci* **2016**, *294* (6), 1027–1036. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3856-0>.
- (44) Yamamoto, K.; Ito, E.; Fukaya, S.; Takagi, H. Phase-Separated Conetwork Structure Induced by Radical Copolymerization of Poly(Dimethylsiloxane)- α,ω -Diacrylate and *N,N*-Dimethylacrylamide. *Macromolecules* **2009**, *42* (24), 9561–9567. <https://doi.org/10.1021/ma9009774>.
- (45) Yamamoto, K.; Ito, E.; Mori, Y. SAXS and SANS Studies on the Phase-Separated Network Structure of Amphiphilic Copolymer Composed of Poly(Dimethyl Siloxane) and Poly(*N,N*-Dimethyl Acrylamide) Gels Swollen in Water and a Water/Methanol Mixture. *Macromolecular Symposia* **2019**, *385* (1), 1800181. <https://doi.org/10.1002/masy.201800181>.
- (46) Domján, A.; Erdödi, G.; Wilhelm, M.; Neidhöfer, M.; Landfester, K.; Iván, B.; Spiess, H. W. Structural Studies of Nanophase-Separated Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate)-*l*-Polyisobutylene Amphiphilic Conetworks by Solid-State NMR and Small-Angle X-Ray Scattering. *Macromolecules* **2003**, *36* (24), 9107–9114. <https://doi.org/10.1021/ma034891h>.
- (47) Nakagawa, S.; Li, X.; Kamata, H.; Sakai, T.; Gilbert, E. P.; Shibayama, M. Microscopic Structure of the “Nonswellable” Thermoresponsive Amphiphilic Conetwork.

- Macromolecules* **2017**, *50* (8), 3388–3395. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00486>.
- (48) Hiroi, T.; Kondo, S.; Sakai, T.; Gilbert, E. P.; Han, Y.-S.; Kim, T.-H.; Shibayama, M. Fabrication and Structural Characterization of Module-Assembled Amphiphilic Conetwork Gels. *Macromolecules* **2016**, *49* (13), 4940–4947. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00842>.
- (49) Borsali, R.; Pecora, R. *Soft-Matter Characterization*; Springer Science & Business Media, 2008.
- (50) Lecommandoux, S.; Borsali, R.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Narayanan, T.; Rochas, C. Microphase Separation of Linear and Cyclic Block Copolymers Poly(Styrene-*b*-Isoprene): SAXS Experiments. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1843–1848. <https://doi.org/10.1021/ma035627r>.
- (51) Hufnagel, T. C. Structural Characterization of Amorphous Materials Using X-Ray Scattering. 38.
- (52) *core_shell_sphere* — *SasView* 5.0.4 *documentation*. https://www.sasview.org/docs/user/models/core_shell_sphere.html (accessed 2021-08-30).
- (53) *hardsphere* — *SasView* 5.0.4 *documentation*. <https://www.sasview.org/docs/user/models/hardsphere.html> (accessed 2021-08-30).
- (54) *power_law* — *SasView* 5.0.4 *documentation*. https://www.sasview.org/docs/user/models/power_law.html (accessed 2021-08-30).
- (55) Schaefer, D. W.; Bunker, B. C.; Wilcoxon, J. P.; Rowlinson, J. S.; Ball, R. C.; Tildesley, D. J. Fractals and Phase Separation [and Discussion]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1989**, *423*, 18.
- (56) Szymusiak, M.; Kalkowski, J.; Luo, H.; Donovan, A. J.; Zhang, P.; Liu, C.; Shang, W.; Irving, T.; Herrera-Alonso, M.; Liu, Y. Core–Shell Structure and Aggregation Number of Micelles Composed of Amphiphilic Block Copolymers and Amphiphilic Heterografted Polymer Brushes Determined by Small-Angle X-Ray Scattering. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (9), 1005–1012. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00490>.
- (57) Ciccariello, S.; Goodisman, J.; Brumberger, H. On the Porod Law. *Journal of Applied Crystallography* **1988**, *21* (2), 117–128. <https://doi.org/10.1107/S0021889887010409>.
- (58) Bale, H. D.; Schmidt, P. W. Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53* (6), 596–599. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.596>.
- (59) Besselink, R.; Stawski, T. M.; Van Driessche, A. E. S.; Benning, L. G. Not Just Fractal Surfaces, but Surface Fractal Aggregates: Derivation of the Expression for the Structure Factor and Its Applications. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145* (21), 211908. <https://doi.org/10.1063/1.4960953>.

- (60) Seiffert, S. Scattering Perspectives on Nanostructural Inhomogeneity in Polymer Network Gels. *Progress in Polymer Science* **2017**, *66*, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.011>.
- (61) Borisenko, K. B.; Rozsondai, B.; Hargittai, I. Molecular Structure and Intramolecular Motion of Hexamethyldisiloxane from Gas-Phase Electron Diffraction. *Journal of Molecular Structure* **1997**, *406* (1), 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(96\)09609-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09609-3).
- (62) Dhers, S.; Vantomme, G.; Avérous, L. A Fully Bio-Based Polyimine Vitrimer Derived from Fructose. *Green Chemistry* **2019**, *21* (7), 1596–1601. <https://doi.org/10.1039/C9GC00540D>.
- (63) Memon, H.; Liu, H.; Rashid, M. A.; Chen, L.; Jiang, Q.; Zhang, L.; Wei, Y.; Liu, W.; Qiu, Y. Vanillin-Based Epoxy Vitrimer with High Performance and Closed-Loop Recyclability. *Macromolecules* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02006>.
- (64) Dealy, J.; Plazek, D. Time-Temperature Superposition- A Users Guide. *Rheology Bulletin* **2009**, *78* (2), 16.
- (65) Oseli, A.; Aulova, A.; Gergesova, M.; Emri, I. Time-Temperature Superposition in Linear and Non-Linear Domain. *Materials Today: Proceedings* **2016**, *3* (4), 1118–1123. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.03.059>.

Chapitre IV

Copolymères en peigne

PDMS-*g*-PEG :

Dispersions colloïdales, stabilité et déclenchabilité

Chapitre IV : Copolymères en peigne PDMS-g-PEG : Dispersions colloïdales, stabilité et déclenchabilité

Table des matières

Introduction	219
1. Auto-assemblage des copolymères en peigne dans l'eau	220
a. Auto-assemblage par nanopréciipitation	220
b. Analyse DLS des dispersions colloïdales de copolymères PDMS-g-PEG	221
2. Stabilité de la dispersion colloïdale du copolymère PDMS-g-PEG Graft-75.....	223
a. Etude aux temps courts (0 – 24h).....	224
b. Etude aux temps longs (7 jours – 6 mois)	227
c. Evolution des particules colloïdales de Graft-75 dans le temps.....	228
i. $t = 0$: nanopréciipitation.....	228
ii. [0 – 40 jours] : auto-assemblage des micelles – taille critique, stabilisation.....	229
iii. [40 jours – 7 mois] : déstabilisation	236
3. Dispersions colloïdes du copolymère PDMS-g-PEG Graft-75 pour l'encapsulation et la délivrance contrôlée de principes actifs	239
a. Capacité d'encapsulation d'un ompose hydrophobe.....	239
b. Déstabilisation/déclenchabilité de la dispersion de Graft-75 par rupture des liaisons imines.....	241
i. Dilution de la dispersion.....	242
ii. Ajout d'acide dans la dispersion.....	243
4. Emulsions déclenchables de copolymère PDMS-g-PEG.....	244
a. Formation et stabilisation des émulsions	244
b. Mécanismes de déstabilisation des émulsions	246

c.	Stabilisation des émulsions par les copolymères à blocs	247
d.	Emulsions stabilisées par le copolymère PDMS- <i>g</i> -PEG.....	248
i.	Protocole expérimental	248
ii.	Preuve indirecte de la formation du lien imine - stabilité des émulsions	249
iii.	Influence du pourcentage massique sur la stabilité des émulsions	250
iv.	Influence du rapport benzaldéhyde/amine à concentration en copolymère fixée	252
e.	Stimulabilité des émulsions par ajout d'acide et/ou de compétiteurs	253
	Conclusion.....	256
	Annexe A : Matériels et méthodes	258
a.	SLS et DLS (Diffusion Statique et Dynamique de la Lumière) :.....	258
b.	Viscosité	258
c.	RMN.....	258
d.	DSC	258
e.	ATG.....	258
	Annexe B : Principe de la nano précipitation.....	259
	Annexe C : Analyse par DLS	261
	Annexe D : Détermination de la viscosité en fonction de la température	263
	Annexe E : Préparation des dispersions du copolymère en peigne PDMS- <i>g</i> -PEG Graft-75 pour le suivi en RMN ¹ H.....	264
	Annexe F : Détermination du coefficient d'extinction molaire du colorant de Reichardt - Courbe de calibration $\lambda_{\max} = f(\% \text{ THF})$ et limites d'utilisation.....	265
	Annexe G : Etude des propriétés thermiques des copolymères en peigne PDMS- <i>g</i> -PEG Graft-X par ATG et DSC	267
	Références	269

Introduction

Les architectures amphiphiles en peigne ou en brosse et leur auto-organisation en solvant sélectif sous forme de nanoparticules sont particulièrement intéressantes pour un grand nombre d'applications telles que la délivrance contrôlée de médicaments/principes actifs,¹ l'imagerie et la théranostique (diagnostique thérapeutique),² l'énergie,³...

Dans le chapitre 2, nous avons établi un protocole de synthèse en une étape par réaction entre un oligomère PEG monofonctionnalisé benzaldéhyde et un squelette siloxane à fonctions amines pendantes (méthode *grafting to*). La formation des liens imines a été mise en évidence par spectroscopie RMN ¹H et infrarouge.

Dans ce chapitre, on étudie leur auto-assemblage dans l'eau, solvant sélectif des blocs PEG par diffusion dynamique de la lumière (DLS). L'évolution et la stabilité temporelles des particules colloïdales formées est suivie par DLS et RMN ¹H. Nous montrons également que ces systèmes sont de bons candidats pour encapsuler un composé hydrophobe et stabiliser les interfaces d'une émulsion inverse. Leur stimulabilité par ajout d'acide (hydrolyse de la liaison imine) ou d'un agent compétiteur amine ou aldéhyde (réaction d'échange de la liaison imine) est démontrée.

Une partie des résultats de ce chapitre a été obtenue en collaboration avec Chloé Jost dans le cadre de son projet de recherche de 3^{ème} année à l'ESPCI Paris-PSL (équivalent M2) au laboratoire C3M (ESPCI Paris-PSL).

1. Auto-assemblage des copolymères en peigne dans l'eau

a. Auto-assemblage par nanoprécipitation

L'auto-assemblage en solution des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG Graft-X est réalisé par nanoprécipitation (Figure IV. 1, voir Annexe B). Une solution-mère à 10 wt% de copolymère Graft-X est préparée dans le THF (150 mg dans 1.35g de THF) puis ajoutée goutte-à-goutte et sous forte agitation à 13.6 g d'eau filtrée. La dispersion colloïdale finale est à 1 wt% en copolymère dans un mélange eau/THF 90/10 (v/v).

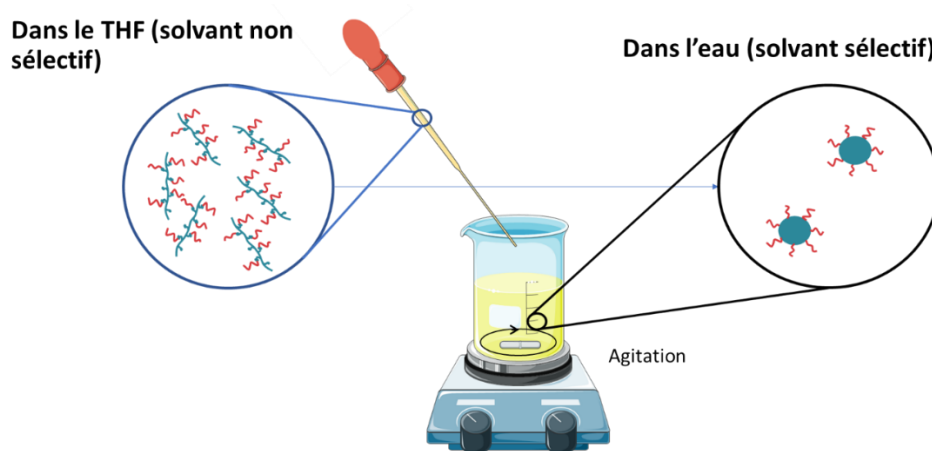


Figure IV. 1 Protocole de nanoprécipitation employé pour l'auto-assemblage des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG en phase aqueuse

Les dispersions colloïdales des copolymères PDMS-*g*-PEG Graft-X dans l'eau sont présentées sur la Figure IV. 2.

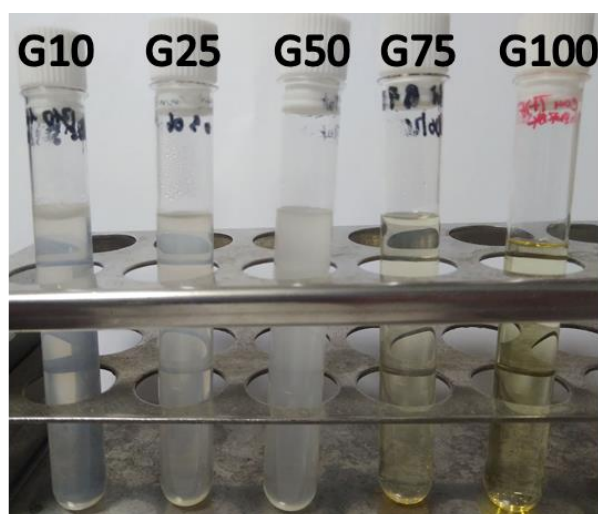


Figure IV. 2 Dispersion colloïdale des copolymères PDMS-*g*-PEG Graft-X dans l'eau

La dispersion de Graft-10 démixe immédiatement après arrêt de l'agitation. Les dispersions de Graft-25 et Graft-50 sont translucides et stables une semaine avant de crêmer, ce qui est caractéristique d'une agrégation des particules colloïdes. Seules les dispersions de Graft-75 et Graft-100, transparentes, présentent une stabilité macroscopique à long terme (plusieurs mois).

b. Analyse DLS des dispersions colloïdales de copolymères PDMS-*g*-PEG

L'analyse par DLS permet de mieux comprendre ces observations (principe de la technique et du traitement des données DLS en Annexe B). La méthode des cumulants n'a pas été retenue pour exploiter les données, les valeurs de dispersité étant supérieures à 0,4 (valable pour des distributions monomodales de dispersité inférieure à 0,25). L'analyse des données a été faite avec la fonction de corrélation du champ électrique $G^{(1)}(t)$, et non sur la fonction de corrélation en intensité $G^{(2)}(t)$. L'appareil renvoyant le signal de $\frac{G^{(2)}(t)}{\langle I_d \rangle^2} - 1 = \beta |G^{(1)}(t)|^2$, le traitement a été effectué sur la racine carré du signal fourni par le corrélateur normalisé au préalable par le facteur d'appareil β .

Pour une solution de particules monodisperses ou quasi-monodisperses, elle peut être approximée par la fonction exponentielle décroissante :

$$G^{(1)}(\tau) = A(1 + B \exp(-(\Gamma\tau)^\beta))$$

avec A la ligne de base de la fonction de corrélation, et B l'intercept de la fonction de corrélation.

L'inverse du temps caractéristique de décroissance Γ (ie. taux de relaxation, en s^{-1}) est relié au coefficient de diffusion translationnel D [en $m^2.s^{-1}$] :

$$\Gamma = Dq^2$$

avec $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ le vecteur d'onde [en m^{-2}]

où n = indice de réfraction du dispersant, λ_0 = longueur d'onde du laser [m], θ = angle de diffusion et β un exposant permettant de prendre en compte la dispersité.

A partir du coefficient de diffusion, on peut estimer le rayon hydrodynamique R_H par l'équation de Stokes-Einstein :

$$R(h) = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

avec :

$R(H)$ le rayon hydrodynamique [m]

D le coefficient de diffusion translationnelle [m^2/s]

k la constante de Boltzmann [$m^2.kg.K^{-1}.s^{-2}$]

T la température absolue [K]

η la viscosité [Pa.s]

Le choix de ce modèle exponentiel a été validé par la qualité des modélisations (Figure IV. 3a, dispersion de Graft-75). De plus, la relation linéaire entre le taux de relaxation Γ et q^2 confirme la diffusion brownienne des échantillons analysés (analyse multi angle, Figure IV. 3b). Les rayons hydrodynamiques R_H sont mesurés à 90° .

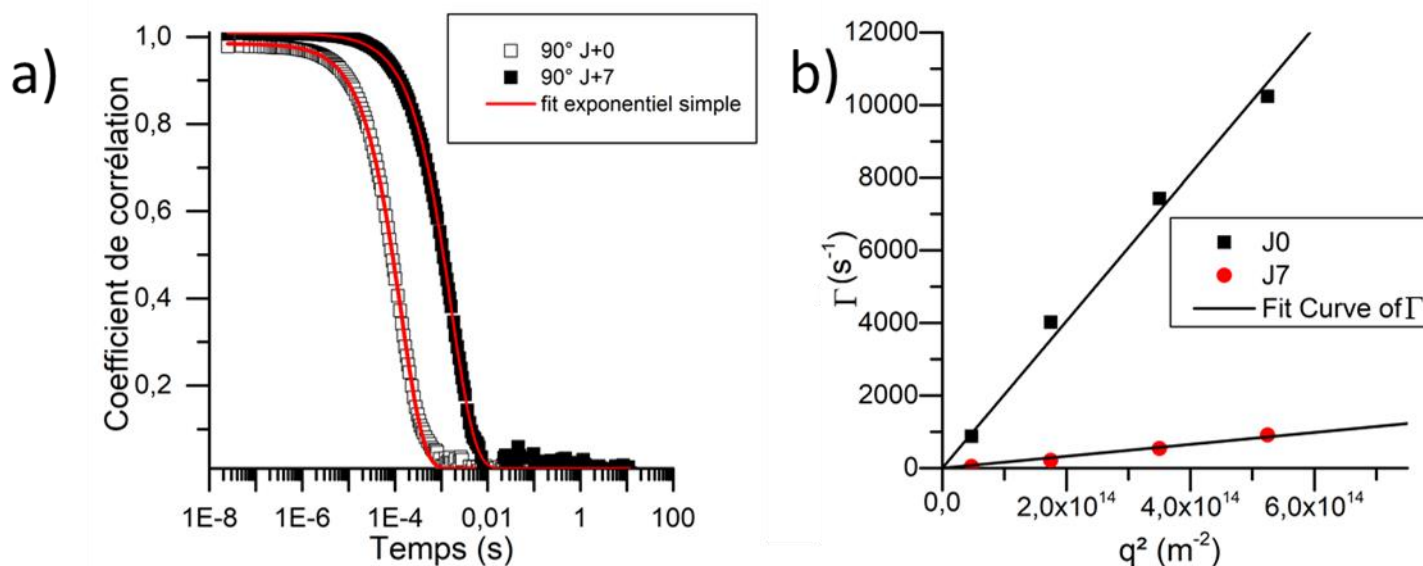


Figure IV. 3 a) Courbes d'auto-corrélation de la fonction du champ électrique obtenues pour la dispersion de Graft-75 après préparation (J0) et après 7 jours (J+7) et modélisées par une exponentielle décroissante simple ; b) Relation linéaire entre le taux de relaxation Γ et q^2 confirmant la diffusion brownienne des échantillons

On a reporté sur la Figure IV. 4a, l'évolution du rayon hydrodynamique des particules colloïdales de copolymères Graft-X. On observe que pour Graft-75 et Graft-100, les R_H restent constants ($\sim 100 \pm 8$ nm) entre 1 et 7 jours. Ceci explique que ces dispersions sont transparentes et stables à long terme. En revanche, pour Graft-25 et Graft-50, les R_H augmentent sans atteindre d'équilibre stable après 7 jours. Leurs valeurs, comprises entre 100 et 200 nm, expliquent que les dispersions sont translucides. Par ailleurs, l'augmentation du volume des particules semble évoluer linéairement dans le temps, ce qui caractérise un murissement d'Ostwald responsable de la déstabilisation du système et du crémage du copolymère (Figure IV. 4b).^{4,5}

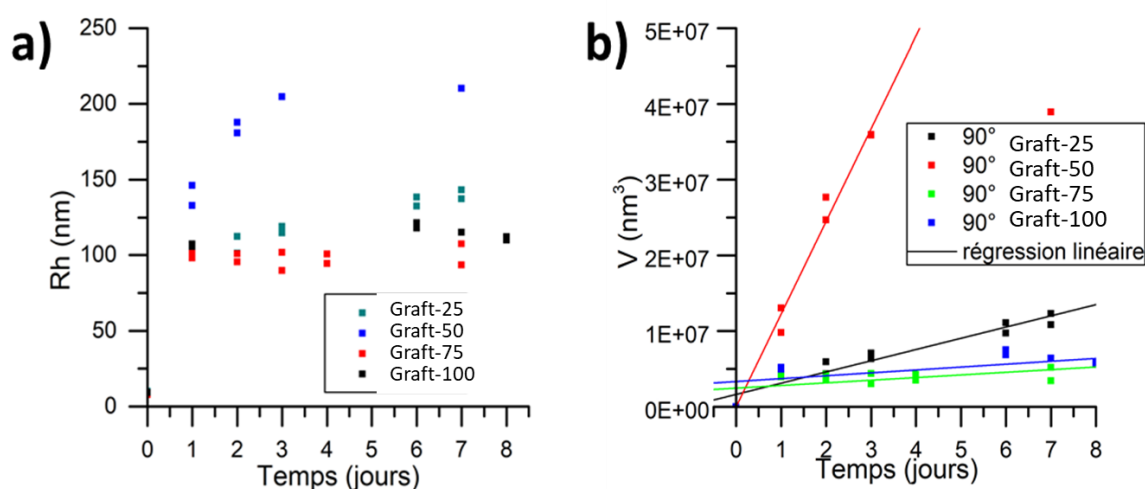


Figure IV. 4 a) Analyse DLS des dispersions colloïdales de copolymères PDMS-*g*-PEG (1 wt%) dans l'eau - évolution au cours des 7 premiers jours : a) du rayon hydrodynamique R_H ; b) du volume des particules colloïdales (assimilées à des sphères effectives de rayon R_H)

2. Stabilité de la dispersion colloïdale du copolymère PDMS-*g*-PEG Graft-75

Pour les dispersions de Graft-75 et Graft-100, les rayons hydrodynamiques des particules colloïdales sont d'environ 10 nm juste après nanoprécipitation (état métastable) et atteignent leur valeur d'équilibre (~ 100 nm) après 24h. Les dispersions semblent stables sur plusieurs mois. On cherche donc à étudier la stabilité de ces particules colloïdales sur cette gamme de temps, par DLS et RMN ^1H . L'étude porte uniquement sur la dispersion de Graft-75 (1 wt% Graft-75, eau/THF : 90/10 (v/v)).

a. Etude aux temps courts (0 – 24h)

On a reporté sur la Figure IV. 5 les courbes de DLS de la dispersion colloïdale de Graft-75 enregistrées pendant les 24 h après la nanoprécipitation.

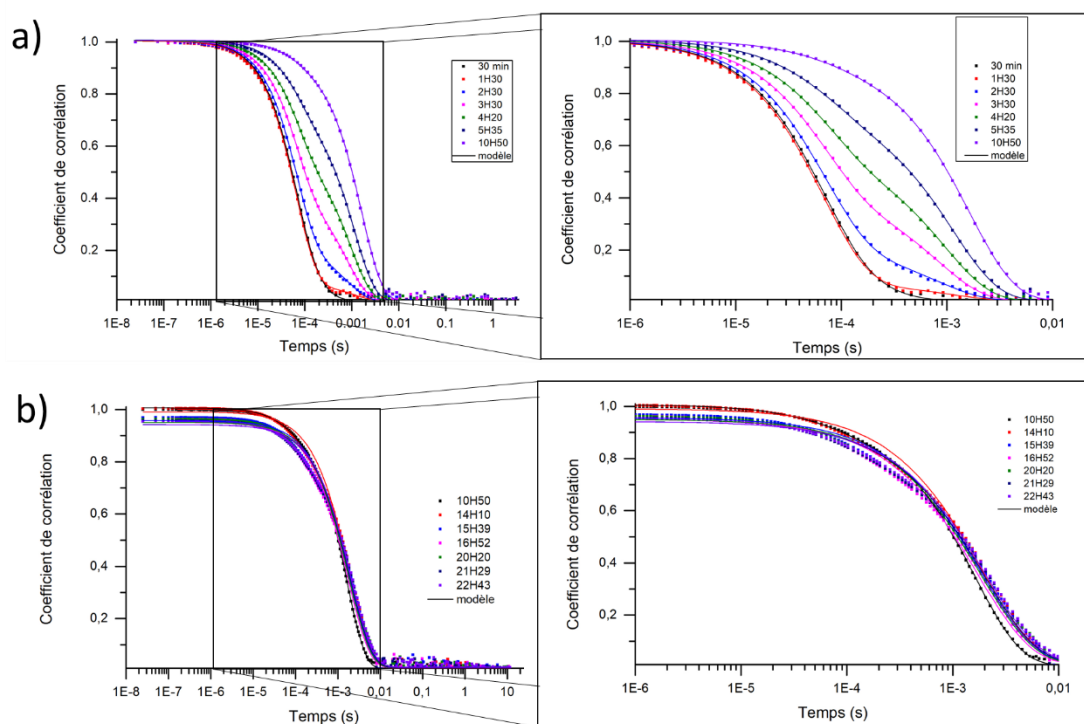


Figure IV. 5 Courbes d'auto-corrélation de la fonction du champ électrique obtenues pour la dispersion de Graft-75 et zoom sur la zone de forte décroissance : a) de 30 mn à 10 h, b) de 10 à 24 h (mesures DLS à 90°)

On observe que jusqu'à 10h, les courbes ne peuvent être modélisées par une exponentielle décroissante simple. En effet, dès 1h30, on voit apparaître une décroissance secondaire avec un temps de décroissance plus élevé, correspondant à l'apparition d'une population de particules plus grosses. Après 10h, cette population de grosses particules est la seule visible en DLS. Pour distinguer les deux populations de particules, nous avons donc appliqué une fonction d'auto-corrélation composée de deux fonctions exponentielles décroissantes :

$$f(t) = a \times e^{-(\Gamma_1 * t)} + (1 - a) \times e^{-(\Gamma_2 * t)} + c$$

avec Γ_1 et Γ_2 l'inverse du temps caractéristique de décroissance (ie. taux de relaxation) de chaque population de particules colloïdales, a relié à l'intensité diffusée par chaque population

de particules, et c un paramètre permettant de prendre en compte l'écart à la ligne de base. Dans l'ensemble de nos modélisations, c prend une valeur très proche de zéro.

Il n'est cependant pas possible d'estimer la proportion de chaque population de particules à partir du paramètre a , celui-ci dépendant à la fois du nombre et de l'intensité diffusée (variable avec R_H) par chaque type de particules.

La modélisation semble valable (Figure IV. 5a) et l'analyse multi-angle donne une linéarité entre Γ et q^2 ce qui confirme la validité du modèle brownien (Figure IV. 6). Le rayon hydrodynamique est déterminé à partir de la courbe de corrélation à 90° .

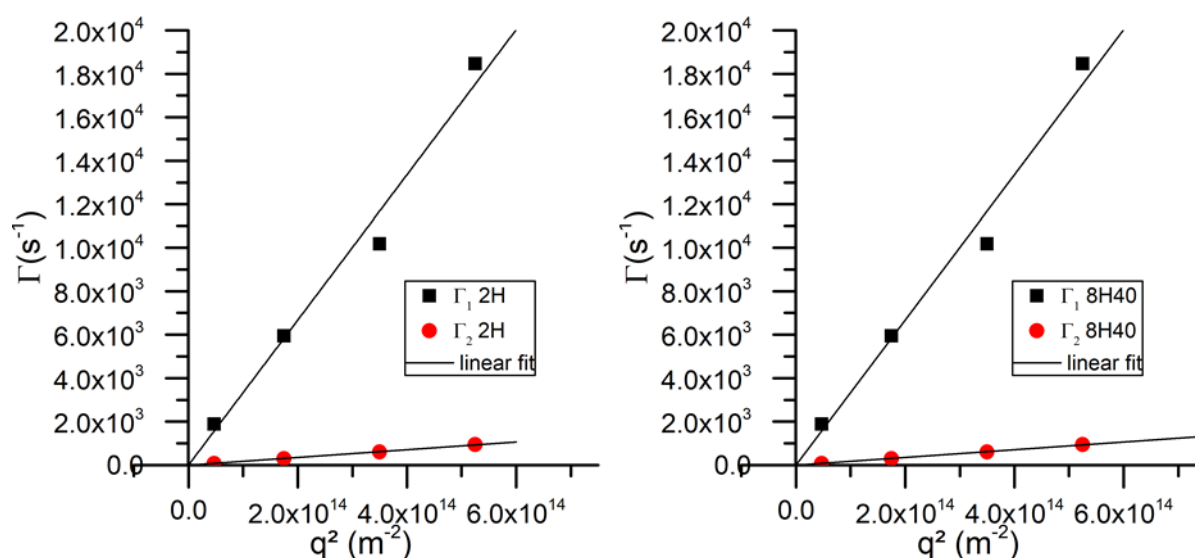


Figure IV. 6 Relation linéaire, aux temps courts (2h et 8h40), entre les deux taux de relaxation Γ_1 et Γ_2 et q^2 confirmant la diffusion brownienne des deux populations de particules dans la dispersion Graft-75

Sur ces 10 premières heures, le rayon hydrodynamique R_{H1} des petites particules est constant (5 à 10 nm) tandis que celui des grosses particules, R_{H2} , croît jusqu'à 100 nm (Figure IV. 7). L'évolution du paramètre a permet de confirmer le passage d'une population de petites particules à une population de particules plus grosses. Après 10h, le rapport des diamètres des deux types de particules est de l'ordre de 10. L'intensité de diffusion étant proportionnelle à d^6 (d , diamètre des particules dans l'approximation de Rayleigh), leur rapport d'intensités est de l'ordre de 10⁶. Ainsi, même si elles persistent au-delà de 10h, les petites particules sont de moins en moins détectables.

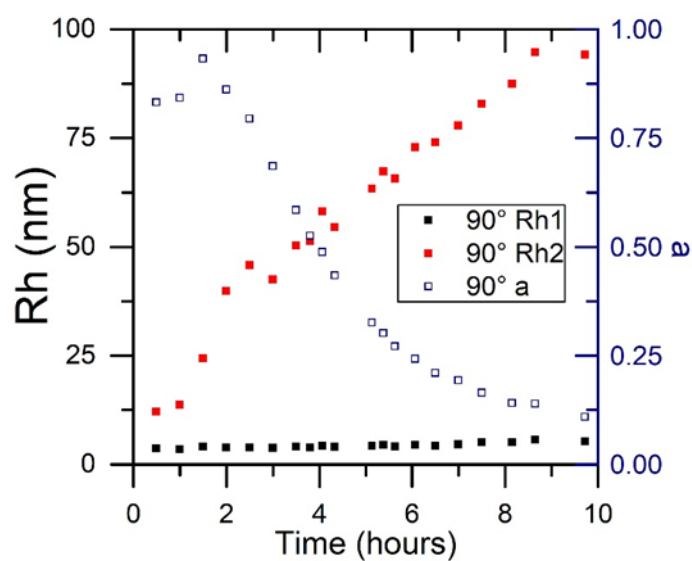


Figure IV. 7 Evolution des rayons hydrodynamiques et de la proportion a des petites (R_{H1}) et grosses (R_{H2}) particules colloïdales de Graft-75 au cours des 10 premières heures après la nanoprécipitation

Au-delà de 10h, le modèle de décroissance exponentielle simple suffit pour traiter les résultats DLS (Figure IV. 8). Le rayon hydrodynamique R_{H2} croît rapidement jusqu'à 24h puis se stabilise à 100-120 nm.

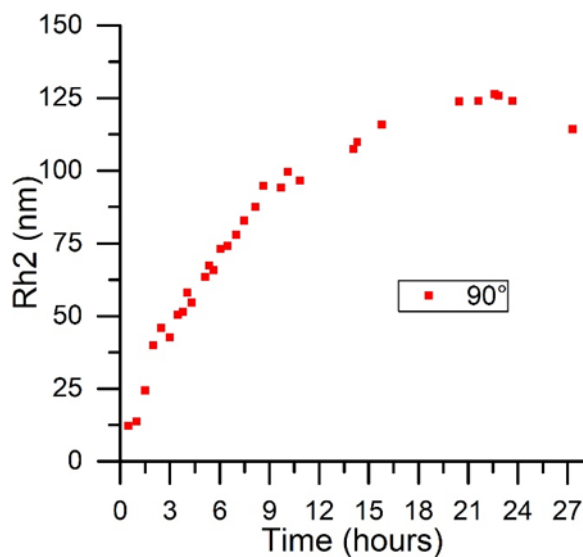


Figure IV. 8 Evolution du rayon hydrodynamique R_{H2} des « grosses » particules colloïdales de Graft-75 entre 0 et 27h (modèle à exponentielle double sur 0-10h et à exponentielle simple sur 10-27h) Etude aux temps longs

b. Etude aux temps longs (7 jours – 6 mois)

On a reporté sur la Figure IV. 9 les courbes de DLS de la dispersion colloïdale de Graft-75 enregistrées pendant les 6 mois suivant la nanoprécipitation.

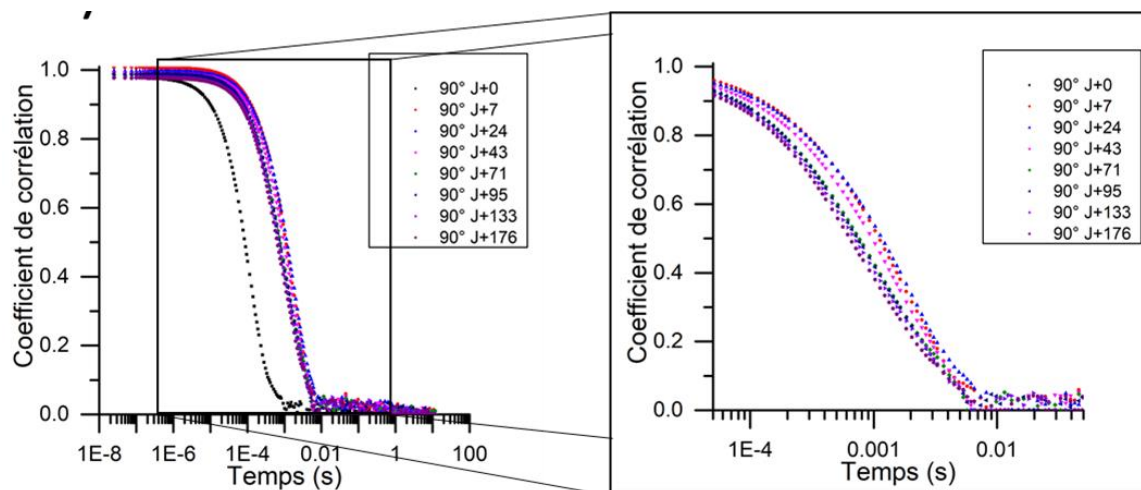


Figure IV. 9 Courbes d'auto-corrélation de la fonction du champ électrique de la lumière obtenues pour la dispersion de Graft-75 et zoom sur la zone de forte décroissance sur une période de 6 mois (mesures DLS à 90°)

En appliquant le modèle de décroissance exponentielle simple, on suit l'évolution du rayon hydrodynamique R_{H2} en fonction du temps (Figure IV. 10).

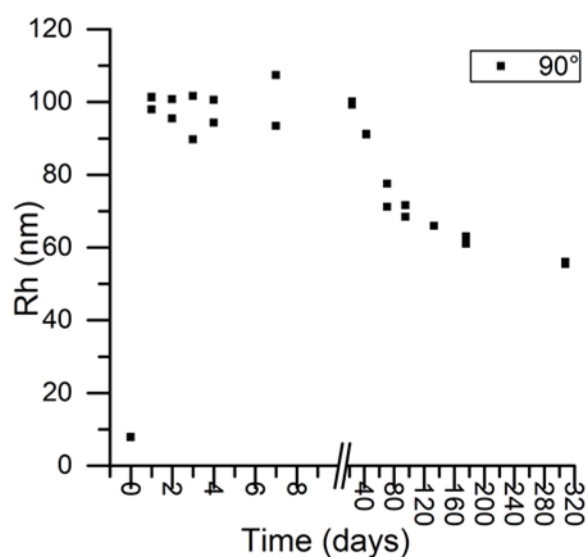


Figure IV. 10 Evolution du rayon hydrodynamique R_{H2} des particules colloïdales de Graft-75 au cours des 6 mois après la nanoprécipitation

On observe que la taille des particules est stable sur 40 jours (~ 100 nm). Au-delà, elle diminue lentement pour atteindre environ 60 nm après 6 mois. De plus, on note que les courbes de corrélation semblent s'étirer, ce qui est caractéristique d'une dispersité plus grande de la taille des particules.

c. Evolution des particules colloïdales de Graft-75 dans le temps

Pour résumer, l'évolution de la taille des particules colloïdales du copolymère en peigne PDMS-g-PEG Graft-75 peut être repérée par les dates suivantes :

- **t = 0** : juste après la nanoprécipitation, les particules colloïdales sont de l'ordre de 5-10 nm
- **[0 – 24h]** : les petites particules disparaissent rapidement au profit de particules plus grosses (agrégation) qui atteignent ~100 nm
- **[24h – 40 jrs]** : la taille des particules est stable
- **[40 jrs – 6 mois]** : la taille des particules diminue lentement jusqu'à atteindre ~60 nm, la dispersité augmente.

i. t = 0 : nanoprécipitation

A **t = 0**, la phase dispersante étant l'eau, les particules colloïdales formées par nanoprécipitation ($t = 0$) sont sous forme *core-shell*, avec un cœur hydrophobe effondré (PDMS) et une écorce hydrophile gonflée (PEG).

La distance bout-à-bout d'une chaîne idéale de PEG est estimée par :

$$\langle r \rangle = \sqrt{Na}$$

avec N le nombre d'unités EG ($M_n = 1500$ g/mol, $N = 34$) et a la longueur d'une unité EG (0,4 nm). Cette distance $\langle r \rangle$ vaut 2.3 nm.

Le rayon de giration R_g d'une chaîne polymère peut être estimé selon l'équation (1) pour tout paramètre de volume exclus ν :

$$R_g = \sqrt{\frac{b^2(L/b)^{2\nu}}{(2\nu + 1)(2\nu + 2)}}$$

Dans ce modèle, le paramètre de volume exclus ν peut prendre différentes valeurs selon les conditions de solvant. Les polymères en bon solvant ($\nu = 3/5$) ont des valeurs supérieures à $1/2$ (chaîne Gaussienne) tandis que les polymères effondrés en mauvais solvants ($\nu = 1/3$) ont des valeurs inférieures à $1/2$.

La longueur de contour de la chaîne polymère L peut être calculée par :

$$L = N \times a$$

avec N le nombre d'unités de la chaîne et a la longueur de contour projetée d'une unité. L'AMS 163 a une masse molaire de 50 000 g/mol, soit $N \sim 665$ unités siloxanes. La longueur de contour projetée a vaut 3,18 Å pour une unité O-Si-O en configuration *trans* (calculée pour l'hexaméthylsiloxane en phase gazeuse).⁷ La longueur de Kuhn b (longueur de persistance) du PDMS en fondu est 15,6 Å.⁸

En considérant que la chaîne PDMS est en mauvais solvant dans l'eau ($\nu = 1/3$), son R_g est estimé à 3,8 nm. Le rayon calculé de la particule *core-shell* ($3,8 + 2,3 = 6,1$ nm) est comparable au R_h mesuré par DLS à $t = 0$ (5-10 nm), indiquant que les particules colloïdales formées par nanopréciipitation peuvent être qualifiées de « micelles unimoléculaires ».

ii. [0 – 40 jours] : auto-assemblage des micelles – taille critique, stabilisation

Sur la période [0 – 24h], les particules de petite taille disparaissent au profit de particules plus grosses, dont le rayon hydrodynamique R_{H2} suit une loi de puissance en fonction du temps (Figure IV. 11) :

$$R_{H2} = At^\alpha \text{ avec } \alpha = 0,62 \pm 0,03 \text{ (} R^2 = 0,944 \text{)}$$

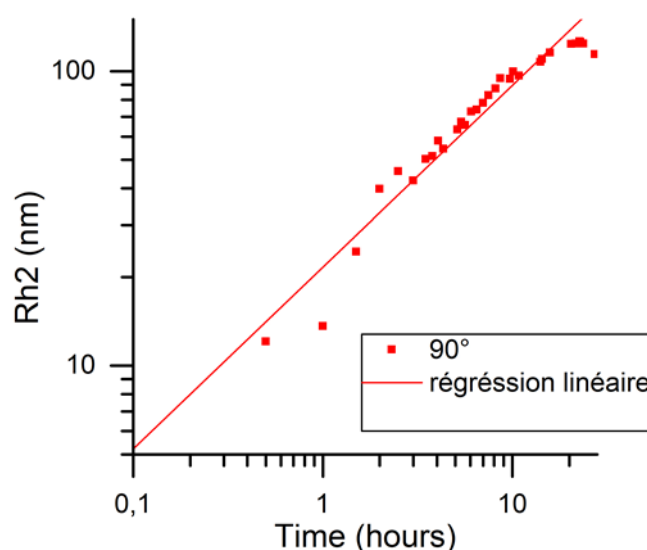


Figure IV. 11 Relation entre R_{H2} et le temps (échelle log-log) sur les 24 premières heures après nanopréciipitation.

On observe donc une agrégation des petites particules qui atteint une taille critique (~100 nm) après 24h et stable sur 40 jours. L'agrégation de micelles amphiphiles est un phénomène courant observé en faisant varier les paramètres expérimentaux du système (température, pH, concentration, solvant). On peut considérer que les micelles de copolymères à blocs sont des sous-unités qui s'auto-assemblent en *superstructures* plus ou moins définies, selon leur forme (sphères, bâtonnets, disques, ...) et leur nature chimique.⁹ Pour des micelles non ioniques, l'auto-assemblage est le plus souvent déclenché par l'accroissement des interactions hydrophobes entre micelles, en rendant le milieu plus hydrophobe (solvant ou composé solvophile) ou en variant la température. Deux types d'auto-assemblage peuvent être distingués : cœur-cœur ou écorce-écorce. Dans le premier cas, les cœurs doivent être suffisamment exposés pour pouvoir interagir : la densité de l'écorce est donc faible, soit parce que les chaînes sont soit réparties de façon anisotrope à la surface du cœur (Figure IV. 12a)¹⁰ soit en nombre insuffisant pour le recouvrir (Figure IV. 12b).¹¹ Dans l'assemblage couronne-couronne, les micelles sont connectées par interactions/interpénétrations de leur couronne, favorisées notamment par une diminution de la solubilité des chaînes (Figure IV. 12c)¹² ou une augmentation de la concentration (Figure IV. 12d).¹³

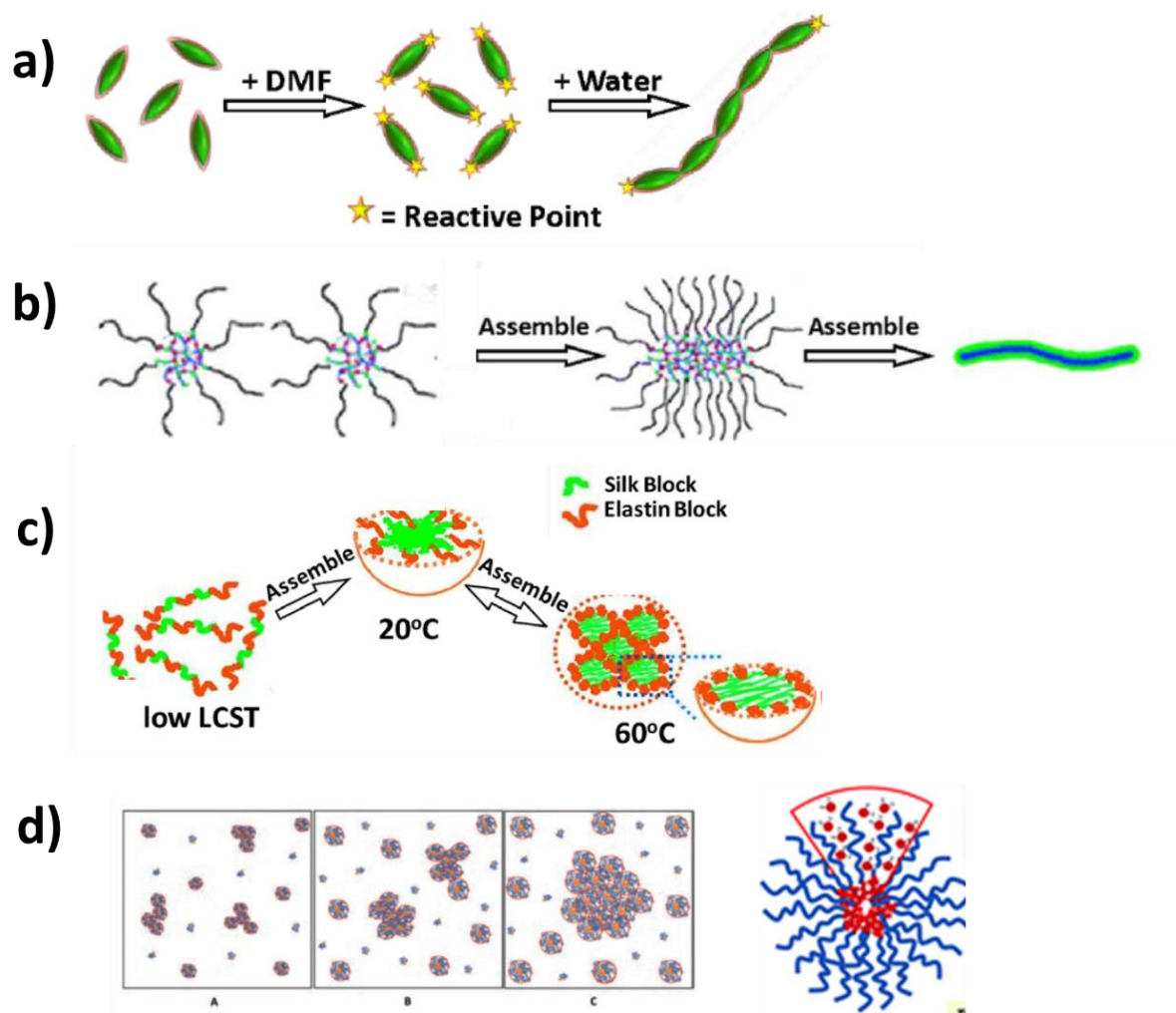


Figure IV. 12 Auto-assemblages de micelles par interactions solvophobes. Interactions cœur-cœur : a) par répartition anisotrope des chaînes PEG sur des micelles allongées de PBLG-g-PEG¹⁰, b) de micelles sphériques de PEG-b-P4VP à densité faible de PEG¹¹. Interactions couronne-couronne : c) par dégonflement de la couronne d'élastine (LCST) de micelles soie-élastine¹², d) par déshydratation de la couronne PEG ou augmentation de la concentration de micelles sphériques de PDMS-b-PEG¹³

Dans le cas de nos dispersions colloïdales, l'auto-assemblage se produit spontanément après la nanoprecipitation et se poursuit sur 24h jusqu'à atteindre une taille critique, stable sur 40 jours. Pourtant, aucun paramètre expérimental (solvant, température et concentration) pouvant expliquer le phénomène n'est modifié. Cependant, contrairement aux systèmes copolymères décrits précédemment, les chaînes hydrophiles PEG sont ici greffées par un lien imine, réversible sous certaines conditions. Ainsi, si l'équilibre amine/imine est déplacé dans le sens de l'hydrolyse au moment de la formation de la particule colloïdale par l'ajout massif d'eau, la densité de greffage des particules en chaînes PEG peut diminuer et renforcer les interactions hydrophobes entre les particules. Les deux types d'interactions peuvent être envisagés : soit les

cœurs PDMS sont exposés et interagissent pour former des superstructures de type cylindrique (cœur-cœur, Figure IV. 12b)), soit ils ne le sont pas mais la moindre densité de chaînes PEG induit une diminution de l'hydratation des couronnes PEG qui vont interagir entre elles pour former des super-micelles sphériques (couronne-couronne, Figure IV. 12d).

Pour vérifier que le déplacement de l'équilibre amine/imine est bien à l'origine de l'auto-assemblage des micelles, nous avons effectué un suivi par RMN ^1H , sur 7 mois, d'une dispersion colloïdale de Graft-75 (1 wt%) dans des solvants deutérés $\text{D}_2\text{O}/\text{THF-d}_8$ (90/10, v/v). Cis-butene-1,4-diol est utilisé comme étalon interne pour mesurer la concentration en imine (PEG greffé) et amine (PEG libre). A partir des valeurs de concentration en imine, on peut calculer le taux de greffage du copolymère. Les résultats sont présentés sur la Figure IV. 13.

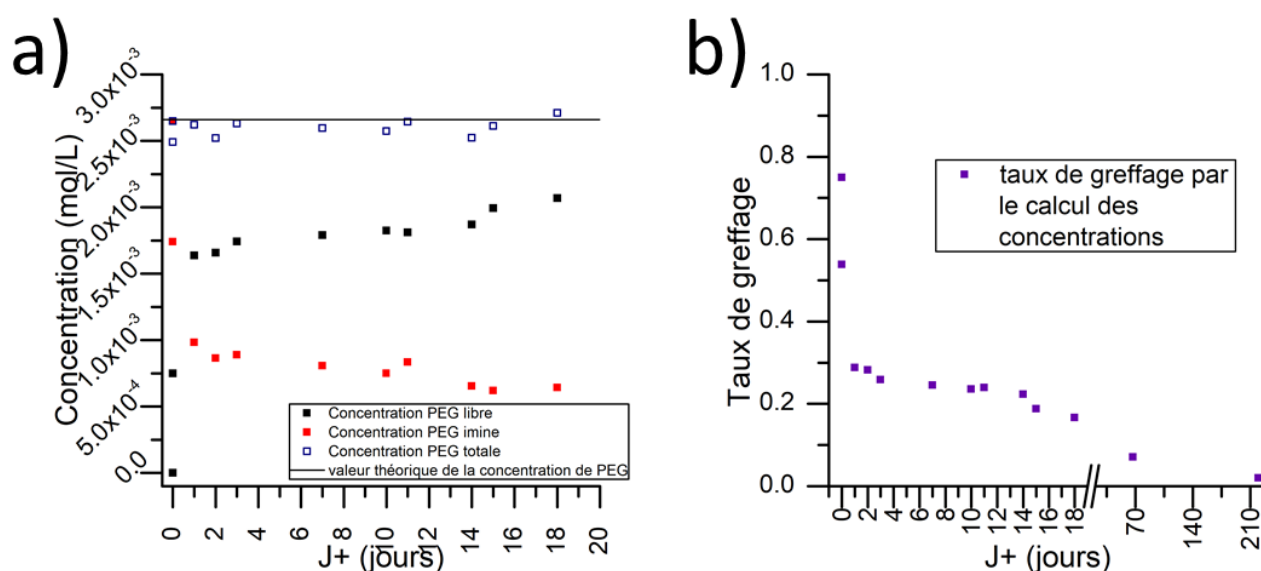


Figure IV. 13 Suivi temporel de l'auto-assemblage des particules colloïdales de Graft-75 : a) mesure de la concentration des chaînes PEG greffées (imine) et libres (amine) par RMN ^1H ; b) évolution du taux de greffage

On observe que l'hydrolyse des fonctions imines est très important sur les 24 premières heures : le taux de greffage des chaînes PEG passe de 75% à 55% à 3 heures puis 30% à 28h. Au-delà, l'équilibre imine/amine se déplace lentement selon une loi cinétique de pseudo-ordre 1 (l'eau en excès est considérée comme constante) : la concentration en imine décroît exponentiellement avec le temps jusqu'à être presque totalement déplacé à 7 mois (2% de PEG greffés) (Figure IV. 14).

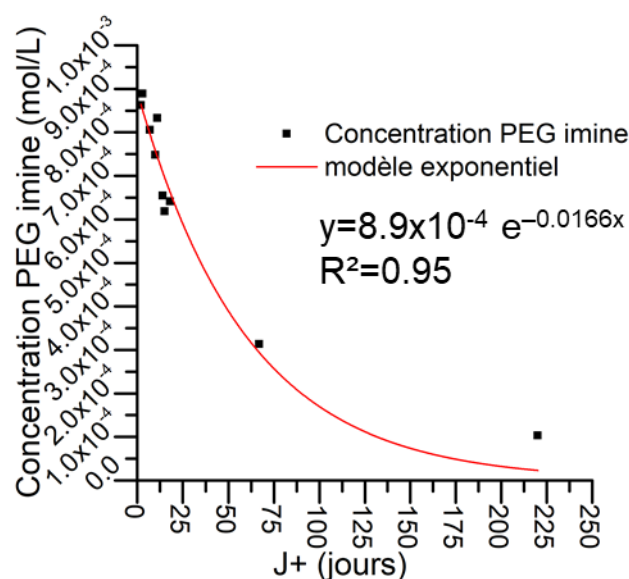


Figure IV. 14 Evolution temporelle de la concentration en imine dans la dispersion aqueuse de Graft-75 selon une loi cinétique de pseudo-ordre 1 de $t_{1/2} = \text{Ln}(2)/0.0166 = 42$ jours

Ainsi, la nanoprécipitation du copolymère dans l'eau provoque un déplacement important de l'équilibre amine/imine dès les premières minutes : avec le détachement des chaînes PEG hydrophiles, les interactions hydrophobes entre particules sont favorisées et conduisent à leur auto-assemblage en objets plus gros et stables pendant 40 jours. D'un point de vue thermodynamique, l'excès d'eau explique le déplacement de l'équilibre amine/imine. En effet, nous avons montré au laboratoire que dans l'eau deutérée, l'imine ne se forme qu'au-delà du pKa de l'amine à 9,3 et que les proportions d'équilibre dépendent du rapport molaire amine/benzaldéhyde (Figure IV. 15).¹⁴ Pour un rapport amine/benzaldéhyde équimolaire, 30% d'imine sont formés, tandis que pour un rapport amine/benzaldéhyde égal à 10, on obtient 90% d'imine.

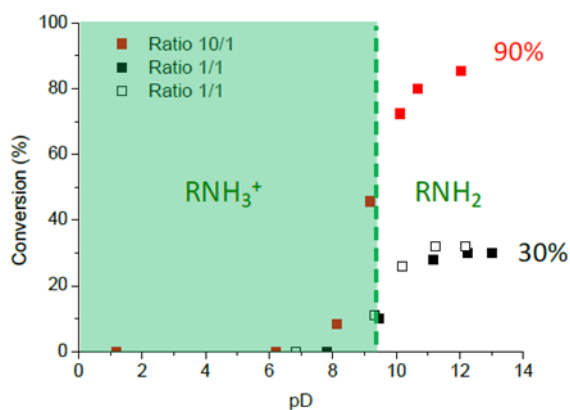


Figure IV. 15 Conversion en imine en fonction du pD pour des rapports molaires en fonctions amine/aldéhyde 10/1 et 1/1 (2,2'-(éthylènedioxy)-bis-(éthylamine) et 4-methoxybenzaldehyde)¹⁴ On notera que $pD = pH + 0.4$.¹⁵

Le copolymère Graft-75 est nanoprécipité dans de l'eau à pH neutre mais dans les heures qui suivent la nanoprécipitation, le pH de la solution est de l'ordre de 10, en raison des amines pendantes non greffées et celles libérées lors de l'hydrolyse. Le rapport PDMS-amine/benzaldéhyde-PEG du copolymère Graft 75% étant de 1,33, il semble logique d'atteindre un équilibre à 24h à 30% de liens imines.

L'auto-assemblage des particules colloïdes est également confirmé par l'élargissement des signaux RMN ¹H des fonctions imines aromatiques (●, Figure IV. 16, spectre réalisé après 28 heures). En effet, la largeur de raie à mi-hauteur est inversement proportionnelle au temps de relaxation transversale T₂, qui traduit la mobilité des noyaux au sein d'une organisation. L'élargissement des raies est donc caractéristique d'une mobilité réduite des noyaux (T₂ petit, relaxation rapide). En parallèle, on observe que les signaux relatifs aux chaînes PEG libres (●, signaux aromatiques du benzaldéhyde) sont fins, ce qui indique que leur mobilité en solution est grande.

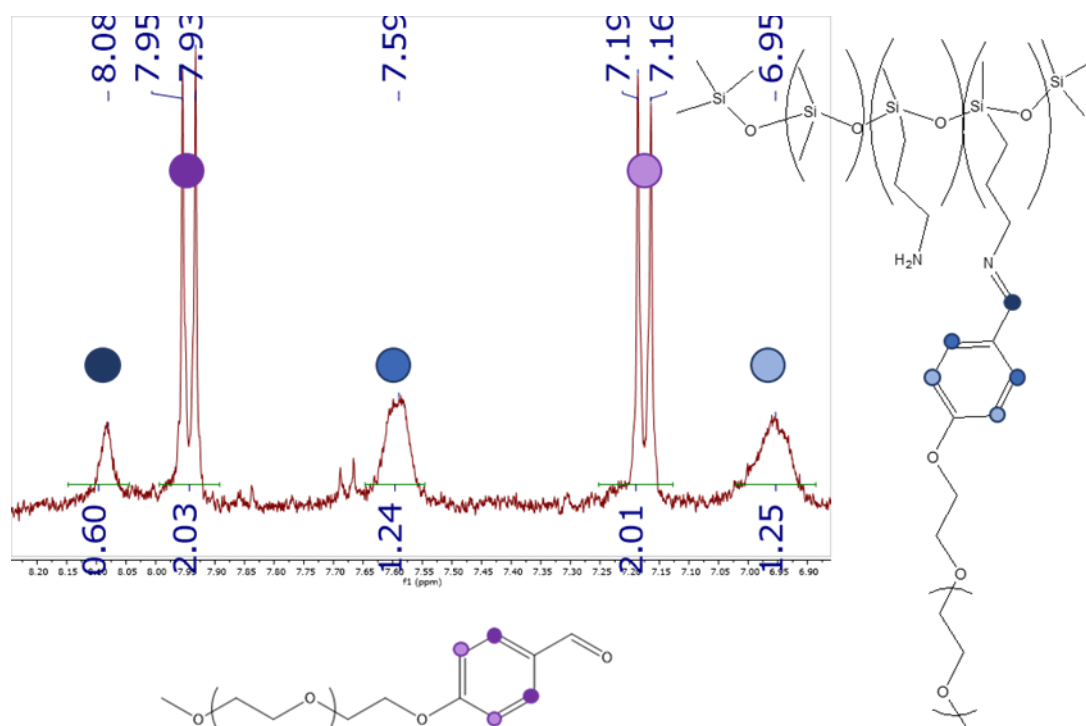


Figure IV. 16 Spectres RMN- ^1H de la dispersion colloïdale de Graft-75, région des protons aromatiques et imines

L'auto-assemblage se déroule donc sur une période de 24h et forme des objets dont la taille critique R_H apparente est ~ 100 nm. Cinétiquement, il existe deux mécanismes d'agrégation pour les systèmes colloïdaux : l'un est limité par la diffusion (DLCA, Diffusion Limited Cluster Aggregation, régime rapide), l'autre par la vitesse de réaction (RLCA, Rate limited Cluster Aggregation, régime lent).¹⁶ Pour déterminer le mécanisme d'agrégation responsable de la croissance de la taille des particules colloïdales, nous avons tracé l'évolution de l'intensité $I(q)$ en fonction de q (mesures SLS sur la dispersion âgée de 8 mois) et R_{H2} en fonction du temps (log-log) (Figure IV. 17).

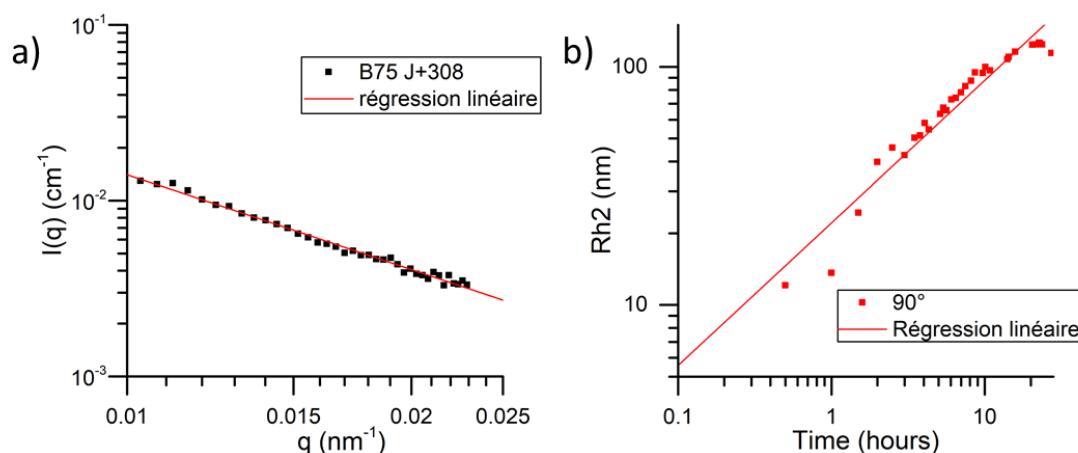


Figure IV. 17 Relation entre a) $I(q)$ et q mesurés par SLS ; b) R_{H2} et le temps (échelle log-log) sur les premières 24h pour la dispersion colloïdale de Graft-75

On observe que le rayon hydrodynamique R_{H2} suit une loi de puissance en fonction du temps :

$R_{H2} = At^\alpha$ avec $\alpha = 0,59 \pm 0,03$ et qu'il existe une relation linéaire entre $I(q)$ et q avec une pente correspondant à la dimension fractale de l'agrégat $-d_f$ égale à $1,80 \pm 0,03$. Ces deux résultats sont caractéristiques d'un mécanisme contrôlé par la diffusion (DLCA).¹⁶⁻¹⁸

Pour identifier le type d'auto-assemblage, cœur-cœur (cylindres) ou couronne-couronne (sphères), il faudra réaliser une analyse SAXS des dispersions pour déterminer le rayon de giration R_g des particules. En effet, le rapport R_g/R_h est souvent utilisé pour renseigner sur leur forme. En science des colloïdes, il est connu que si la particule est sphère pleine, ce rapport est égal à $(3/5)^{0.5} = 0,775$ ¹⁹. S'il est $> 0,775$, la particule est de forme allongée et $< 0,775$, la particule est discoïde.²⁰

iii. [40 jours – 7 mois] : déstabilisation

Sur la période [40 jours – 7 mois], la taille des auto-assemblages diminue lentement de 100 nm à 60 nm, qui semble être une nouvelle valeur limite. En parallèle, on observe que les liaisons imines continuent d'être hydrolysées très lentement et le taux de greffage atteint 2% après 7 mois (Figure IV. 18).

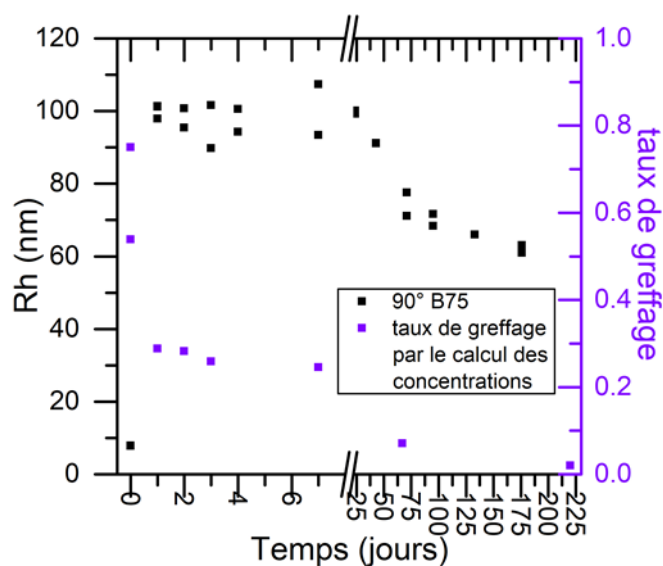


Figure IV. 18 Evolution sur 7 mois du rayon hydrodynamique R_{H2} des particules colloïdales de Graft-75 et du taux de greffage des chaînes PEG (déterminé par RMN 1H).

Si on trace l'évolution du R_H en fonction du temps (origine du temps ramenée à 24 jours, Figure IV. 19), on retrouve la décroissance exponentielle observée pour la concentration en imine mesurée en RMN- 1H (Figure IV. 14). Le coefficient de décroissance étant similaire, la diminution de taille des auto-assemblages est donc directement reliée à l'hydrolyse des liens imines.

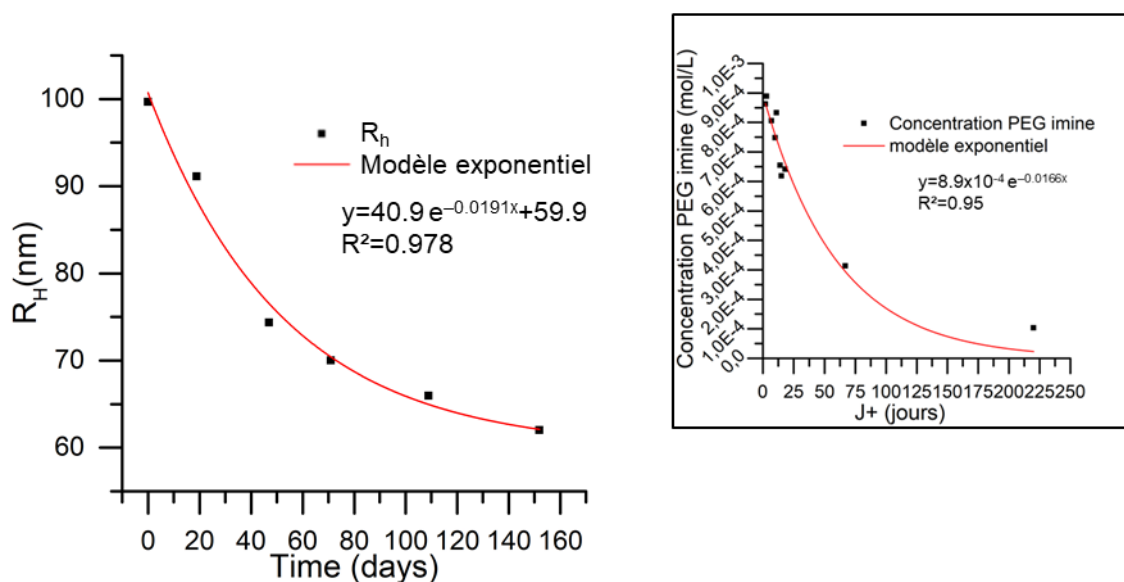


Figure IV. 19 Evolution entre 24 jours et 7 mois du rayon hydrodynamique R_{H2} des particules colloïdales de Graft-75 en fonction du temps. Cinétique du 1^{er} ordre avec $t_{1/2} = \ln(2)/0.0191 = 35$ jours. On notera que les temps ont été ramenés à 24 jours ($t=0$)(en insère la Figure IV. 14)

Il est vraisemblable que cette hydrolyse lente se produise dès 24h mais n'ait aucun effet sur la taille des micelles, le taux greffage restant suffisant. En dessous d'un certain taux, on se retrouve dans la situation où les auto-assemblages sont moins hydrophiles et les interactions hydrophobes prédominent : les auto-assemblages se contractent. Lorsque le taux de greffage est réduit à néant après 7 mois, les agrégats restent de taille modeste (~60 nm) et on n'observe pas de précipitation apparente. On peut penser que les chaînes PEG agissent alors comme des surfactants soit par interactions faibles avec les cœurs hydrophobes PDMS soit en étant partiellement piégés dans les cœurs avec une fraction de la chaîne gonflée dans le solvant. Là encore, l'analyse SAXS des dispersions aux temps longs pourra renseigner sur l'évolution du système.

L'évolution temporelle des dispersions colloïdes aqueuses de PDMS-*g*-PEG Gartf-75 est schématisée dans la Figure IV. 20.

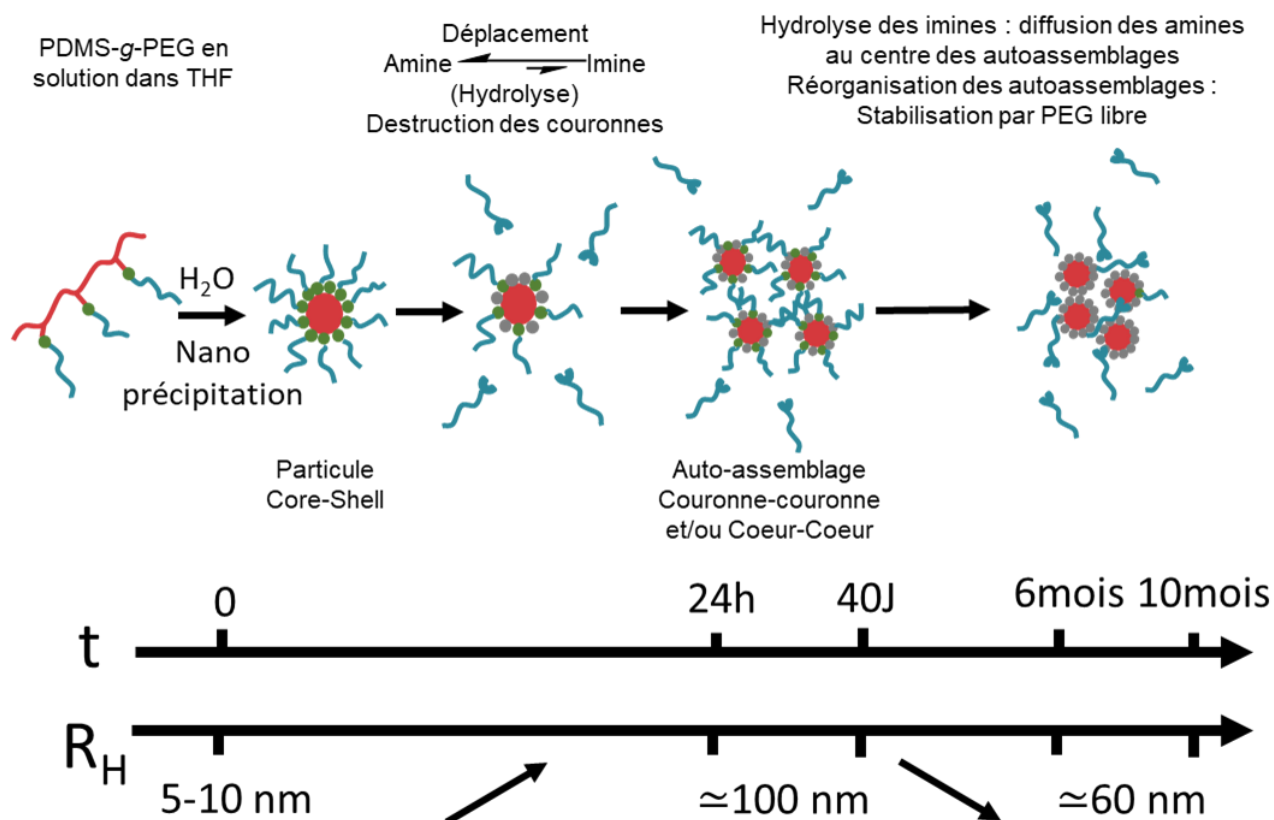


Figure IV. 20 Schématisation de l'évolution temporelle des particules colloïdes de PDMS-*g*-PEG Graft-75 dans l'eau

3. Dispersions colloïdes du copolymère PDMS-*g*-PEG Graft-75 pour l'encapsulation et la délivrance contrôlée de principes actifs

Comme nous l'avons montré précédemment, le copolymère en peigne PDMS-*g*-PEG Graft-75 forme des objets auto-assemblés stables sur le long terme. Il s'agit donc d'un bon candidat pour l'encapsulation de composés hydrophobes et leur relargage contrôlé. Dans nos systèmes, la déstabilisation des auto-assemblages est pilotée par la rupture des liaisons imines, ie. La diminution du taux de greffage des chaînes PEG. Pour cela, on peut donc mettre à profit l'équilibre imine/amine en le déplaçant soit par un excès d'eau (dilution à pH constant) soit en passant en milieu acide ou introduire des molécules compétitrices de la liaison imine (réactions d'échange avec amines et aldéhydes, métathèse avec imines).

Dans ce chapitre, on étudie la capacité des dispersions de Graft-75 à encapsuler un composé hydrophobe, le colorant de Reichardt, et à se déstabiliser par dilution, acidification du milieu et ajout d'un compétiteur amine.

a. Capacité d'encapsulation d'un composé hydrophobe

Le composé hydrophobe choisi pour cette étude est le colorant de Reichardt (Figure IV. 21). Sa couleur provient du transfert de charge entre l'oxygène du phénolate et l'azote du pyridium, sensible à la polarité du solvant. Ainsi, ce composé est solvatochrome,²¹ ce qui permettra de sonder la polarité du cœur des particules (PDMS).

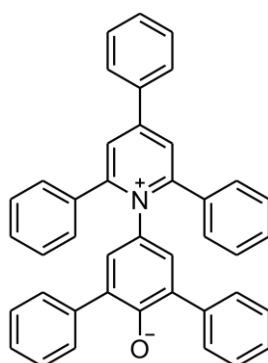


Figure IV. 21 Structure chimique du colorant de Reichardt

Le coefficient d'extinction molaire du colorant a été déterminé dans le THF à $\epsilon = 1980 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (courbe d'étalonnage en Annexe F). Pour quantifier l'effet de la polarité du milieu, nous avons établi une courbe de calibration pour des mélanges eau/THF (Figure IV. 22a) et b)). L'ajout de THF, solvant moins polaire que l'eau (paramètre de polarité $E_T(30)^{22}$: 37,4 et 63,1 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement) provoque un déplacement bathochrome de la bande d'absorption. Le transfert de charge est donc moins énergétique quand la polarité du milieu diminue, ie. Les charges sont moins solvatées.

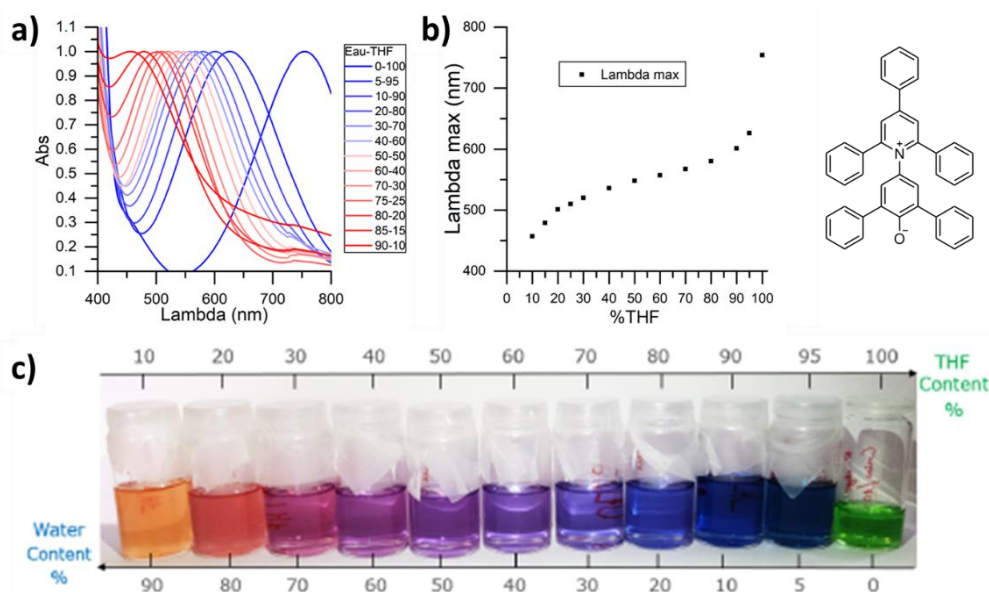


Figure IV. 22 a) Courbes d'absorbance normalisées pour les solutions eau/THF de colorant de Reichardt ($C = \text{mol/L}$) ; b) Courbe de calibration $\lambda_{max}=f(\text{vol}\% \text{ THF})$ correspondante ; c) Solvatochromie du colorant de Reichardt en fonction du ratio eau/THF

L'encapsulation est réalisée de la façon suivante : le colorant est dissous dans 1,5 mL de THF en présence du copolymère Graft-75 (150 mg). La concentration en colorant dans cette solution-mère est de $0,21 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution verte à 100% de THF (Figure IV. 22c) est ensuite dispersée dans 13,6 mL d'eau distillée pour que les particules se forment par nanopréciipitation.^{23,24} La dispersion à 1 wt% en Graft-75 et à $0,021 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en colorant de Reichardt est ensuite analysée par spectroscopie UV-visible.

A $t=0$, la longueur d'onde d'absorption mesurée $\lambda_{max} = 523 \text{ nm}$ correspond à un milieu de polarité identique à celle d'un mélange eau/THF à 33 vol% de THF. A 24H, la longueur d'onde λ_{max} se déplace à 501 nm, ce qui correspond à un mélange eau/THF à 20vol% de THF. Ainsi, le milieu encapsulant du colorant a une polarité plus faible que celui de la solution eau/THF : 90/10 et évolue avec l'auto-assemblage des particules.

La relation entre la longueur d'onde absorbée par le colorant de Reichardt et le paramètre de polarité du solvant est la suivante²² :

$$E_T(30) = hc\bar{\nu}_{max}N_A = \frac{28591}{\lambda_{max}}$$

Le paramètre de polarité du PDMS n'a pas été calculé mais il est possible de l'estimer par comparaison avec un solvant peu polaire. Le toluène a une constante diélectrique proche de celle du PDMS (2,4 et 2,8 respectivement). Son paramètre de polarité $E_T(30)$ vaut 33 kcal/mol ce qui correspond à $\lambda_{max} = 866$ nm. Ainsi, si le colorant se situait dans les cœurs PDMS des micelles, on s'attendrait à un déplacement bathochrome beaucoup plus marqué. La longueur d'onde mesurée à 523 nm correspond à un paramètre de polarité $E_T(30)$ de 54,7 kcal.mol⁻¹ et celle à 501 nm correspond à un paramètre de 57 kcal.mol⁻¹. Ces valeurs sont proches de celles mesurées pour des solutions aqueuses de PEG oligomères ($E_T(30) = 55$ kcal.mol⁻¹ pour une solution à 3,3 mol% de PEG-1450).²⁵ Il semble donc que le colorant hydrophobe se place dans les couronnes des micelles (cf. Figure IV. 20).

b. Déstabilisation/déclenchabilité de la dispersion de Graft-75 par rupture des liaisons imines

Comme nous l'avons montré précédemment, les liens imines de la dispersion de Graft-75 sont rompus de manière lente mais continue après la phase d'auto-assemblage ($t > 24$ h). Nous avons expliqué ce phénomène par la diffusion des amines formées vers le centre des auto-assemblages. La concentration en amines libres diminuant, l'équilibre amine/imine, initialement à 30% d'imes à pH 10, se déplace dans le sens de l'hydrolyse. Le phénomène est très lent est contrôlé par la diffusion des fonctions imines vers le centre des auto-assemblages (7 mois pour atteindre 2% de liens imines).

Pour rompre les liens imines plus rapidement, ie. Déstabiliser la dispersion, on doit donc déplacer l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse, soit en diluant la dispersion (pH 10) soit en acidifiant le milieu ($\text{pH} < \text{pK}_{a\text{amine}}$).

i. Dilution de la dispersion

La dispersion de Graft-75 âgée de 7 jours a été diluée à 0.1wt%, 0.01wt% et 0.001wt% dans un mélange eau/THF (90/10) afin de conserver la même viscosité de mélange. Ces solutions ont été analysées par DLS sur une période de 3 mois. Les rayons hydrodynamiques sont reportés sur la Figure IV. 23.

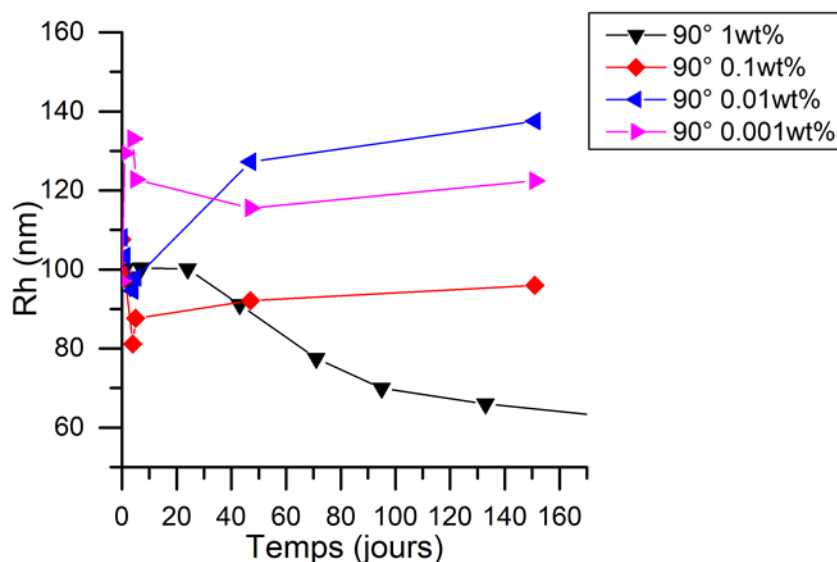


Figure IV. 23 Evolution temporelle du rayon hydrodynamique R_h de la dispersion de Graft-75 à différentes dilutions (mesures DLS à 90°)

En 5 jours, la taille des auto-assemblages des dispersions à 0,1 et 0,01 wt% diminue respectivement de ~ 20 et 10 nm. L'ajout d'eau déplace donc bien l'équilibre amine/imine dans le sens de l'hydrolyse et accélère la déstabilisation des auto-assemblages (dispersion à 1 wt% : -10 nm en 50 jours et -20 nm en 75 jours). On note cependant que pour la dilution à 0,001%, le rayon hydrodynamique augmente d'environ 40 nm.

A priori, plus la dilution est élevée, plus le déplacement de l'équilibre amine/imine est rapide. On devrait donc observer une diminution du rayon hydrodynamique d'autant plus importante que la dilution est importante ou atteindre la valeur stable des auto-assemblages de la dispersion à 1wt% (~ 60 nm à 7 mois). En effet, on a postulé que leur stabilité à long terme était due aux chaînes PEG agissant comme des surfactants partiellement piégés dans les auto-assemblages.

Pour la dilution à 0,001 wt%, l'hydrolyse est complète en un temps très court et on n'observe que l'augmentation du rayon hydrodynamique ($+ 40$ nm). Pour expliquer ce phénomène, on peut penser soit que les auto-assemblages se gonflent du fait de leur caractère partiellement

hydrophile, soit que ces derniers complètement hydrolysés s'agrègent par interactions hydrophobes. Pour les dilutions intermédiaires, l'hydrolyse est incomplète sur les premiers jours et on observe une diminution de la taille des auto-assemblages. Mais après 3 mois, ie. A hydrolyse complète, on observe que les R_H sont croissants (96 et 136 nm pour 0.1 et 0.01wt% respectivement).

ii. Ajout d'acide dans la dispersion

La déstabilisation par acidification du milieu a été étudiée sur une dispersion à 1 wt% de Graft-75 âgée de 24h par RMN 1H . Nous avons ajouté une goutte d'acide DCl dans la solution du tube RMN (concentration en DCl après ajout : 0.1 mol.L^{-1}). On a reporté sur la Figure IV. 24 les spectres enregistrés avant et après ajout de DCl.

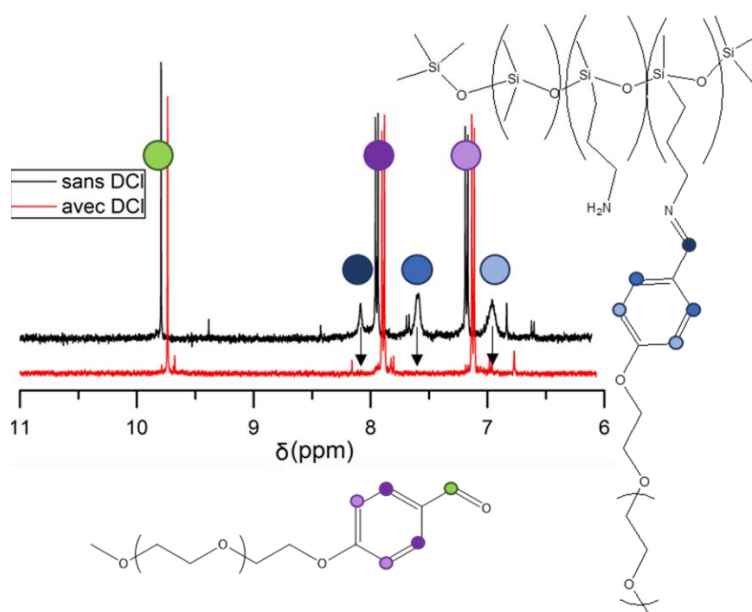


Figure IV. 24 Spectres RMN 1H avant et après ajout de DCl dans la dispersion. Les flèches indiquent la disparition des raies caractéristiques du lien imine (NH et aromatiques)

On observe la disparition totale des signaux des liens imines aromatiques (●) et l'apparition des signaux aromatiques du benzaldéhyde (●). L'hydrolyse est donc très rapide dans ces conditions. On observe également que l'ajout d'acide s'accompagne d'une macro-séparation de phase : la solution s'opacifie. La démixtion entre l'eau et le PDMS, immiscibles, est cependant lente (incomplète après 5 mois) ce qui ressemble à un comportement d'émulsion (Figure IV. 25).

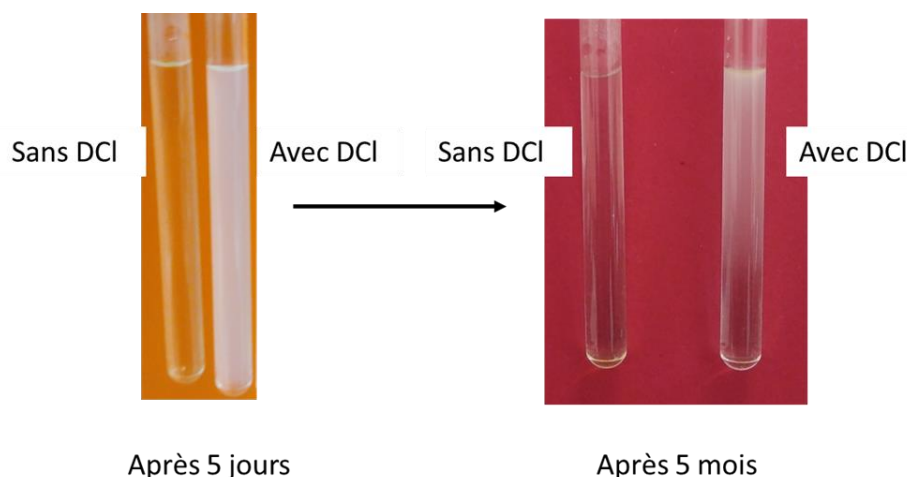


Figure IV. 25 Aspect de la dispersion de 1 wt% Graft-75($D_2O/THF-d_8$: 90/10) avec et sans DCl. La macro-séparation de phase provoquée par ajout de DCl démixe très lentement.

On a donc montré que les copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG sont capables de former des dispersions stables sur plusieurs mois, d'encapsuler des actifs hydrophobes et d'être stimulés soit par dilution soit par acidification.

On s'intéresse maintenant à leur capacité à stabiliser des émulsions.

4. Emulsions déclenchables de copolymère PDMS-*g*-PEG

a. Formation et stabilisation des émulsions

Une émulsion est un mélange de deux liquides immiscibles aboutissant à la dispersion de l'un des liquides dans l'autre (appelé phase continue).²⁶ Les émulsions peuvent être catégorisées selon plusieurs critères : la taille des gouttes, la nature de la phase dispersée et de la phase dispersante.

Selon la taille des gouttes, on distingue²⁷ (Figure IV. 26) :

- les **macro-émulsions** dont la taille des gouttes est de l'ordre du micromètre. Leur préparation nécessite une forte agitation et souvent l'ajout d'un émulsifiant. Leur dimension micrométrique les rend sensible aux mécanismes de déstabilisation liés à la gravité tels que la sédimentation, le crémage ou la coalescence,

- les **nano-émulsions** dont la taille des gouttes est inférieure à 0.1 μm . Parmi ces nano-émulsions, on distingue celles qui sont thermodynamiquement :
 - *instables*, obtenues par procédés hautement énergétiques ou par émulsification par inversion de phase (dispersions ultrafines d'une phase dans l'autre). Leur stabilité face aux mécanismes de déstabilisation liés à la gravité (crémage, sédimentation, ...) est accrue en raison de la taille plus faible des gouttes.
 - stables (appelées **micro-émulsions**), utilisant un émulsifiant qui forme des micelles gonflées par l'une des phase.

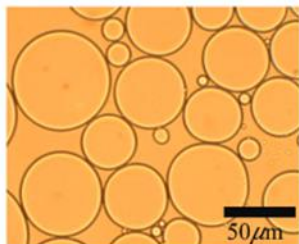
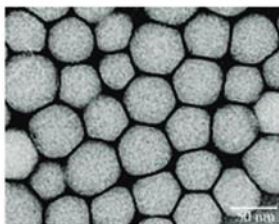
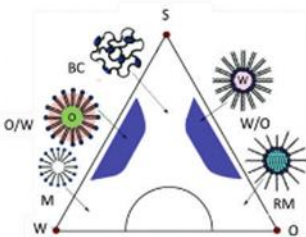
	macroemulsions	nanoemulsions	microemulsions
			
size	1-100 μm	20-500 nm	10-100 nm
shape	spherical	spherical	spherical, lamellar
stability	thermodynamically unstable, weakly kinetically stable	thermodynamically unstable, kinetically stable	thermodynamically stable
method of preparation	high & low energy methods	high & low energy methods	low energy method
polydispersity	often high (>40%)	typically low (<10-20%)	typically low (<10%)

Figure IV. 26 Propriétés des catégories d'émulsions²⁸

L'aspect visuel des émulsions dépend de la taille des gouttes : plus elles sont grosses, plus elles diffusent la lumière. Ainsi, les macro-émulsions sont opaques (gouttes micrométriques) tandis que les nano-émulsions sont transparentes ou opalescentes (gouttes nanométriques).

L'apport énergétique nécessaire à la formation d'une émulsion fine et stable peut être fourni mécaniquement avec une hélice, un mélangeur statique, un émulseur rotor-stator (ultraturax, Figure IV. 27),²⁹...

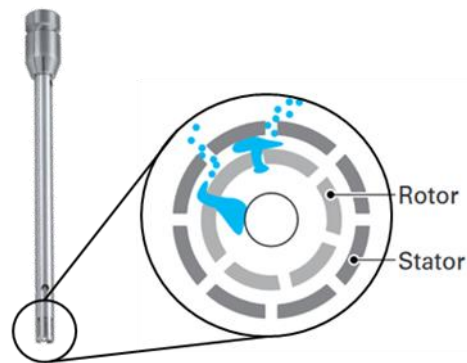


Figure IV. 27 Schéma d'un rotor-stator^{30,31}

Les émulsions sont également classées en fonction de la nature de leur phase dispersée (Figure IV. 28) :

- Émulsions *directes* : huile dans eau (H/E)
- Émulsions *inverses* : eau dans huile (E/H)
- Émulsions *multipl*es : eau dans huile dans eau (E/H/E), huile dans eau dans huile (H/E/H)

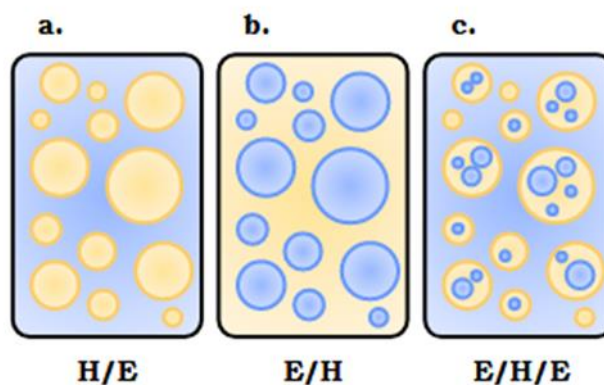


Figure IV. 28 Types d'émulsion : a. directe, b. inverse, c. multiple E/H/E³²

b. Mécanismes de déstabilisation des émulsions

Par définition, une émulsion est un système hors équilibre thermodynamique. Les mécanismes de déstabilisation sont nombreux et peuvent être classés en deux catégories (Figure IV. 29)^{26,28,29,33,34} :

- les mécanismes **réversibles** conduisent à des émulsions inhomogènes qui par simple agitation peuvent être homogénéisées. Le *crémage* et la *sédimentation* sont dus à la

gravité et à la différence de densité entre les deux phases : les gouttes tombent ou remontent dans la phase dispersante. La *floculation* correspond au regroupement des gouttes par forces d'attraction. Dans tous les cas, les gouttes restent intactes.

- les mécanismes **irréversibles** aboutissent à la destruction de l'émulsion et à une séparation de phase. Le phénomène est initié par un grossissement des gouttes soit par *murissement d'Ostwald* (transfert de matière des petites gouttes vers les plus grosses) soit par *coalescence* (fusion de deux petites gouttes en une plus grosse).

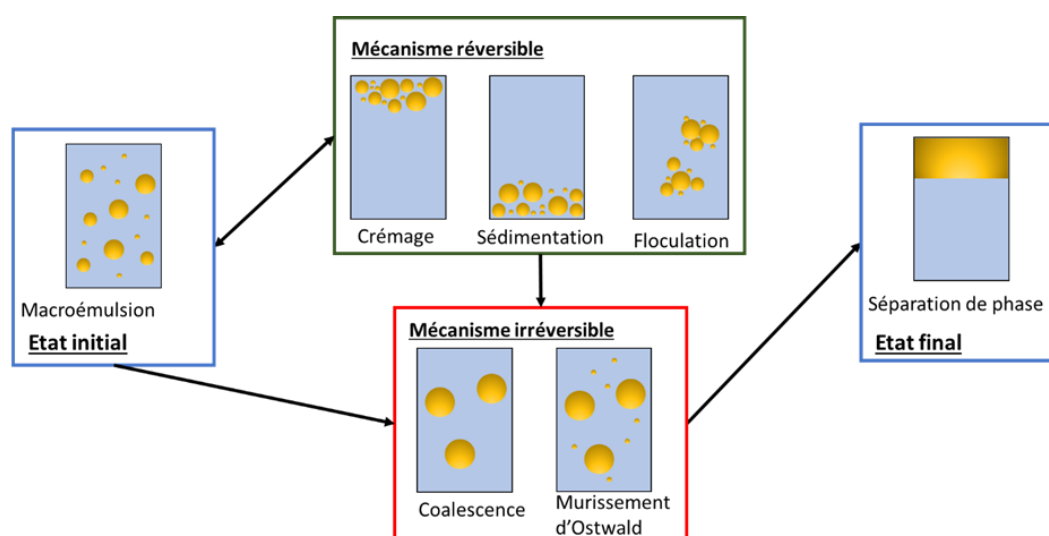


Figure IV. 29 Mécanismes de déstabilisation des émulsions

c. Stabilisation des émulsions par les copolymères à blocs

Pour stabiliser les émulsions, de nombreuses stratégies ont été développées. Elles consistent à ajouter un ou plusieurs composés pouvant limiter les phénomènes de déstabilisation, par répulsion stérique et/ou répulsion électrostatique (si le composé est chargé).

Les composés les plus utilisés sont les tensioactifs constitués d'une tête polaire et d'une queue hydrophobe. On trouve également des protéines, des nanoparticules (émulsions Pickering), et des copolymères à blocs.

Les copolymères à blocs amphiphiles, non chargés ou polylélectrolytes, sont fréquemment utilisés comme surfactants,^{35,36} dans des émulsions classiques,³⁷ des systèmes de polymérisation en émulsion,^{38,39} ou la formulation de latex.⁴⁰ Leurs architectures sont variées (dibloc ou multibloc linéaires, en peigne, en brosses, ...).

La stabilité des émulsions résulte de leur capacité à s'adsorber à l'interface eau/huile. C'est pourquoi leur architecture joue un rôle important en plus de la nature et la longueur des blocs. Pour prédire leurs capacités à former des émulsions, il n'est pas possible d'appliquer directement les règles générales établies pour les tensioactifs,^{41,42} comme la règle de Bancroft⁴³ (la phase continue est celle dans laquelle l'émulsifiant est le plus soluble) ou la théorie de l'HLB (balance hydrophile-lipophile qui permet de classer les tensioactifs). Par ailleurs, il n'existe a priori pas de relation simple entre les caractéristiques des copolymères à blocs et leur comportement en solution : dans certains systèmes, il a été montré que la longueur du bloc hydrophobe primait sur la nature chimique du bloc hydrophile⁴⁴ tandis que dans d'autres il a été montré que la nature chimique du bloc hydrophile primait sur sa longueur.⁴⁵ Cependant, il est admis que les copolymères à blocs stabilisent les émulsions par répulsion stérique entre les gouttes^{40,46,47} et par diminution de la tension interfaciale^{48,49} entre les différentes phases limitant le phénomène de coalescence.

Les polymères greffés (en peigne ou en brosses) sont également utilisés pour stabiliser des systèmes dispersés.⁵⁰⁻⁵² Par exemple, il a été montré que le polymère greffé INUTEK SP1® (A-g-B_n, A=chaîne de polyfructose, B= chaîne dodécyle) stabilise plus efficacement des émulsions H/E que des copolymères triblocs linéaires Pluronic® (PEO-PPO-PEO), notamment en présence de sels.⁵⁰

d. Emulsions stabilisées par le copolymère PDMS-*g*-PEG

i. Protocole expérimental

Les solvants, eau et isododécane, ont été choisis car ils sont non toxiques, non miscibles et fréquemment utilisés dans les formulations cosmétiques. Après plusieurs essais, le rapport eau/isododécane a été fixé à 33%/66%. La phase aqueuse est colorée avec du Rose de Bengale (Figure IV. 30).

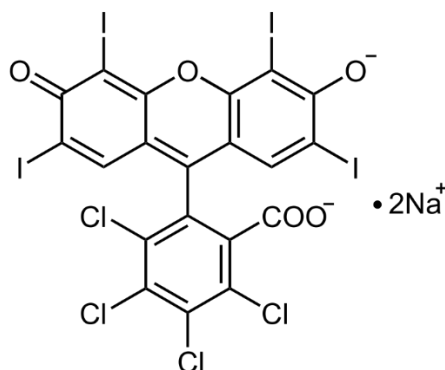


Figure IV. 30 Formule chimique du sel de Rose de Bengale

L'introduction directe du copolymère PDMS-*g*-PEG Graft-75 dans l'un ou l'autre solvant n'est pas efficace. Comme on l'a vu précédemment, dans l'eau, le copolymère forme des particules colloïdes avec un cœur PDMS et une écorce PEG. Il semble raisonnable de penser que son comportement est comparable, mais inverse, dans l'isododécane.

La stratégie adoptée consiste à former le copolymère à bloc directement aux interfaces eau/isododécane. En effet, par nature les pré-polymères sont amphiphiles : pour PEG-OBenz dans l'eau, la fonction terminale benzaldéhyde est hydrophobe tandis que pour l'AMS 163 dans l'isododécane, les fonctions amines pendantes sont hydrophiles. La conversion en imines peut ne pas être totale en raison de la phase eau mais la zone interfaciale, mince et « concentrée » en espèces amine et benzaldéhyde, favorise leur formation.

Le procédé d'émulsification par agitation sous ultraturax du mélange ne produit pas d'émulsions homogènes. Nous avons procédé en ajoutant la phase organique goutte à goutte dans la phase aqueuse sous agitation par Ultraturax (rpm : 11 000).²⁹ A la fin de l'ajout, l'émulsion est agitée pendant 2 min supplémentaires.

Le comportement des émulsions est observé à 1 heure, 1 jour,

ii. Preuve indirecte de la formation du lien imine - stabilité des émulsions

A priori, seul le copolymère à blocs amphiphile PDMS-*g*-PEG est en capacité de stabiliser les interfaces eau/isododécane. Dans notre système, le bloc PEG étant dissout dans l'eau et le bloc PDMS dans l'isododécane, le copolymère ne peut se former que par réaction à l'interface des fonctions amines et benzaldéhyde. Pour le vérifier, nous avons réalisé une série d'expériences :

sans pré-polymères, en présence du pré-polymère AMS 163 seul (tensio-actif utilisé dans les shampoings), en présence de pré-polymères homologues non réactifs entre eux et en présence des deux pré-polymères PEG-OBenz et AMS 163. Les images des différentes émulsions sont rassemblées dans la Figure IV. 31.

Sans polymère, on observe la démixion immédiate de l'eau et de l'isododécane. Avec l'AMS 163 (seul ou en présence de PEG-OH non réactif), les émulsions sont stables quelques heures, ce qui confirme le léger pouvoir émulsifiant de l'AMS 163, mais démixent en moins de 24h. Seule l'émulsion formée en présence des deux pré-polymères est stable au-delà de 24h, indiquant que le copolymère PDMS-g-PEG s'est formé par liaison imine à l'interface eau/isododécane.

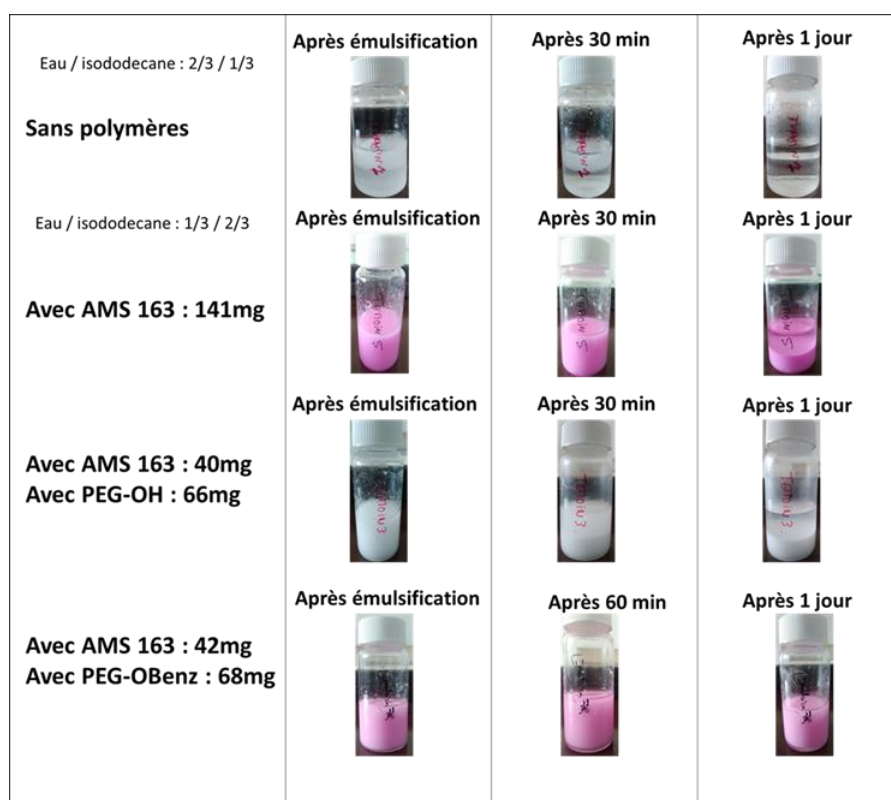


Figure IV. 31 Stabilité des émulsions en fonction du type de pré-polymères ajouté

iii. Influence du pourcentage massique sur la stabilité des émulsions

Nous avons ensuite étudié l'influence du pourcentage massique de copolymère PDMS-g-PEG sur la stabilité des émulsions. Dans cette étude, le rapport benzaldéhyde/amine a été fixé à 1. Le pourcentage massique en copolymère varie de 0,13wt% à 4,3wt%. Les images des différentes émulsions sont rassemblées dans la Figure IV. 32.

Les émulsions sont d'autant plus stables que le pourcentage massique de copolymère est élevé (limite de stabilité repérée par un trait rouge). En dessous de 0,52 wt%, la déstabilisation intervient en moins d'une heure tandis qu'avec une concentration 10 fois supérieure, l'émulsion reste stable au-delà de 3 mois.

Ratio $\frac{\text{Benzaldéhyde}}{\text{amine}} = 1$	Pourcentage massique de polymère (%) :				
	0.13	0.52	1.28	3.0	4.3
Après émulsification					
Après 1 heure					
Après 7 jours					
Après 28 jours	/				
Après 56 jours (environ 2 mois)	/		/		
Après 106 jours (environ 3 mois 1/2)	/		/		

Figure IV. 32 Evolution temporelle des émulsions en fonction du pourcentage massique de copolymère PDMS-g-PEG (benzaldéhyde/amine = 1). La limite de stabilité est repérée par un trait rouge

L'observation au microscope des émulsions les plus stables, âgées de 1 jour, confirme qu'il s'agit de macro-émulsions dont la taille des gouttes semble assez uniforme (entre 5 et 20 μm)

(Figure IV. 33). Les émulsions sont probablement inverses (E/H : 33/66) mais la coloration des photos étant assez homogène, il n'est pas possible de le confirmer en localisant le Rose de Bengale.

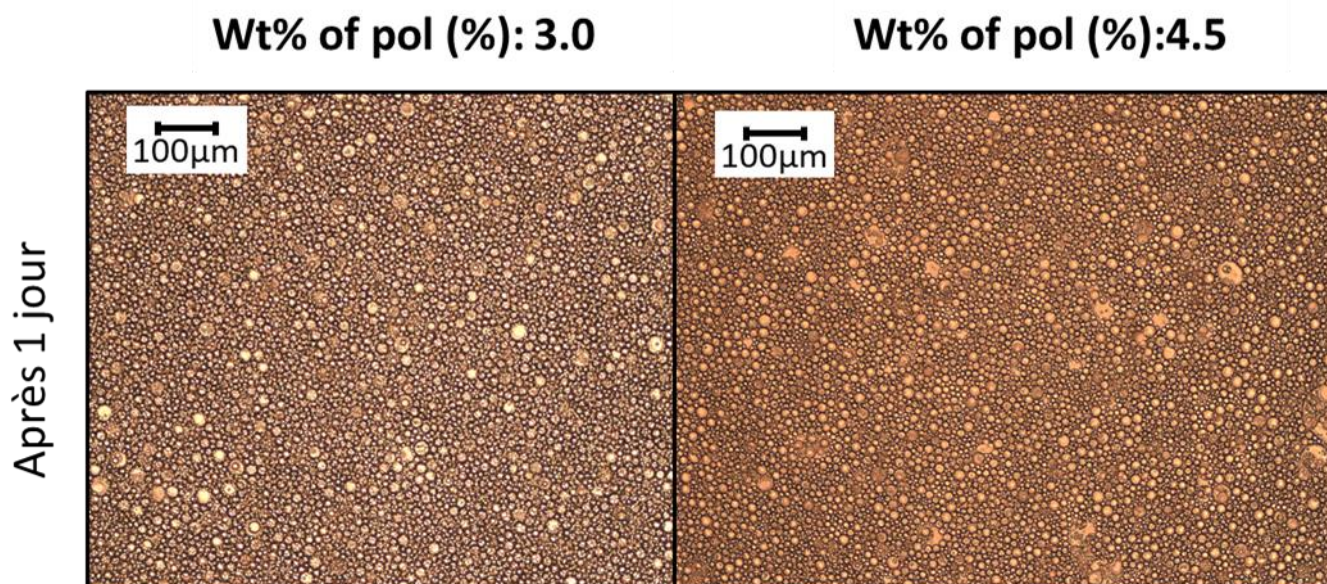


Figure IV. 33 Observation au microscope des émulsions les plus stables après 1 jour (benzaldéhyde/amine =1)

iv. Influence du rapport benzaldéhyde/amine à concentration en copolymère fixée

Nous avons ensuite étudié l'influence rapport benzaldéhyde/amine sur la stabilité des émulsions. Dans cette étude, le pourcentage massique en copolymère est fixé à 4.3wt% (émulsions les plus stables). Le rapport benzaldéhyde/amine vaut 1 (émulsion A) et 5 (émulsion B). Pour un rapport 5, il y a donc moins de chaînes PDMS (1.64wt% pour l'émulsion A et 0.46wt% pour l'émulsion B) mais elles sont, a priori, plus greffées en chaînes PEG (on attend environ 50%, cf. Figure IV. 15). Les images des différentes émulsions sont rassemblées dans la Figure IV. 34.

On observe que pour un rapport 5, l'émulsion se déstabilise après 3 semaines. C'est donc le nombre de chaînes PDMS formant les copolymères à blocs qui est insuffisant pour stabiliser les émulsions. On en conclut que le paramètre critique est la quantité de PDMS et non le taux de greffage en PEG.













Pourcentage massique de polymère(%) : 4.3	Ratio $\frac{\text{Benzaldéhyde}}{\text{amine}}$	
	1	5
Après 1 heure		
Après 15 jours		
Après 21 jours		
Après 28 jours		
Après 56 jours (environ 2 mois)		
Après 106 jours (environ 3 mois 1/2)		
	Émulsion A	Émulsion B

Figure IV. 34 Evolution temporelle des émulsions en fonction du rapport benzaldéhyde/amine pour un pourcentage massique en copolymère de 4.3wt%²

e. Stimulabilité des émulsions par ajout d'acide et/ou de compétiteurs

Dans le domaine cosmétique ou médical, on recherche des dispositifs capables de relarguer de façon contrôlée les principes actifs encapsulés. On étudie ici cette capacité des émulsions stabilisées par le copolymère PDMS-g-PEG. Le copolymère étant formé par une liaison imine à l'interface eau/isododécane, il est possible de le couper en deux blocs unitaires non stabilisants

soit en hydrolysant la fonction imine en milieu acide, soit en introduisant des molécules capables de s'échanger avec elle (amine ou benzaldéhyde).

L'étude est réalisée sur l'émulsion la plus stable : pourcentage massique en copolymère de 4.3wt% et rapport benzaldéhyde/amine de 1. Une ou deux gouttes d'acide concentré (HCl à 11,3N ou H₂SO₄ à 35.6N) ou de compétiteur pur (propylamine ou benzaldéhyde, à concentration finale $\approx 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$) sont ajoutées dans l'émulsion.

Le suivi qualitatif des essais de déstabilisation des émulsions est présenté Figure IV. 35(acides) et Figure IV. 36(compétiteurs) avec l'émulsion stable comme référence.

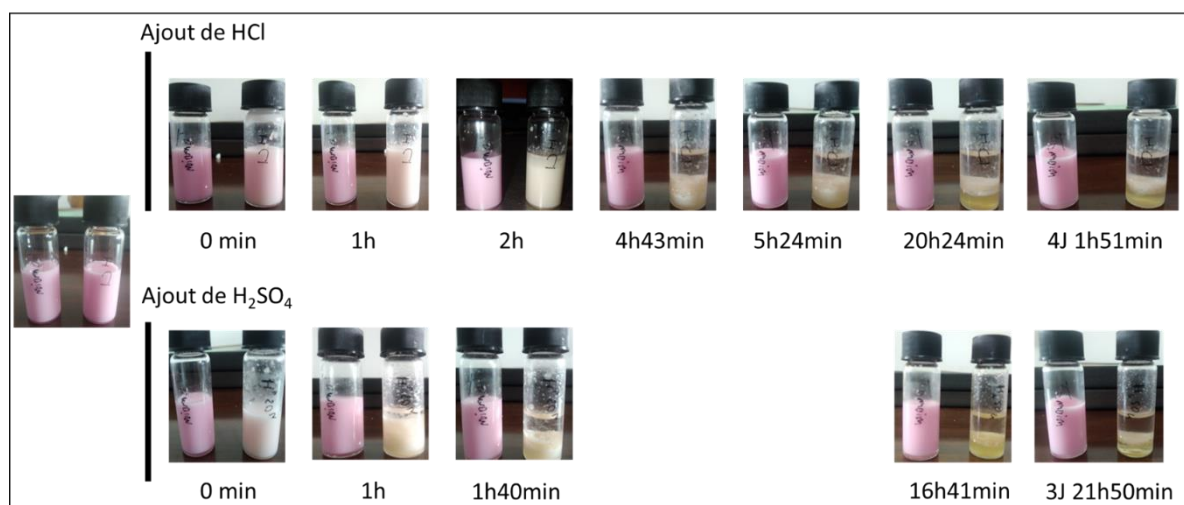


Figure IV. 35 Expériences de déstabilisation des émulsions par ajout d'acide (HCl ou H₂SO₄ à concentration finale comprise entre 0.05 mol.L^{-1} et 0.15 mol.L^{-1})

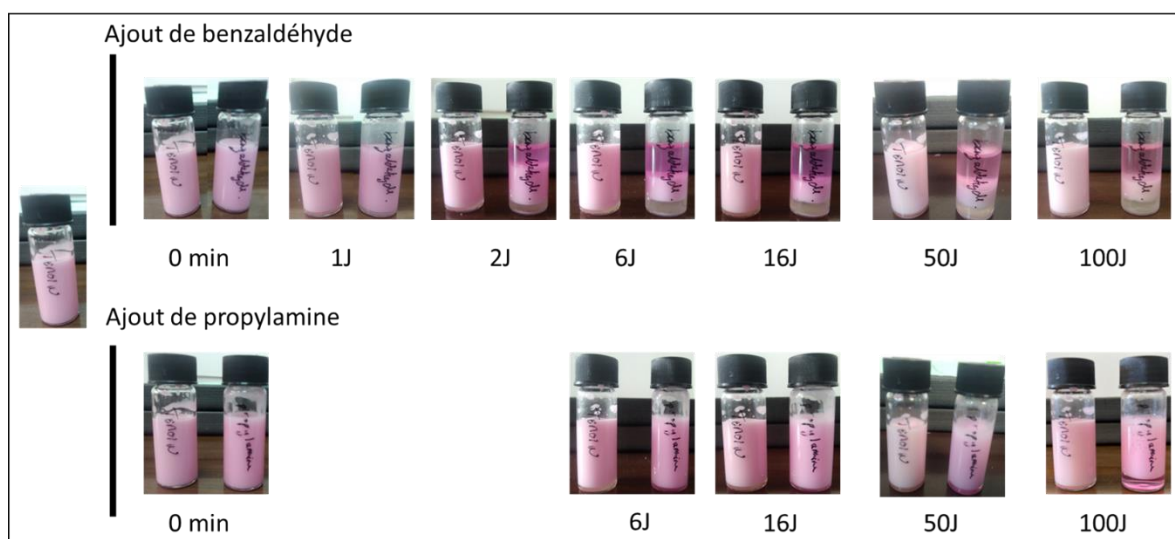


Figure IV. 36 Expériences de déstabilisation des émulsions par ajout de molécules compétitrices (benzaldéhyde et propylamine, à concentration finale $\approx 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)

L'action des acides est visible dès la première heure et la déstabilisation est complète en moins de 24h. On observe une séparation de phase avec une interface épaisse. La phase inférieure jaune est la phase aqueuse (le Rose de Bengale est jaune en milieu acide) et la phase supérieure est la phase isododécane ($d = 0,74$). L'interface est probablement composée essentiellement de l'AMS 163, tensio-actif utilisé dans les shampoings, dont les propriétés amphiphiles sont un peu renforcées par la protonation des amines pendantes.

L'action des compétiteurs, 10 fois plus concentrés que les fonctions imines, est beaucoup plus lente. Avec le benzaldéhyde, la déstabilisation débute dès 48h n'évolue plus en 6 jours. On n'observe pas d'évolution notable sur 100 jours. De nouveau, l'interface épaisse est probablement due à l'AMS 163 non greffé. Assez curieusement, la phase supérieure isododécane est colorée... Il est probable que le Rose de Bengale réagisse avec le benzaldéhyde en excès, et devienne plus hydrophobe. Avec la propylamine, la déstabilisation n'est visible qu'après 100 jours.

Les cinétiques de déstabilisation sont donc très différentes, ce qui s'explique d'une part par la concentration des réactifs mis en jeu et d'autre part par les mécanismes réactionnels. Pour l'hydrolyse en milieu acide (catalyseur de la réaction), l'eau étant l'un des solvants, donc en large excès, la réaction est très rapide. Pour les réactions d'échange, malgré le léger excès des compétiteurs, la cinétique est contrôlée par le mécanisme réactionnel. La cinétique accélérée en présence de benzaldéhyde nous indique que le mécanisme (étape lente) est différent de celui avec l'amine. Le mécanisme de cette réaction d'échange, déjà observée sur d'autres systèmes imines, n'est à ce jour pas connu.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que, dans l'eau, les copolymères en peigne amphiphiles PDMS-*g*-PEG se structurent en particules *core-shell* de 5-10 nm par nanopréciipitation dans l'eau. L'apport massif d'eau conduit à déplacer rapidement l'équilibre amine/imine (hydrolyse des liens imines) : les chaînes PEG greffées se détachent de la couronne des particules et le taux de greffage diminue fortement (à 30% pour le Graft-75). Les couronnes des particules sont alors moins denses et moins hydratées et s'auto-assemblent par interactions hydrophobes, probablement couronne-couronne, selon un mécanisme diffusif. Les auto-assemblages atteignent une taille critique en 24h (~100 nm). On observe ensuite une hydrolyse lente des liens imines jusqu'à leur suppression complète en 6/7 mois. Ce phénomène est dû au déplacement lent de l'équilibre amine/imine : les amines libres diffusant vers le centre des auto-assemblages, leur concentration en surface diminue, ce qui conduit à l'hydrolyse des imines de surface. Ceci est confirmé par une évolution exponentielle décroissante du rayon hydrodynamique comparable à celle de la concentration en imine sur la même période. Après 6 mois, les chaînes PEG ne sont quasiment plus liées aux particules, mais les auto-assemblages persistent (~60 nm). Il est probable que ces objets soient stabilisés par les chaînes PEG libres piégées partiellement ou agissant comme surfactants en surface. On observe cependant que pour des dispersions diluées, la taille des objets augmente. Ceci peut s'expliquer soit par un gonflement par l'eau des auto-assemblages partiellement hydrophile soit par leur agrégation lente par interactions hydrophobes. Il est probable que la dispersion à 1wt% se comportera de la même façon mais à des temps très longs.

Nous avons également montré que ces dispersions colloïdes peuvent encapsuler des composés hydrophobes et les relarguer par hydrolyse des liens imines. Il est possible de procéder par dilution (pH neutre/basique) ou par ajout d'acide (catalyse acide).

Enfin, nous avons mis à profit le caractère amphiphile des copolymères à blocs PDMS-*g*-PEG pour stabiliser des émulsions inverses eau/isododécane (33/66 : wt%). Les copolymères sont formés *in situ* quand la liaison imine se forme à l'interface eau/isododécane entre chaînes PEG et PDMS. La stabilisation des interfaces est contrôlée par la concentration en copolymères et plus précisément par la quantité de chaînes PDMS. A 4.3 wt% de PDMS-*g*-PEG, pour un rapport benzaldéhyde/amine = 1, les émulsions sont stables au-delà de 3 mois. Comme les dispersions colloïdales, les émulsions peuvent être déstabilisées par ajout d'acide (catalyse). La déstabilisation est immédiate et complète en moins de 24h. Elles peuvent également être déstabilisées lentement par ajout d'une molécule pouvant s'échanger avec les liens imines, le

benzaldéhyde et la propylamine. La cinétique de déstabilisation est très différente : complète en 6 jours avec le benzaldéhyde, incomplète après 100 jours pour la propylamine. Ce phénomène est attribué à un mécanisme d'échange différent selon le compétiteur.

Annexe A : Matériels et méthodes

a. SLS et DLS (Diffusion Statique et Dynamique de la Lumière) :

Les mesures SLS et DLS ont été réalisées sur un appareil ALV/CGS-3 Compact Goniometer System à laser He-Ne ($\lambda=632.8$ nm). Les échantillons sont introduits dans des cuves cylindriques en verre de volume 3 mL placées ensuite dans un bain de toluène thermostaté (20°C pour nos expériences). Après stabilisation en température, la collecte des données est réalisée par un photomultiplicateur à un angle θ pendant 60 secondes et répétée 3 fois. La fonction d'autocorrélation est obtenue grâce au logiciel de l'appareil.

b. Viscosité

Les mesures de viscosités ont été réalisées en utilisant un viscosimètre à bille roulante Lovis 2000M de la marque Anton Paar.

c. RMN

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE 400 à 400 MHz et à 297 K. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport au signal résiduel du solvant deutéré.

d. DSC

Les valeurs de température de transition vitreuse, de fusion et d'enthalpie de fusion des matériaux ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Les cycles de température ont été réalisés entre -145°C et 125°C avec une rampe de température de 10°C/min, avec un instrument TA Q1000 équipé d'un refroidissement à l'azote liquide et calibré avec des saphirs et de l'indium métallique hautement pur. Tous les échantillons ont été analysés dans des capsules scellées hermétiquement (5-10 mg/échantillon). Les valeurs reportées proviennent du second cycle de chauffage.

e. ATG

Les analyses thermogravimétriques ont été conduites sur un appareil TG 209 F1 Libra de la marque Netzsch sous un flux d'azote. Les échantillons sont chauffés de 25 à 600 °C avec une rampe de 10 °C/min.

Annexe B : Principe de la nano précipitation

De nombreux papiers et revues^{1,53-56} se sont intéressés aux différentes stratégies possibles pour la synthèse de structures complexes par des copolymères amphiphiles. Différentes structures polymériques peuvent être obtenues telles que des micelles, des nanosphères, des nanocapsules, ...(Figure IV. 37)

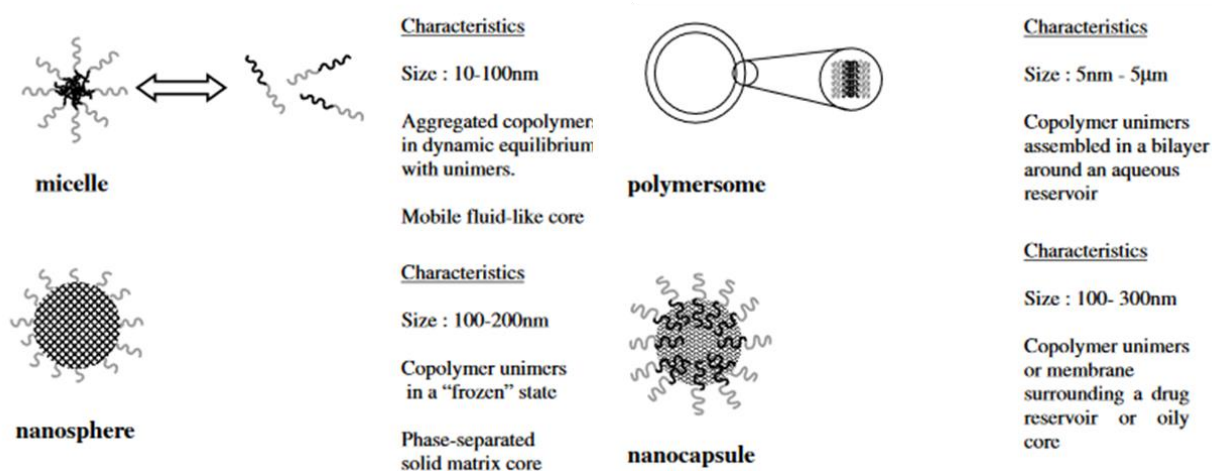


Figure IV. 37 Exemple de structures complexes obtenues par l'auto-assemblage de copolymères à bloc amphiphile en phase aqueuse⁵⁵

Ces différentes structures présentent des caractéristiques différentes en terme de tailles ou de morphologies. La raison principale à l'origine des différentes structures obtenues est la voie de synthèse. Pour la synthèse de nanoparticules, de nombreux procédés existent¹(Figure IV. 38) :

Table 2
Polymeric nanoparticles: general advantages and drawbacks of the preparation methods

Method	Simplicity of procedure	Need for purification	Facility scaling-up	EE (%)	Safety of compounds
Polymerization of monomers					
Emulsion polymerization					
Organic	Low	High	NR	Low	Low
Aqueous	High	High	High	High	Medium
Interfacial polymerization	Low	High	Medium	High	Low
Preformed polymers					
Synthetic					
Emulsification/solvent evaporation	High	Low	Low	Medium	Medium
Solvent displacement and interfacial deposition	High	NR	NR	High	Medium
Salting out	High	High	High	High	Low
Emulsion/solvent diffusion	Medium	Medium	High	High	Medium

EE, encapsulation efficiency; NR, no reference available.

Nanoprécipitation

Figure IV. 38 Exemple de procédés permettant la synthèse de nanoparticules en solution¹

En comparaison aux autres méthodes de préparation, la nano précipitation est facile à mettre en œuvre et présente une capacité d'encapsulation élevée. Le point faible est l'utilisation d'un

solvant organique dans le procédé, solvant généralement toxique et qui nécessite d'être retiré pour des applications biomédicales. Etant donné la méthode de préparation par nanoprecipitation, la structure attendue pour nos objets est une structure en nanosphère. La méthode de formation des objets est appelée nano précipitation^{53,54,57,58} et s'inspire de la méthode de purification classique des polymères. Le polymère amphiphile est dissous dans un bon solvant (THF) et est précipité au goutte à goutte dans un solvant sélectif (ici l'eau). Le THF est complètement miscible avec l'eau. Les chaînes polymériques sont dissoutes dans un bon solvant et sont étirées. Leurs précipitations dans un solvant sélectif, l'eau, conduit à la précipitation de la partie PDMS car le mélange obtenu est un mauvais solvant pour ce bloc. Les chaînes PDMS s'agrègent en s'entourant d'une couronne PEG permettant de stabiliser les nanoparticules. Le caractère amphiphile des polymères utilisés permet d'assurer la stabilité du système. Cette méthode permet de produire instantanément des particules avec généralement une bonne distribution de taille. Ce procédé d'émulsification spontanée est appelé effet Ouzo⁵⁹.

La formation des objets primaires se fait de manière très rapide. Dans la littérature, les temps caractéristiques intervenant au cours de la nano précipitation sont très courts, variant de la dizaine de millisecondes à quelques secondes⁵³.

Annexe C : Analyse par DLS

L'analyse des dispersions colloïdales de copolymères en peigne PDMS-g-PEG Graft-X a été réalisée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) (schéma du dispositif expérimental, Figure IV. 39). Cette technique mesure le mouvement brownien des particules et permet de remonter à la taille des particules (inférieure au micromètre). En effet, plus une particule est grosse, plus son mouvement brownien est faible et son coefficient de diffusion translationnelle D petit. Le rayon hydrodynamique des particules est obtenu en s'appuyant sur la relation de Stock-Einstein.

$$R(h) = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

avec :

$R(H)$ le rayon hydrodynamique [m]

D le coefficient de diffusion translationnelle [m^2/s]

k la constante de Boltzmann [$\text{m}^2.\text{kg}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-2}$]

T la température absolue [K]

η la viscosité [Pa.s]

La taille mesurée de la particule n'est pas nécessairement sa taille réelle, le rayon mesuré étant assimilé à celui d'une particule sphérique de même coefficient de diffusion translationnelle.

La DLS détermine le mouvement brownien des particules par mesure de l'intensité du rayon incident reçu qu'elles diffusent. La mesure de la fluctuation de cette intensité au cours du temps permet donc d'accéder au mouvement brownien des particules. La variation temporelle de l'intensité est traitée par une fonction d'autocorrélation. Le principe du corrélateur est de comparer un signal à l'instant t et à l'instant $t+\delta t$. Si le signal évolue lentement (cas des grosses particules), celui perd lentement sa corrélation. Pour les petites particules, le signal évolue rapidement. La vitesse de décroissance de la fonction de corrélation au cours du temps renseigne par conséquent sur la taille des particules.

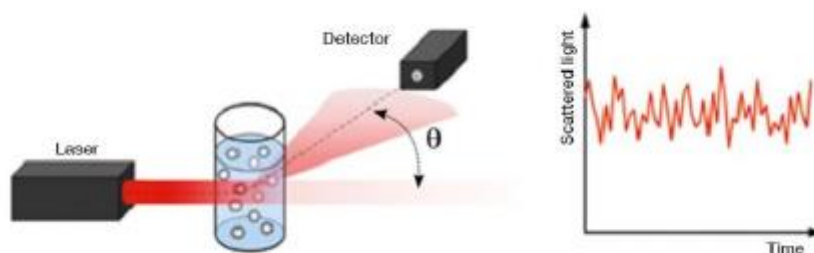
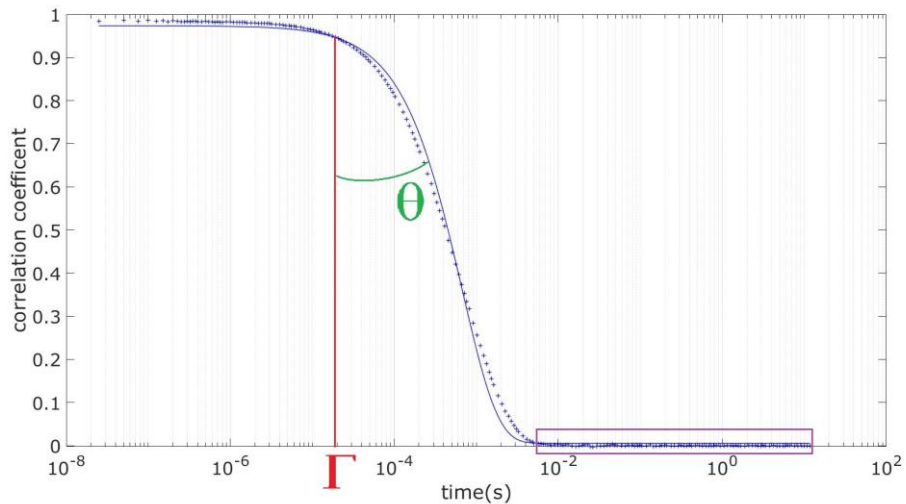


Figure IV. 39 Schéma du montage DLS et exemple de signal mesuré par le détecteur au cours du temps ⁶⁰

Le courbe de corrélation d'un échantillon permet d'accéder à trois informations : la taille des particules, la polydispersité des échantillons et la présence d'agrégats Figure IV.40.



- Θ : angle de descente; renseigne sur la polydispersité de l'échantillon
- Γ : temps auquel la corrélation du signal commence à diminuer;
renseigne sur le rayon moyen des objets dans l'échantillon
- \square : la ligne de base renseigne sur la présence de grosses particules/aggrégats

Figure IV. 40 Exemple de courbe de corrélation obtenue en DLS avec présentation des paramètres importants

Annexe D : Détermination de la viscosité en fonction de la température

Le traitement des données DLS nécessite une connaissance précise de la viscosité à la température T. La viscosité du mélange eau/THF 90/10 (v/v), déterminée à différentes températures, évolue linéairement sur la gamme étudiée (Figure IV. 41).

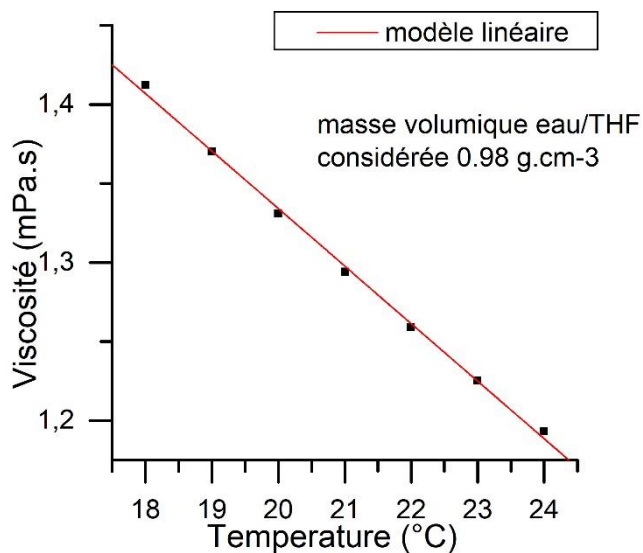


Figure IV. 41 Evolution linéaire de la viscosité du mélange eau/THF 90/10 (v/v) en fonction de la température

Annexe E : Préparation des dispersions du copolymère en peigne PDMS-*g*-PEG Graft-75 pour le suivi en RMN ^1H

Le suivi en RMN ^1H de la dispersion du copolymère en peigne PDMS-*g*-PEG Graft-75 a été réalisé de la manière suivante. Le copolymère est dissout dans du THF- d_8 avant d'être dispersé dans le D_2O (cf. tableau). Le (Z)-but-2-ene-1,4-diol (nommé 1,4-diol) est introduit comme étalon interne pour suivre l'évolution de la concentration de chaque espèce dans le milieu. Cette molécule a été choisie en raison de signaux caractéristiques dans une partie du spectre exempte des signaux du copolymère.

Préparation de la solution mère en étalon interne :

$m_{(1,4\text{-diol})}$ (mg)	27
$m_{\text{D}_2\text{O}}$ (g)	3,0137
$C_{\text{mère}}$ (mol/L)	0,1017

Préparation des dispersions :

$m_{\text{Graft-75}}$ (g)	0,0213
$m_{\text{THF-}d_8}$ (g)	0,1831
$m_{\text{D}_2\text{O}}$ (g)	1,9131
$V_{1,4\text{-diol}}$ (mL)	0,10
V_{tot} (mL)	2,22
ratio eau/THF	9,3 \approx 90/10
$C_{\text{final en Graft-75}}$ (wt%)	~ 1
$C_{\text{final en 1.4 diol}}$ (mol.L $^{-1}$)	$4,64 \times 10^{-3}$

Annexe F : Détermination du coefficient d'extinction molaire du colorant de Reichardt - Courbe de calibration $\lambda_{\max} = f(\%THF)$ et limites d'utilisation

Afin de déterminer le coefficient d'extinction molaire du colorant de Reichardt et la concentration de travail, une courbe d'étalonnage a été réalisée dans le THF. La solution initiale, de concentration de saturation à 3,4 mM, est diluée successivement.

Tableau IV. 1 Valeurs d'absorbance maximale à $\lambda_{\max} = 755 \text{ nm}$ en fonction de la concentration en colorant de Reichardt dans le THF

Concentration (mmol/L)	1,70	0,852	0,426	0,213	0,106	0,053
Absorbance à $\lambda_{\max} = 755 \text{ nm}$	3,41	1,74	0,89	0,47	0,25	0,14

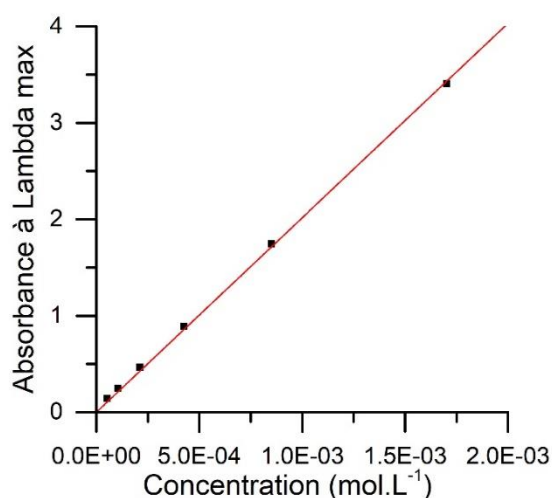


Figure IV. 42 Absorbance A à $\lambda_{\max} = 755 \text{ nm}$ en fonction de la concentration c de colorant de Reichardt dans le THF et régression linéaire permettant de vérifier la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon lc$

A partir de ces données, on tire de la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon lc$, le coefficient d'extinction molaire ϵ égal à $2015 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (l , longueur de la cuve = 1 cm).

L'absorbance de travail devant être comprise entre 0,5 et 1, nous retenons une concentration d'environ 0,4 mM.

La courbe de calibration en fonction du pourcentage volumique de THF dans des mélanges eau/THF est présentée dans la Figure IV. 22b. Les solutions sont préparées à partir d'une solution-mère dans le THF à 2,2 mM en colorant de Reichardt. 1 ml de cette solution est versée dans un pilulier, et complétée avec de l'eau distillée et du THF pour obtenir un volume total de 10 mL, de sorte que toutes les solutions soient concentrées à 0.22 mM en colorant de Reichardt. Les solutions sont analysées en spectroscopie UV/visible entre 200 et 800nm

Tableau IV. 2 Longueur d'onde maximale de solutions de colorant de Reichardt en fonction du rapport volumique en eau/THF

%vol eau	0	5	10	20	30	40	50	60	70	75	80	85	90
%vol THF	100	95	90	80	70	60	50	40	30	25	20	15	10
λ_{\max}	754	626	601	580	567	557	548	536	520	510	501	479	457

Le colorant de Reichardt n'est pas un colorant idéal pour suivre la déclenchabilité de nos dispersions colloïdales. En effet, en milieu acide, l'oxygène se protonne conduisant à la suppression du transfert de charge à l'origine de l'absorption : la solution devient incolore. En présence d'amine libre (n-butylamine), on observe également une évolution de la couleur : la solution originellement verte devient jaune après 1 journée. Cette réaction lente entre le colorant de Reichardt et la n-butylamine pourrait être une réaction de Zincke⁶¹(Figure IV. 43).

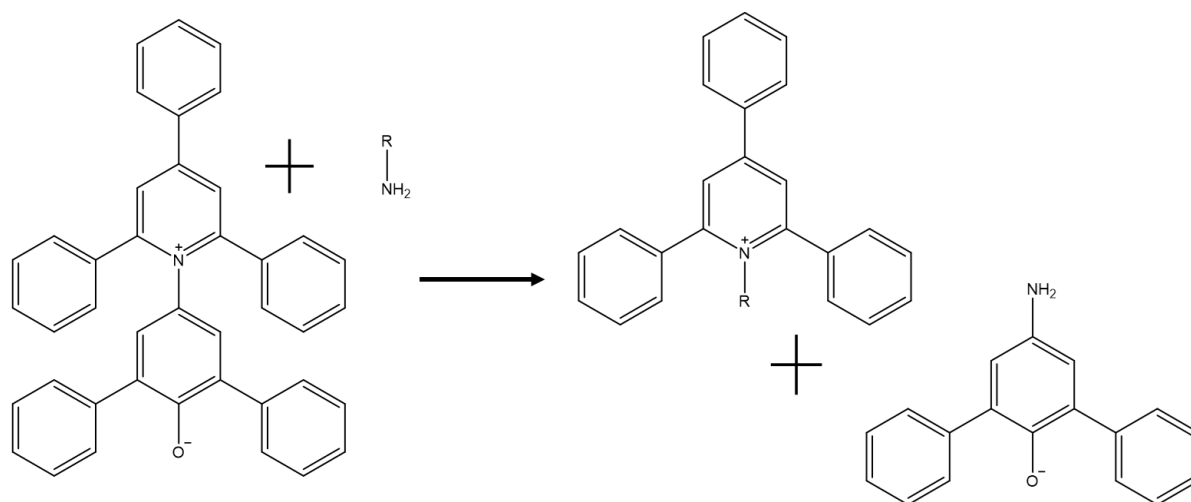


Figure IV. 43 Réaction de Zincke envisagée entre la n-butylamine et le colorant de Reichardt

Annexe G : Etude des propriétés thermiques des copolymères en peigne PDMS-g-PEG Graft-X par ATG et DSC

En ATG (Analyse ThermoGravimétrique), les copolymères en peigne Graft-X ne présentent qu'une seule étape de dégradation visible vers 400°C attribuée à la dégradation de la fraction carbonée du PEG⁶² et du PDMS,⁶³ (les réseaux en présentent une seconde vers 550°C attribuée à la dégradation du squelette siloxane) (Figure IV. 44). La température correspondant à 5% de perte de masse augmente avec le taux de greffage et tend vers la température de dégradation du PEG₁₉₀₀-OH (353°C) (Tableau IV. 3).

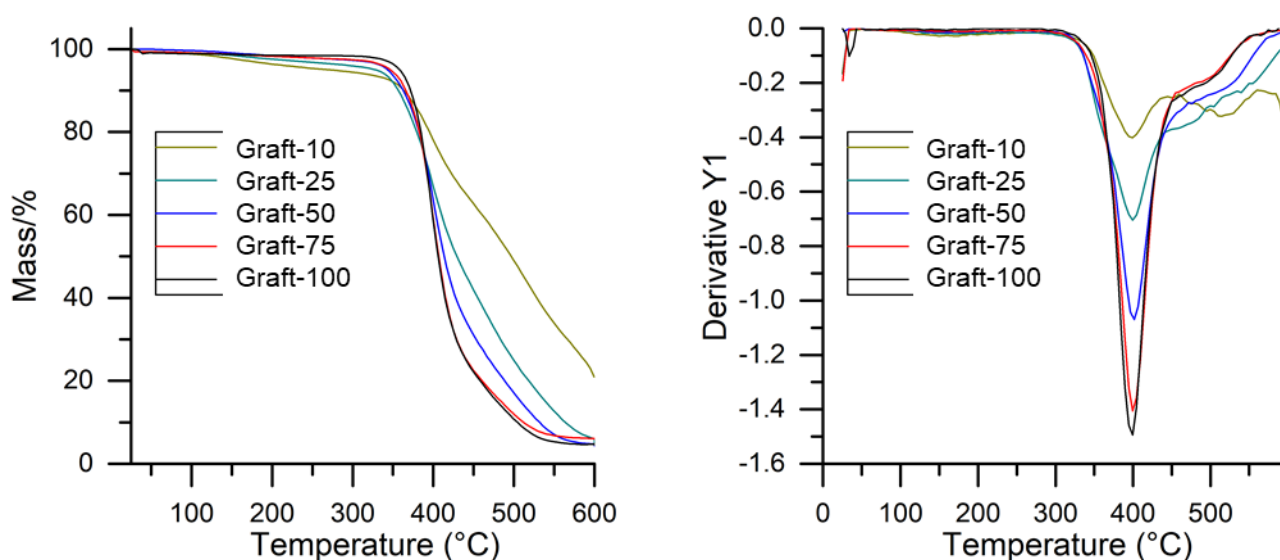


Figure IV. 44 Analyse thermogravimétrique (ATG, à gauche) et dérivés premières (à droite) des copolymères en peigne PDMS-g-PEG Graft-X

Tableau IV. 3 Température de perte de masse à 5% pour les copolymères en peigne Graft-X

PDMS-g-PEG Graft-X	10	25	50	75	100
Température de dégradation à 5% de perte en masse	270	330	343	347	358

De plus, les propriétés thermiques du PEG ne sont pas influencées par la densité de fonctionnalisation. Les chaînes PEG ne sont pas entravées dans leur mouvement, celles-ci peuvent cristalliser comme elles le souhaitent et présentent donc la même température de fusion

et la même enthalpie de fusion quel que soit le taux de fonctionnalisation (Figure IV. 45). L'enthalpie de fusion des chaînes PEG est légèrement plus faible que l'enthalpie obtenue pour les chaînes PEG-OBenz en masse. Le mélange avec un autre polymère impacte néanmoins la cristallisation.

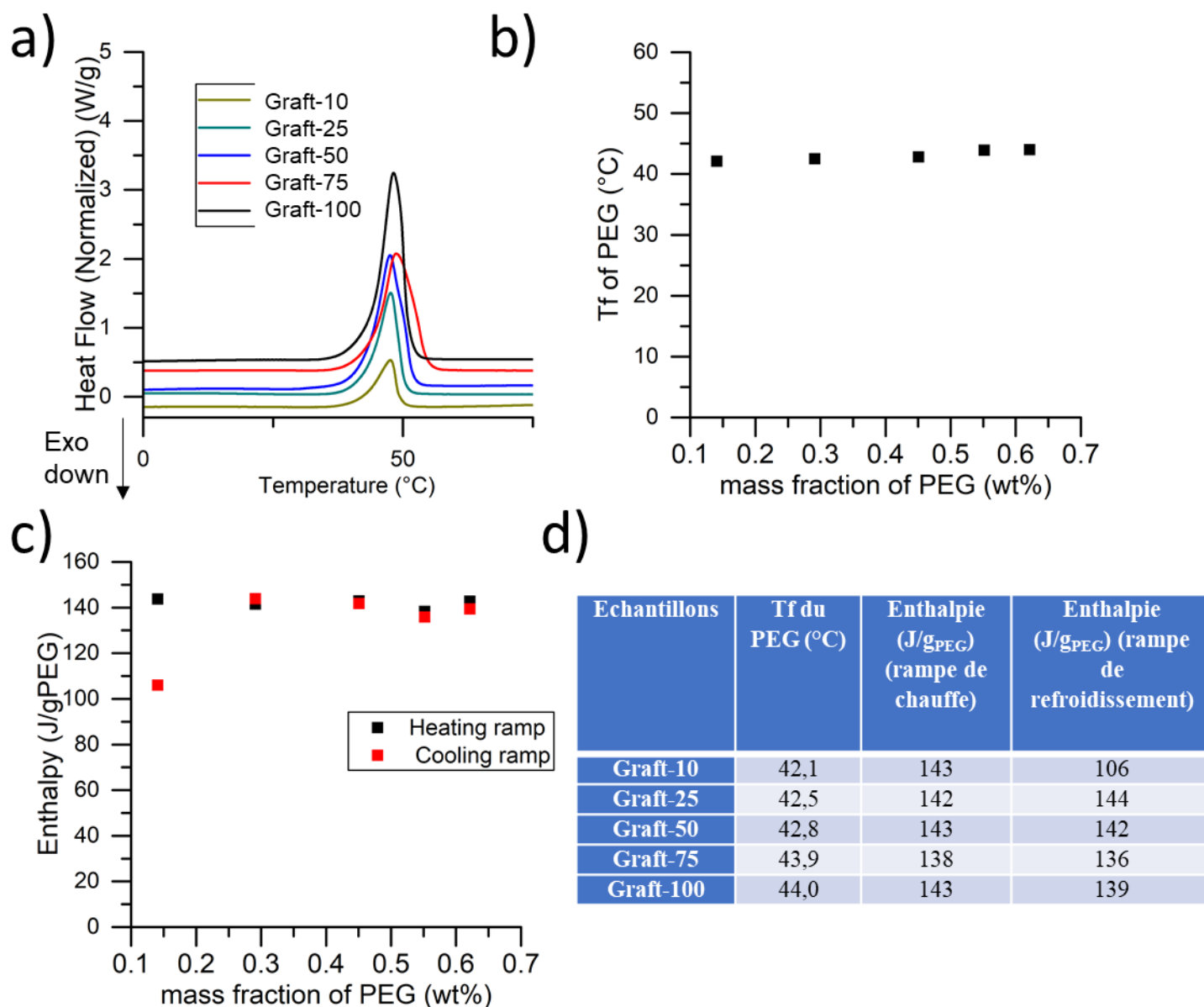


Figure IV. 45 a) Thermogrammes obtenus par DSC pour les différentes brosses dans la zone de fusion du PEG b) Evolution de la température de fusion du PEG et c) evolution de l'enthalpie de fusion du PEG pour les différentes brosses (tracés en fonction de la fraction massique de PEG des brosses en masse) d) Tableau récapitulatif des différentes valeurs mesurées pour chaque brosse synthétisées

Références

- (1) Pinto Reis, C.; Neufeld, R. J.; Ribeiro, A. J.; Veiga, F. Nanoencapsulation I. Methods for Preparation of Drug-Loaded Polymeric Nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2006**, *2* (1), 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2005.12.003>.
- (2) Elsabahy, M.; Heo, G. S.; Lim, S.-M.; Sun, G.; Wooley, K. L. Polymeric Nanostructures for Imaging and Therapy. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (19), 10967–11011. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00135>.
- (3) Hasani-Sadrabadi, M. M.; Majedi, F. S.; VanDersarl, J. J.; Dashtimoghadam, E.; Ghaffarian, S. R.; Bertsch, A.; Moaddel, H.; Renaud, P. Morphological Tuning of Polymeric Nanoparticles via Microfluidic Platform for Fuel Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 18904–18907. <https://doi.org/10.1021/ja307751a>.
- (4) Wang, F.; Richards, V. N.; Shields, S. P.; Buhro, W. E. Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 5–21. <https://doi.org/10.1021/cm402139r>.
- (5) Malkin, A. J.; McPherson, A. Light-Scattering Investigations of Nucleation Processes and Kinetics of Crystallization in Macromolecular Systems. *Acta Crystallographica Section D* **1994**, *50* (4), 385–395. <https://doi.org/10.1107/S09074444993013319>.
- (6) polymer_excl_volume — SasView 5.0.4 documentation https://www.sasview.org/docs/user/models/polymer_excl_volume.html (accessed 2021-12-31).
- (7) Borisenko, K. B.; Rozsondai, B.; Hargittai, I. Molecular Structure and Intramolecular Motion of Hexamethyldisiloxane from Gas-Phase Electron Diffraction. *Journal of Molecular Structure* **1997**, *406* (1), 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(96\)09609-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09609-3).
- (8) Gilra, N.; Cohen, C.; Briber, R. M.; Bauer, B. J.; Hedden, R. C.; Panagiotopoulos, A. Z. A SANS Study of the Conformational Behavior of Linear Chains in Compressed and Uncompressed End-Linked Elastomers. *Macromolecules* **2001**, *34* (22), 7773–7782. <https://doi.org/10.1021/ma010018+>.
- (9) Lu, Y.; Lin, J.; Wang, L.; Zhang, L.; Cai, C. Self-Assembly of Copolymer Micelles: Higher-Level Assembly for Constructing Hierarchical Structure. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (9), 4111–4140. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00774>.
- (10) Zhuang, Z.; Jiang, T.; Lin, J.; Gao, L.; Yang, C.; Wang, L.; Cai, C. Hierarchical Nanowires Synthesized by Supramolecular Stepwise Polymerization. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (40), 12522–12527. <https://doi.org/10.1002/anie.201607059>.
- (11) Ji, J.; Fan, Y.; Jiang, M.; Chen, D. Linear Coupling of Spherical Block Copolymer Micelles Induced by Gradually Depositing an Insoluble Component onto the Core–Shell Interface. *Soft Matter* **2012**, *8* (33), 8636–8641. <https://doi.org/10.1039/C2SM26068A>.

- (12) Xia, X.-X.; Xu, Q.; Hu, X.; Qin, G.; Kaplan, D. L. Tunable Self-Assembly of Genetically Engineered Silk–Elastin-like Protein Polymers. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (11), 3844–3850. <https://doi.org/10.1021/bm201165h>.
- (13) Lombardo, D.; Munaò, G.; Calandra, P.; Pasqua, L.; Caccamo, M. T. Evidence of Pre-Micellar Aggregates in Aqueous Solution of Amphiphilic PDMS–PEO Block Copolymer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (22), 11983–11991. <https://doi.org/10.1039/C9CP02195G>.
- (14) Legrand, A. Nanocharges fonctionnelles pour Vitrimères et Catalyse. 263.
- (15) Galster, H. PH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation. *undefined* **1991**.
- (16) Lin, M. Y.; Lindsay, H. M.; Weitz, D. A.; Ball, R. C.; Klein, R.; Meakin, P. Universality in Colloid Aggregation. *Nature* **1989**, *339* (6223), 360–362. <https://doi.org/10.1038/339360a0>.
- (17) Lin, M. Y.; Lindsay, H. M.; Weitz, D. A.; Klein, R.; Ball, R. C.; Meakin, P. Universal Diffusion-Limited Colloid Aggregation. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2* (13), 3093–3113. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/13/019>.
- (18) Tirado-Miranda, M.; Schmitt, A.; Callejas-Fernández, J.; Fernández-Barbero, A. Colloidal Clusters with Finite Binding Energies: Fractal Structure and Growth Mechanism. *Langmuir* **1999**, *15* (10), 3437–3444. <https://doi.org/10.1021/la981233v>.
- (19) Burchard, W. Static and Dynamic Light Scattering from Branched Polymers and Biopolymers. In *Light Scattering from Polymers; Advances in Polymer Science*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1983; Vol. 48, pp 1–124. https://doi.org/10.1007/3-540-12030-0_1.
- (20) Stetefeld, J.; McKenna, S. A.; Patel, T. R. Dynamic Light Scattering: A Practical Guide and Applications in Biomedical Sciences. *Biophys Rev* **2016**, *8* (4), 409–427. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.
- (21) Pike, S. J.; Bond, A. D.; Hunter, C. A. Solvatomorphism of Reichardt’s Dye. *CrystEngComm* **2018**, *20* (21), 2912–2915. <https://doi.org/10.1039/C8CE00480C>.
- (22) Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (8), 2319–2358. <https://doi.org/10.1021/cr00032a005>.
- (23) Sedush, N. G.; Kadina, Y. A.; Razuvaeva, E. V.; Puchkov, A. A.; Shirokova, E. M.; Gomzyak, V. I.; Kalinin, K. T.; Kulebyakina, A. I.; Chvalun, S. N. Nanoformulations of Drugs Based on Biodegradable Lactide Copolymers with Various Molecular Structures and Architectures. *Nanotechnol Russia* **2021**, *16* (4), 421–438. <https://doi.org/10.1134/S2635167621040121>.
- (24) Fessi, H.; Puisieux, F.; Devissaguet, J. Ph.; Ammoury, N.; Benita, S. Nanocapsule Formation by Interfacial Polymer Deposition Following Solvent Displacement. *International Journal of Pharmaceutics* **1989**, *55* (1), R1–R4. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(89\)90281-0](https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90281-0).

- (25) Oelmeier, S. A.; Dimer, F.; Hubbuch, J. Molecular Dynamics Simulations on Aqueous Two-Phase Systems - Single PEG-Molecules in Solution. *BMC Biophys* **2012**, *5* (1), 14. <https://doi.org/10.1186/2046-1682-5-14>.
- (26) Goodarzi, F.; Zendehboudi, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *97* (1), 281–309. <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>.
- (27) Tadros, T. F. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. In *Emulsion Formation and Stability*; Tadros, T. F., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2013; pp 1–75. <https://doi.org/10.1002/9783527647941.ch1>.
- (28) Gupta, A.; Eral, H. B.; Hatton, T. A.; Doyle, P. S. Nanoemulsions: Formation, Properties and Applications. *Soft Matter* **2016**, *12* (11), 2826–2841. <https://doi.org/10.1039/C5SM02958A>.
- (29) Brochette, P. Émulsification - Élaboration et étude des émulsions. *Médicaments et produits pharmaceutiques* **2015**. <https://doi.org/10.51257/a-v2-j2150>.
- (30) Description - S 10 N - 8 G Outils de dispersion <https://www.ika.com/fr/Produits-Lab-Eq/Disperseurs-csp-177/S-10-N-8-G-Outils-de-dispersion-cpdt-3305500/> (accessed 2021 -12 -01).
- (31) Poux, M.; Canselier, J.-P. Procédés d'émulsification - Techniques et appareillage. *Formulation* **2015**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-j2153>.
- (32) Protat, M. Formation d'émulsions multiples stimulables en une seule étape d'émulsification: effet du sel et évolution vers des architectures biocompatibles, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- (33) McClements, D. J. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2007**, *47* (7), 611–649. <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>.
- (34) Kilpatrick, P. K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. *Energy Fuels* **2012**, *26* (7), 4017–4026. <https://doi.org/10.1021/ef3003262>.
- (35) Raffa, P.; Wever, D. A. Z.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A. Polymeric Surfactants: Synthesis, Properties, and Links to Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (16), 8504–8563. <https://doi.org/10.1021/cr500129h>.
- (36) Tadros, T. Polymeric Surfactants in Disperse Systems. *Advances in Colloid and Interface Science* **2009**, *147–148*, 281–299. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.10.005>.
- (37) Barnes, T. J.; Prestidge, C. A. PEO–PPO–PEO Block Copolymers at the Emulsion Droplet–Water Interface. *Langmuir* **2000**, *16* (9), 4116–4121. <https://doi.org/10.1021/la991217d>.
- (38) Riess, G.; Labbe, C. Block Copolymers in Emulsion and Dispersion Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25* (2), 401–435. <https://doi.org/10.1002/marc.200300048>.

- (39) George, S.; Champagne-Hartley, R.; Deeter, G.; Campbell, D.; Reck, B.; Urban, D.; Cunningham, M. Amphiphilic Block Copolymers as Stabilizers in Emulsion Polymerization: Effects of the Stabilizing Block Molecular Weight Dispersity on Stabilization Performance. *Macromolecules* **2015**, *48* (24), 8913–8920. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01853>.
- (40) Riess, G. Block Copolymers as Polymeric Surfactants in Latex and Microlatex Technology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *153* (1–3), 99–110. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00429-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00429-4).
- (41) Besnard, L.; Protat, M.; Malloggi, F.; Daillant, J.; Cousin, F.; Pantoustier, N.; Guenoun, P.; Perrin, P. Breaking of the Bancroft Rule for Multiple Emulsions Stabilized by a Single Stimulable Polymer. *Soft Matter* **2014**, *10* (36), 7073–7087. <https://doi.org/10.1039/C4SM00596A>.
- (42) Raduan, N. H.; Horozov, T. S.; Georgiou, T. K. “Comb-like” Non-Ionic Polymeric Macrosurfactants. *Soft Matter* **2010**, *6* (10), 2321. <https://doi.org/10.1039/b926822g>.
- (43) Bancroft, W. D. The Theory of Emulsification, I. *J. Phys. Chem.* **1912**, *16* (3), 177–233. <https://doi.org/10.1021/j150129a001>.
- (44) Garnier, S.; Laschewsky, A. Synthesis of New Amphiphilic Diblock Copolymers and Their Self-Assembly in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2005**, *38* (18), 7580–7592. <https://doi.org/10.1021/ma0506785>.
- (45) Zhang, J.; Dubay, M. R.; Houtman, C. J.; Severtson, S. J. Sulfonated Amphiphilic Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly in Water, and Application as Stabilizer in Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (14), 5080–5090. <https://doi.org/10.1021/ma900795f>.
- (46) Van Hemelrijck, E.; Van Puyvelde, P.; Macosko, C. W.; Moldenaers, P. The Effect of Block Copolymer Architecture on the Coalescence and Interfacial Elasticity in Compatibilized Polymer Blends. *Journal of Rheology* **2005**, *49* (3), 783–798. <https://doi.org/10.1122/1.1888625>.
- (47) Lyu, S.; Jones, T. D.; Bates, F. S.; Macosko, C. W. Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence. *Macromolecules* **2002**, *35* (20), 7845–7855. <https://doi.org/10.1021/ma020754t>.
- (48) Jan, J. Z.; Huang, B. H.; Lin, J.-J. Facile Preparation of Amphiphilic Oxyethylene–Oxypropylene Block Copolymers by Selective Triazine Coupling. *Polymer* **2003**, *44* (4), 1003–1011. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00880-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00880-7).
- (49) Yu, X.; Zhong, S.; Li, X.; Tu, Y.; Yang, S.; Van Horn, R. M.; Ni, C.; Pochan, D. J.; Quirk, R. P.; Wesdemiotis, C.; Zhang, W.-B.; Cheng, S. Z. D. A Giant Surfactant of Polystyrene–(Carboxylic Acid-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) Amphiphile with Highly Stretched Polystyrene Tails in Micellar Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (47), 16741–16744. <https://doi.org/10.1021/ja1078305>.
- (50) Exerowa, D.; Gotchev, G.; Kolarov, T.; Kristov, Khr.; Levecke, B.; Tadros, Th. Comparison of Oil-in-Water Emulsion Films Produced Using ABA or AB_n Copolymers.

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 335 (1–3), 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.025>.
- (51) Rieger, J.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Jérôme, C. Controlled Synthesis and Interface Properties of New Amphiphilic PCL- *g* -PEO Copolymers. *Langmuir* **2006**, 22 (18), 7471–7479. <https://doi.org/10.1021/la0602261>.
- (52) Muñoz-Bonilla, A.; van Herk, A. M.; Heuts, J. P. A. Preparation of Hairy Particles and Antifouling Films Using Brush-Type Amphiphilic Block Copolymer Surfactants in Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **2010**, 43 (6), 2721–2731. <https://doi.org/10.1021/ma9027257>.
- (53) Lepeltier, E.; Bourgaux, C.; Couvreur, P. Nanoprecipitation and the “Ouzo Effect”: Application to Drug Delivery Devices. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2014**, 71, 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.12.009>.
- (54) Yan, X.; Bernard, J.; Ganachaud, F. Nanoprecipitation as a Simple and Straightforward Process to Create Complex Polymeric Colloidal Morphologies. *Advances in Colloid and Interface Science* **2021**, 102474. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102474>.
- (55) Letchford, K.; Burt, H. A Review of the Formation and Classification of Amphiphilic Block Copolymer Nanoparticulate Structures: Micelles, Nanospheres, Nanocapsules and Polymersomes. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2007**, 65 (3), 259–269. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2006.11.009>.
- (56) Thioune, O.; Fessi, H.; Devissaguet, J. P.; Puisieux, F. Preparation of Pseudolatex by Nanoprecipitation: Influence of the Solvent Nature on Intrinsic Viscosity and Interaction Constant. *International Journal of Pharmaceutics* **1997**, 146 (2), 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(96\)04830-2](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(96)04830-2).
- (57) Vauthier, C.; Bouchemal, K. Methods for the Preparation and Manufacture of Polymeric Nanoparticles. *Pharm Res* **2009**, 26 (5), 1025–1058. <https://doi.org/10.1007/s11095-008-9800-3>.
- (58) Mora-Huertas, C. E.; Fessi, H.; Elaissari, A. Influence of Process and Formulation Parameters on the Formation of Submicron Particles by Solvent Displacement and Emulsification–Diffusion Methods: Critical Comparison. *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 163 (2), 90–122. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.02.005>.
- (59) Vitale, S. A.; Katz, J. L. Liquid Droplet Dispersions Formed by Homogeneous Liquid–Liquid Nucleation: “The Ouzo Effect.” *Langmuir* **2003**, 19 (10), 4105–4110. <https://doi.org/10.1021/la026842o>.
- (60) The principles of dynamic light scattering:: Anton Paar Wiki <https://wiki.anton-paar.com/fr-fr/les-principes-de-la-diffusion-dynamique-de-la-lumiere/> (accessed 2021 - 11 -06).
- (61) Cheng, W.-C.; Kurth, M. J. THE ZINCKE REACTION. A REVIEW. *Organic Preparations and Procedures International* **2002**, 34 (6), 585–608. <https://doi.org/10.1080/00304940209355784>.

- (62) Cunha, R. H.; Nele, M.; Dias, M. L. Reaction and Thermal Behavior of Vitriimer-like Polyhydroxy Esters Based on Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137* (43), 49329. <https://doi.org/10.1002/app.49329>.
- (63) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer* **2001**, *42* (6), 2395–2402. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00652-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00652-2).

Conclusion et perspectives

Les copolymères à blocs à architectures complexes stimulables et/ou recyclables sont des matériaux innovants qui répondent aux enjeux écologiques et sociétaux actuels. Cependant, leur synthèse est le plus souvent difficile et s'ils peuvent être stimulés, leur recyclabilité, comme pour la plupart des matériaux polymères, reste un défi. Dans ce travail de thèse, nous avons montré que la chimie covalente réversible est un outil efficace pour apporter une solution globale.

L'implémentation de liens imines dans des systèmes copolymères a été réalisée à partir de blocs polymères commerciaux équipés de fonctions amines (PDMS, AMS 163) ou fonctionnalisables simplement en fonctions benzaldéhydes (PEG mono et difonctionnels alcool). Cette stratégie *grafting to* a permis de former des co-réseaux PDMS-*r*-PEG avec des taux de réticulation variables et des copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG avec des taux de greffage variables. La mise en évidence et la quantification des liens imines peuvent être réalisées par spectroscopie FTIR (co-réseaux) ou RMN ^1H (peignes) (Chapitre II). Cette stratégie, reposant sur la fonctionnalisation amine et benzaldéhyde des blocs élémentaires, est transposable à tout type d'architecture (linéaire, peigne, brosse, étoile, co-réseau) avec tout type de polymères commerciaux amines ou fonctionnalisables (nature chimique, taille, nombre et position des fonctions). Il est également possible de synthétiser des polymères à fonctions pendantes benzaldéhydes par copolymérisation radicalaire (contrôlée ou non). Par exemple, des co-réseaux polybutylacrylate-*r*-PEG, non présentés dans ce manuscrit, ont été synthétisés au cours de ce travail de thèse.

Dans le chapitre III, nous avons montré que les co-réseaux PDMS-*r*-PEG sont des alliages vitrimères, reprocessables et recyclables.

Tout d'abord, ils ont un comportement de matériaux thermodurcissables : ils gonflent sans se dissoudre en solvant sélectif ou non et présentent un plateau caoutchoutique à température ambiante. Comme tout réseau, ces propriétés mécaniques et de gonflement sont liées au taux de réticulation. Leurs propriétés mécaniques un peu faibles, notamment si on souhaite les utiliser comme élastomères (élongation à la rupture inférieure à 40% pour le Net-50 à 60°C à 10mm/min), peuvent s'expliquer par la masse molaire insuffisante du PDMS (M_n : 50 000 g.mol $^{-1}$) et la densité de réticulation, soit trop élevée soit trop inhomogène (faibles taux

de réticulation). Augmenter la taille des oligomères PEG et/ou du PDMS permettrait d'avoir des matériaux plus élastiques mais pourrait impacter les modules (inhomogénéité de la réticulation).

Les co-réseaux sont des alliages : leur aspect homogène et transparent caractérise une micro-séparation de phase, suggérée également par les analyses thermiques et thermomécaniques qui montrent les transitions thermiques (T_g , T_f) propres à chaque bloc élémentaire. Leur analyse par SAXS et par AFM a permis de confirmer l'existence d'une micro-séparation sans ordre à longue distance (sphères de PDMS dans une matrice PEG dont la taille et la distribution dépendent du taux de réticulation).

La remise en forme à chaud des co-réseaux est possible grâce aux points de réticulation imines. Nous avons montré que, quel que soit le taux de réticulation, les propriétés vitrimères de ces matériaux sont dues à des réactions d'échange de transamination avec une énergie d'activation commune de 50 kJ.mol^{-1} (valeur similaire à celles de la littérature). En effet, pour les réseaux ne comportant que des fonctions imines, il existe toujours quelques fonctions amines (non détectables par spectroscopie) qui catalysent les échanges par transamination. Là aussi, le taux de réticulation contrôle la cinétique de réarrangement de la topologie du co-réseau. Elle dépend de la quantité d'amines pendantes libres et de la mobilité des chaînes auxquelles elles sont attachées : la relaxation est d'autant plus lente que le co-réseau est réticulé. Toutefois, nous avons montré que la cinétique dépend également de la qualité de la séparation de phase : à taux de réticulation équivalents, la relaxation sera d'autant plus rapide que les domaines sont plus séparés (diffusion plus rapide des bouts de chaînes vers les interfaces).

Ces expériences de remise en forme à chaud ont mis en évidence l'apparition progressive d'une réticulation permanente dont l'origine a été attribuée aux fonctions amines pendantes du PDMS. En effet, cette réticulation permanente est d'autant plus importante que le co-réseau est peu réticulé et peut être limitée si les amines pendantes sont converties en imines. Cette stratégie « tout imine » permet d'allonger le cycle de vie des matériaux qui peuvent être remis en forme au moins cinq fois sans modification de leurs propriétés.

Ainsi, grâce aux réactions d'échange de transamination, ces matériaux peuvent être remis en forme à chaud. Ils peuvent également être réparés et soudés : des échantillons laissés au contact à température ambiante pendant une semaine se collent de manière irréversible. Cette observation, perçue dans un premier temps comme un désagrément, permet d'envisager le

soudage de matériaux à liens imines de nature chimique différente, par exemple entre un film hydrophobe et un film hydrophile.

Enfin, nous avons montré que les co-réseaux peuvent être dissous en milieu acide. Dans ce cas, on met à profit la réversibilité de la liaison imine qui peut être hydrolysée. Chaque bloc peut donc être recyclé et ré-utilisé dans une autre application.

Les copolymères en peigne PDMS-*g*-PEG, étudiés dans le chapitre IV, présentent des propriétés d'auto-assemblage en solvant sélectif, propriétés qui dépendent du taux de greffage. Seul un taux de greffage suffisant (greffage supérieur à 75%) permet d'obtenir des dispersions colloïdales stables au cours du temps. Une étude en DLS combinée à un suivi en RMN ¹H a permis de comprendre l'évolution de la taille des particules colloïdales obtenues après nanoprecipitation en phase aqueuse. Après formation d'une particule *core-shell* (PDMS-PEG) de 5-10 nm, la densité de la couronne PEG est diminuée par hydrolyse des liens imines. L'hydrophilie de la couronne étant ainsi affaiblie, les *core-shell* s'auto-assemblent par interactions, soit hydrophiles (couronne-couronne) soit hydrophobes (cœur-cœur), pour former des objets de rayon d'environ 100 nm. Ces objets restent stables pendant 40 jours avant de décroître jusqu'à une taille limite de 60 nm (6 mois). Nous avons mis en évidence que la diminution de la taille de ces objets est contrôlée par l'hydrolyse des imines. Sur les temps plus longs (7 mois, hydrolyse des imines quasi totale), on n'observe pas de changement. Une explication possible serait que les chaînes PEG libres dans le milieu (en solvant et piégées dans les auto-assemblages) jouent le rôle de surfactant même sans être greffées.

Nous avons montré que ces dispersions colloïdales permettent l'encapsulation d'un composé hydrophobe solvatochrome (colorant de Reichardt). L'effet bathochrome observé, relié à la polarité du milieu dispersant, permet de conclure que le colorant est situé dans les couronnes PEG (il est probable que la nanoprecipitation qui conduit à la formation instantanée de la particule *core-shell* ne permet pas d'encapsuler le colorant dans le cœur PDMS). La stimulabilité des objets colloïdaux par hydrolyse des liens imines en milieu acide a été démontrée par RMN ¹H et suivi macroscopique de la démixion.

Le caractère amphiphile des copolymères en peigne a également été mis à profit pour stabiliser des émulsions eau/isododécane (33/66 wt%) jusqu'à plus de 3 mois. Leur déstabilisation peut être réalisée soit par ajout d'acide (hydrolyse) soit par ajout de molécules compétitrices (réaction d'échange avec propylamine et benzaldéhyde). Selon la molécule choisie, et donc le

mécanisme réactionnel mis en jeu, on peut contrôler la cinétique de relargage : moins de 24h en milieu acide, 6 jours avec le benzaldéhyde et supérieure à 100 jours avec la propylamine.

Le caractère amphiphile stimuable des polymères en peigne a donc été démontré en solution aqueuse ou en émulsion liquide. On pourrait également le mettre à profit pour compatibiliser des mélanges de polymères, stabiliser des mousses ou favoriser l'adhésion de deux polymères solides incompatibles.

RÉSUMÉ

La chimie covalente dynamique est un outil efficace pour former des (co)polymères à blocs d'architecture complexe, difficilement atteignables par voies classiques, mais aussi développer des matériaux qui répondent aux enjeux écologiques et économiques (recyclables, réparables, bon marché). Dans ce travail, nous avons implémenté la liaison imine dans des copolymères en peigne et des co-réseaux de PDMS et PEG, par une voie "grafting to" d'oligomères PEG fonctionnalisés benzaldéhyde et d'un polymère PDMS à fonctions amines pendantes. Dans une première partie, nous avons étudié les propriétés des co-réseaux PDMS-r-PEG en fonction du taux de réticulation imine. Les matériaux sont souples, peu ou pas collants et transparents. L'analyse thermo-mécanique montre qu'ils sont micro-séparés mais sans ordre à longue distance (AFM, SAXS). Ils sont reprocessables à chaud et recyclables par voie chimique (en milieu acide ou en présence d'amine). Ces propriétés s'appuient sur la dynamique associative d'échange et la réversibilité de la liaison imine. Dans une seconde partie, nous avons étudié l'auto-assemblage en solution aqueuse des copolymères en peigne PDMS-g-PEG en fonction du taux de greffage de chaînes PEG. Pour un taux de greffage suffisant, les copolymères forment des suspensions colloïdales stables sur plusieurs mois mais dont la forme/taille évolue avec l'hydrolyse des liens imines. Leur capacité à encapsuler et relarguer un composé hydrophobe, en phase simple et en émulsion, a également été démontrée.

MOTS CLÉS

Copolymère à bloc, Chimie covalente dynamique, Organisation mésoscopique, Co-réseaux, Suspension colloïdale

ABSTRACT

Dynamic covalent chemistry is an effective tool to synthesize complex architectural block (co)polymers which are difficult to achieve by conventional techniques. It permits also to develop materials that meet ecological and economic challenges (recycling, sustainability, cheap raw materials and products). In this work, we implemented imine bonds in amphiphilic comb-like copolymers and co-networks starting from PDMS with pendant amines and benzaldehyde-functionalized PEG oligomers. In a first part, we studied the properties of PDMS-r-PEG co-networks as a function of the imine crosslinking rate. The materials are flexible, little or no sticky and transparent. Thermo-mechanical analysis shows that they are micro-separated but with no long-distance order (AFM, SAXS). They can be thermally reprocessed and chemically recycled (acidic medium or in the presence of an amine), thanks to the reversible and exchangeable imine crosslinking points. In a second part, we studied the self-assembly in aqueous solution of PDMS-g-PEG comb-like copolymers with the degree of grafting of PEG chains. For a sufficient degree of grafting, the copolymers form colloidal suspensions which are stable over several months even though their shape / size change with the hydrolysis of the imine bonds. Their ability to encapsulate and release a hydrophobic compound, in single phase and in emulsion, has also been demonstrated.

KEYWORDS

Block copolymers, Dynamic covalent chemistry, Mesoscale organisation, Co-networks, Colloidal suspension