

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par*

**CHAIBI WAHIBA**

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie Organique Macromoléculaire*

*Intitulée*

*Etude de l'auto-organisation de copolymères amphiphiles.*

*Synthèse contrôlée et caractérisation en solution.*

*Soutenue le 04 / 07 / 2017 Devant le jury composé de :*

***Président :***

Mr CHAFI Nafa

Professeur UDL (Sidi Bel Abbés)

***Examineurs :***

Mr OULD KADA SEGHIER

Professeur Université d'Oran 1

Mr MEGHABBAR RACHID

Professeur Université d'Oran 1

Mr BOUSALEM SMAIN

Professeur C. Universitaire Ain Témouchent

***Directeur de thèse :***

Mr GUEMRA KADDOUR

Professeur UDL (Sidi Bel Abbés)

*Année universitaire : 2016/2017*

*À la mémoire de mon père : Chaïbi Abdelkader*

*Avec mon infinie reconnaissance*

*Pour te faire honneur, je dois rester digne*

*À ma très chère mère*

*Merci de m'avoir accompagnée pendant toutes les périodes de mes études comme  
depuis ma venue au monde.*

*À mes sœurs : Houaria, Ghalima, Naima et Nawel*

*À mes frères : Bouhadjar et Mouhamed*

*À ma nièce Lila*

*À mes belles sœurs*

*À mes beaux frères : Yahya et Mohamed*

*À mes très chers neveux: Benyoub Abdelaziz, Amine, Abdelkader et  
Abdelmadjid, Elhadj M<sup>ed</sup> Bouchekara Ilyas*

*À mes très chères nièces : Marwa, Fatima El Zohra, Abid Karima et Hayet*

## Remerciements:

*Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés à la faculté des sciences exactes de l'Université de Djillali LIABES (UDL) au sein de laboratoire de Chimie Organique Physique et Macromoléculaire (LCPOM).*

*J'adresse ma sympathie et mon respect à Monsieur MESLI Abdelrezak Professeur à l'Université de Djillali LIABES et Directeur du LCPOM pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je le remercie particulièrement pour sa précieuse aide en analyses de R.M.N et de microanalyse.*

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur GUEMRA Kaddour, Professeur à l'Université de Djillali LIABES et directeur de thèse pour le soutien et pour la confiance qu'il m'a témoignés durant ces années passées au laboratoire, ainsi que pour le savoir et le savoir-faire qu'il m'a transmis. Je lui exprime ma plus grande reconnaissance pour son engagement, sa disponibilité et pour ses conseils valorisants qui m'ont permis d'évoluer pendant ce parcours.*

*Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur CHAFI Nafa, Professeur à l'Université de Djillali LIABES d'avoir accepter de présider le jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir accepter mes plus vifs remerciements.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur OULD KADA Seghier et Monsieur MEGHABAR Rachid, Professeurs à l'Université d'Oran 1 pour avoir accepter d'examiner ce travail en tant que rapporteurs et membres de jury.*

*Je tiens également à remercier Monsieur BOUSALEM Smain, professeur au centre universitaire d'Ain Témouchent (CUAT), pour sa participation au jugement de ce travail.*

*Je remercie particulièrement Monsieur BACHARI Khaldoun, Directeur du Centre de Recherche en Analyse Physico-Chimique (CRAPC) et Madame LERARI, Directrice de la division de matériaux au (CRAPC), pour leurs précieuses aide en analyses d'EDX.*

## Remerciements:

*Je remercie également Monsieur SIMONNEAUX de l'université de Rennes 1 pour son aide en analyse spectroscopique RMN<sup>1</sup>H et en microanalyse.*

*Je remercie également Monsieur MEDJAHED Kouider, Professeur à l'université de Tlemcen pour son aide en analyse tensiométrique.*

*Je souhaite remercier plus particulièrement M<sup>lle</sup> BENNABI Lamia, Maître Assistante à l'université IBN KHALDOUN de TIARET qui m'a encouragée et soutenue durant la réalisation de ce travail. J'ai grandement apprécié sa bonne humeur, son esprit positif ainsi que ses encouragements pendant les périodes difficiles. Merci Lamia (Lila) pour ton amitié, ton soutien, pour tes conseils, ta solidarité, ton aide et pour avoir toujours été à l'écoute (Grand merci à la famille « BENNABI »)....*

*Je ne saurais oublier de remercier tous les enseignants de chimie de l'université de Sidi Bel Abbés et plus particulièrement les enseignants du laboratoire LCOPM : M<sup>r</sup> BASSOU Djillali, M<sup>me</sup> MERINE Houaria, M<sup>me</sup> MEMMOU Cherifa, M<sup>me</sup> CHIRANI Soumia, M<sup>me</sup> BAKHTI Nabila, M<sup>me</sup> ABDELMALEK Ilham, M<sup>me</sup> KADA BEN ADELALLAH Noria, M<sup>me</sup> BADIS Karima et M<sup>me</sup> DJAMAA Zolikhha attachée de recherche au CRAPC.*

*Je remercie également Dr BEZZAOUCHA Fatiha de m'avoir aidée pour le sujet de mon magister et de m'avoir initiée au domaine des polymères amphiphiles.*

*Je souhaite aussi adresser mes remerciements à M<sup>r</sup> BELARBI Lahcen pour m'avoir intégrée dans l'équipe pédagogique du Centre Universitaire d'Ain Témouchent (2010/2014) où j'ai eu la chance de faire de l'enseignement supérieur ; au moment où j'avais vraiment besoin de travailler.*

*Je remercie également M<sup>r</sup> Dahaoui Mustafa Technicien au LCPOM pour son aide à commander les produits chimiques et la verrerie.*

*Je tiens à remercier l'ensemble des doctorants ainsi que les personnels du laboratoire : ABBAS Abdelrazzak, ABIRAS Hadjar Walaa, AMRANE Meriem*

## Remerciements:

*Imane, BENTAHAR Mimouna, LEBIG Cussama, AOUS Imane, ZIANE Asma, MOUFOK Meriem, LAHMAR Rajaa, MERINE Hanane, BOUKOUYA Imane, BENSALAH Wassila, Narimène, LABRI Oumcheikh, KHOUKHI Oumelkheir, GHANDOUZ Wahida, BENGHAREZ Rafiq.*

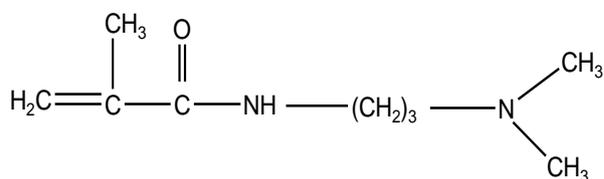
*Je remercie M<sup>me</sup> BACHIR Cherifa, Maitre de Conférences au Centre Universitaire d'Ain Temouchent et M<sup>r</sup> BOUKOUSSA Bouhadjar, Maitre de Conférences à l'université d'Oran pour leurs encouragements et leurs soutiens pendant les années passées au Centre Universitaire d'Ain Temouchent.*

*Sans oublier de remercier M<sup>elle</sup> Embark Hayet et M<sup>elle</sup> Belhadj Mamia pour leur soutien et leurs encouragements.*

*Mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui auront contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail ainsi qu'à la réussite de ces formidables années universitaires.*

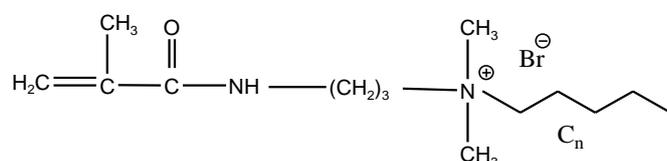
CHAIBI WAHIBA

## Liste des monomères :



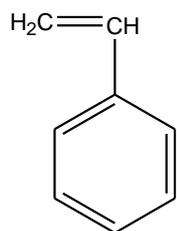
N,N-[3-(diméthylamino)propyl] méthacrylamide

PDAPMA

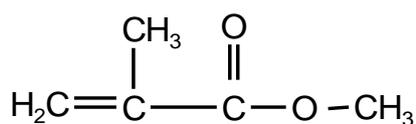


N-[3-(diméthylamino)propyl] méthacrylamide  
quaternisé par le 1-Bromoalcane

n= 6 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>  
n= 8 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>  
n=10 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>

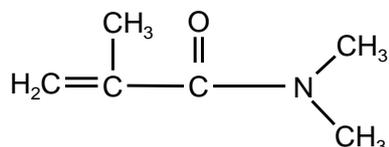


Styrène



Méthyl méthacrylate

MMA



N,N,dimethyl acrylamide  
DMAA

### ***Liste des symboles :***

$\eta_0$	Viscosité du solvant pur
$\eta$	Viscosité de la solution
$\eta_{\text{réd}}$	Viscosité réduite
$\eta_{\text{sp}}$	Viscosité spécifique
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
$K_H$	Coefficient d'Huggins
$a, K$	Coefficient de Mark-Houwink
$t$	Temps d'écoulement de la solution
$t_0$	Temps d'écoulement du solvant pur
$V$	Volume de la solution
$V_e$	Volume équivalent
$C$	La concentration de la solution
$R_H$	Rayon hydrodynamique
$V_H$	Volume hydrodynamique

## *Liste des abréviations :*

<b>PR :</b>	Polymérisation radicalaire.
<b>PRC :</b>	Polymérisation radicalaire contrôlée.
<b>ATRP :</b>	La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization).
<b>RAFT :</b>	La polymérisation radicalaire contrôlée selon un processus d'addition/fragmentation réversible (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer).
<b>NMP :</b>	La polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization).
<b>RITP :</b>	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (Reverse iodine transfer polymerization).
<b>CMC :</b>	Concentration micellaire critique
<b>DDL :</b>	Diffusion dynamique de la lumière
<b>DP<sub>n</sub> :</b>	Degré de polymérisation.
<b>RMN <sup>1</sup>H :</b>	Résonance magnétique nucléaire du proton
<b>RMN <sup>13</sup>C :</b>	Résonance magnétique nucléaire du carbone
<b>AIBN :</b>	2,2-Azobis, 2-méthylpropionitrile (Azobisisobutyronitrile).
<b>DAPMA :</b>	N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide.
<b>DMAA :</b>	N,N-diméthylacrylamide.
<b>MDAPMA<sup>+C6</sup> :</b>	N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide quaternisé par le 1-Bromohexane.
<b>MDAPMA<sup>+C8</sup> :</b>	N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide quaternisé par le 1-Bromooctane.
<b>MDAPMA<sup>+C10</sup> :</b>	N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide quaternisé par le 1-Bromodécane.
<b>PDAPMA :</b>	Polymère obtenu à partir du DAPMA.
<b>PDAPMA<sup>+C6</sup> :</b>	Polymère obtenu à partir du MDAPMA <sup>+C6</sup> .
<b>PDAPMA<sup>+C8</sup> :</b>	Polymère obtenu à partir du MDAPMA <sup>+C8</sup> .
<b>PDAPMA<sup>+C10</sup> :</b>	Polymère obtenu à partir du MDAPMA <sup>+C10</sup> .
<b>P(DAPMA+C6-co-DAPMA) :</b>	Polymère obtenu à partir du PDAPMA quaternisé par le 1-Bromohexane .
<b>P(DAPMA<sup>+C8</sup>-co-DAPMA) :</b>	Polymère obtenu à partir du PDAPMA quaternisé par le 1-Bromooctane
<b>P(DAPMA+C10-co-DAPMA) :</b>	Polymère obtenu à partir du PDAPMA quaternisé par le 1-Bromodécane.
<b>P(DAPMA<sup>+C8</sup>-co- DMAA) :</b>	Copolymère obtenu à partir du MDAPMA <sup>+C8</sup> et DMAA
<b>P(DAPMA<sup>+C10</sup>-co- DMAA) :</b>	Copolymère obtenu à partir du MDAPMA <sup>+C10</sup> et DMAA

<b>PDAPMA-I :</b>	Poly( N, N- 3-Dimethyl aminopropyl Methacrylamide obtenu par RITP.
<b>PMMA-I :</b>	Polyméthylméthacrylate obtenu par RITP.
<b>PS-I :</b>	Polystyrène obtenu par RITP
<b>P(DAPMA-<i>b</i>-MMA) :</b>	Copolymères diblocs amphiphile P(DAPMA- <i>bloc</i> -MMA).
<b>P(MMA-<i>b</i>-DAPMA) :</b>	Copolymères diblocs amphiphile P(MMA- <i>bloc</i> -DAPMA).
<b>P(S-<i>b</i>-DAPMA) :</b>	Copolymères diblocs amphiphile P(S- <i>bloc</i> -MMA).
<b>P(S-<i>b</i>-DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>) :</b>	Copolymères diblocs amphiphile P(S- <i>bloc</i> - DAPMA) quaternisé par le 1-bromohexane.
<b>MeOH :</b>	Méthanol absolu.
<b>EtOH :</b>	Ethanol absolu.
<b>1-BuOH:</b>	1-butanol absolu.
<b>THF:</b>	Tétrahydrofurane.

# *Table des matières :*

Introduction générale .....	1
<b><i>Chapitre I : Les polymères amphiphiles : Analyse Bibliographique</i></b>	
I-1. Généralités sur les tensioactifs .....	4
I-2. Les polymères amphiphiles .....	6
1) Structure des polymères amphiphiles .....	6
2) Classification des polymères amphiphiles .....	7
a)- Les polysavons (polysoaps) .....	7
b)- Les copolymères amphiphiles .....	8
I-3. Méthodes de Synthèse des polymères amphiphiles.....	8
A. Synthèse des polysavons.....	8
1)- Par polymérisation de tensioactifs préfabriqués.....	9
2)- par greffage des éléments hydrophobes sur un squelette polymérique hydrophile.....	9
3)- Par polycondensation de monomères bifonctionnels .....	9
B. Synthèse des copolymères amphiphiles .....	10
1. Synthèse de copolymères greffés .....	10
a. Synthèse par la méthode « grafting from ».....	10
b. Synthèse par la méthode « grafting onto » .....	11
2. Synthèse des copolymères à bloc .....	11
a. Synthèse de copolymères à bloc par polymérisation cationique .....	14
b. Synthèse de copolymères à bloc par polymérisation anionique .....	15
c. Polycondensation .....	16
d. Polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) .....	17
1. Points communs et différence entre PR et PRC .....	19
2. Critères de contrôle de la polymérisation.....	20
a - Cinétique de consommation du monomère au cours de la réaction.....	20
b - Evolution de la masse molaire $M_n$ avec le degré d'avancement de la réaction .....	21
c - Valeur de l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ).....	22
3. Différents type de polymérisation radicalaire contrôlée .....	22
a)- La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP : Atom Transfer Radical Polymerization) .....	22
b)-La polymérisation radicalaire contrôlée selon un processus d'addition/fragmentation réversible (RAFT).....	25
c)- La polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes (NMP : Nitroxide Mediated Polymerization) .....	28
d)- La polymérisation par transfert à l'iode (ITP).....	30
e)- Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (Reverse iodine transfer polymerization (RITP)).....	32
I-4. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse.....	35
1. Généralité sur les polymères en solution.....	35
a). Régime dilué .....	35
b). Régime semi-dilué.....	35
2. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse .....	36
a)- Auto-assemblage des polysavons en milieu aqueux .....	37
b)- Polymères associatifs .....	40
c)- Auto-assemblage des copolymères amphiphiles (Les polymères surfactants) .....	40
1. Auto-assemblage des copolymères à blocs en milieu aqueux .....	41
2. Auto-assemblage des copolymères en peigne en milieu aqueux .....	43
3. Copolymères polyélectrolyte à blocs.....	44

3. Paramètres structuraux des systèmes micellaires .....	45
I- 5. Conclusion.....	47
<i>Références bibliographiques</i> .....	48
<b><i>Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles en peigne</i></b>	
II-1. Introduction .....	55
II-2. Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles .....	55
1. Synthèse de polymères amphiphiles cationiques en peigne .....	56
2. Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques en peigne.....	57
a) Par modification chimique d'un pré-polymère.....	57
b) Par copolymérisation du monomère amphiphile MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>n</sub> avec N,N diméthylacrylamide.....	60
II-3. Caractérisation spectroscopique des monomères et polymères synthétisés .....	61
1- spectroscopie IR .....	61
2- spectroscopie RMN.....	63
a)- Caractérisation des monomères amphiphiles par RMN <sup>1</sup> H .....	63
b) - Caractérisation des polymères amphiphiles par RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C .....	65
II-4. Propriétés macromoléculaires.....	69
a- La solubilité .....	69
b- Détermination de la masse moléculaire par viscosimétrie.....	69
c. Détermination du taux de quaternisation (ou $\alpha$ ) par conductimétrie.....	74
d. Détermination du taux de quaternisation (ou $\alpha$ ) par la microanalyse.....	79
e. Caractérisation du P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -DAPMA) par analyse élémentaire EDX .....	80
II-5. Conclusion .....	82
<i>Références bibliographiques</i> .....	83
<b><i>Chapitre III : Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs amphiphiles</i></b>	
III-1. Introduction : .....	84
III-2. La polymérisation par transfert à l'iode en mode inverse (RITP) : .....	84
III-3. Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs amphiphiles : .....	85
III-3.1. Synthèse d'Homopolymère par RITP (reverse iodine transfer polymerization):.....	86
1-a- Synthèse de poly N, N diméthylaminopropylméthacryamide (Macroamorceur) (PDAPMA-I) : .....	86
1-a. Caractérisation structurale du polymère PDAPMA synthétisé : .....	87
a)- Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) : .....	87
b)- Analyse par résonance magnétique nucléaire proton RMN <sup>1</sup> H : .....	88
c) Analyse par résonance magnétique nucléaire carbone (RMN <sup>13</sup> C) : .....	90
C)- Détermination de la masse des polymères par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup> H) : .....	91
1-a. Effet du rapport R= [AIBN]/[I <sub>2</sub> ] : .....	92
1-b. Effet de la température : .....	92
1-c. Effet du temps de polymérisation: .....	93
III-3.2. Synthèse du bloc à caractère hydrophobe PMMA-I et PS-I : .....	95
a- Synthèse du macro-agent de transfert PMMA-I par RITP : .....	95
1) Spectroscopie Infrarouge : .....	96
2) Spectroscopie RMN : .....	97
3- Synthèse du macro-agent de transfert polystyrène PS-I par RITP:.....	98
a) Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) : .....	99
b) Analyse par RMN du polystyrène PS-I: .....	100
c) Détermination de la masse moléculaire du polystyrène PS-I : .....	100

1. Détermination de la masse molaire par RMN <sup>1</sup> H :	100
2. Détermination de la masse molaire par viscosimétrie :	101
3. Détermination de la masse molaire par modification et dosage de l'extrémité :	101
1- Modification de l'extrémité :	101
2- Dosage par AgNO <sub>3</sub> et suivi par conductimétrie :	102
III-3. Synthèse des copolymères diblocs amphiphiles :	103
1- Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles (PDAPMA- <i>b</i> - PMMA):	104
2- Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles PMMA- <i>b</i> -PDAPMA:	105
3- Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles PS- <i>b</i> - PDAPMA :	105
III-4. Caractérisation des copolymères diblocs amphiphiles synthétisés:	106
1-Identification du copolymère diblocs amphiphile (PDAPMA- <i>b</i> -PMMA) par IR, RMN <sup>1</sup> H et EDX:	106
a)- Analyse par spectroscopie d'adsorption IR du PDAPMA- <i>b</i> -PMMA:	106
b)- Analyse par RMN <sup>1</sup> H du copolymère diblocs PDAPMA- <i>b</i> -PMMA :	108
c)- Analyse par RMN <sup>13</sup> C du copolymère diblocs PDAPMA- <i>b</i> -PMMA :	108
d)- Analyse par microanalyse EDX du copolymère diblocs PDAPMA- <i>b</i> -PMMA :	109
2-Identification du PMMA- <i>b</i> - PDAPMA par IR, RMN <sup>1</sup> H et EDX:	110
a)- Analyse par spectroscopie d'adsorption IR du PMMA- <i>b</i> - PDAPMA:	110
b)- Analyse par microanalyse EDX du copolymère diblocs PMMA- <i>b</i> - PDAPMA :	111
3- Identification du PS - <i>b</i> -PDAPMA par IR, RMN <sup>1</sup> H et EDX:	112
a)- Analyse par spectroscopie d'adsorption IR du PS - <i>b</i> -PDAPMA:	112
b)- Analyse par RMN <sup>1</sup> H :	113
c)- Caractérisation du copolymère par EDX :	114
III-4. Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs amphiphiles cationiques par quaternisation:	115
a)- Analyse par spectroscopie d'absorption AFTR-IR :	116
b)- Analyse par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H :	117
III-5. Conclusion:	117
Références bibliographiques:	119
<b>Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse</b>	
I- Introduction :	120
<b>Partie I : Etude des propriétés d'auto-assemblages des polymères amphiphiles en peigne :</b>	
1- Etude viscosimétrique :	121
a) Etude viscosimétrique dans les alcools purs :	121
- Viscosité des polymères modifiés :	126
b) Etude viscosimétrique dans les mélanges hydro-alcooliques :	127
1. Effet de la taille de la chaîne alkyle latérale :	131
2. Effet du taux de quaternisation :	132
3. Effet du comonomère N-diméthylacrylamide (DMAA) :	132
2- Etude tensiométrique :	135
2-1. Tension de surface et concentration micellaire critique :	135
2-2. Méthode de la lame verticale (plaque de Wilhelmy):	136
2-3. Etude des propriétés tensioactives des polymères amphiphiles synthétisés	137
3- Etude par Zétamètre	139
1- Mesure de la taille par diffusion dynamique de la lumière (DDL)	139
2- Etude et Mesure du potentiel zêta :	140
4- Conclusion :	142
<b>Partie II : Etude des propriétés d'auto-assemblages des copolymères amphiphiles diblocs</b>	
1- Introduction	144

2- Etude tesiomérique des polymères et copolymères synthétisés .....	145
- Détermination de la CMC .....	145
3- Etude de la tension superficielle par la méthode des gouttes ou stalagmométrie .....	147
4- Distribution en intensité en fonction de la taille pour les copolymères amphiphiles .....	150
1- Copolymères amphiphiles diblocs PDAPMA- <i>b</i> - PMMA .....	150
- Effet de la température sur les solutions de PDAPMA- <i>b</i> - PMMA.....	150
2- Copolymères amphiphiles diblocs PMMA- <i>b</i> - PDAPM.....	151
- Effet de la température sur copolymère PMMA- <i>b</i> - PDAPMA .....	152
5-Etude du potentiel zéta des copolymères amphiphiles :.....	153
6- Conclusion : .....	154
<i>Références bibliographiques:</i> .....	156
<i>Conclusion générale :</i> .....	157
<i>Annexe :</i>	

---

---

## *Introduction Générale*

---

---

## Introduction Générale :

---

Depuis ces cinquante dernières années, les polymères amphiphiles ont suscité un intérêt important de par leurs nombreuses applications dans des domaines aussi variés que la détergence, la stabilisation d'émulsions et la libération de principes actifs....

Les polymères amphiphiles font actuellement l'objet d'un grand nombre de recherches visant à proposer de nouvelles structures macromoléculaires originales. Ils sont caractérisés par la présence, dans leur structure, de groupements hydrophiles et de groupements ou de parties peu polaires et hydrophobes. En présence d'eau, ces derniers ont tendance à s'associer en domaines. Ces associations peuvent être intermoléculaires et donner selon la structure et la taille des macromolécules mises en jeu, des solutions visqueuses, des gels ou encore des micelles. Dans d'autres cas, l'association est intramoléculaire par repliement des macromolécules sur elles-mêmes créant ainsi des micro-domaines hydrophobes de dénominations diverses : pseudo-micelles (par analogie aux micelles de tensioactifs), micelles intra-chaînes, micelles unimoléculaires (unimer micelles) etc. Les polymères qui les génèrent constituent alors la catégorie de polysavons (polysoaps). Cependant jusqu'à maintenant, les études physico-chimiques engagées dans cette thématique montrent la difficulté de définir précisément la structure conformationnelle de ces macromolécules qui est conditionnée par de nombreux paramètres [1] dont les plus importants sont la balance hydrophile/hydrophobe, la solubilité et la densité des groupements hydrophobes.

La synthèse de (co)polymères à architecture contrôlée connaît un regain d'intérêt considérable en raison du potentiel technologique des matériaux dérivés. Les polymérisations radicalaires classiques ne permettent pas d'accéder à de telles structures. Ceci est dû aux réactions de terminaison et de transfert qui conduisent à la formation de polymères de masses molaires mal contrôlées, d'architectures et de composition mal définies. Cependant, depuis quelques années, différentes approches ont été proposées pour limiter ces réactions. C'est ainsi que la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) a vu le jour et est devenue une thématique majeure de recherche en chimie macromoléculaire.

Une récente méthode de PRC, dénommée polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (reverse iodine transfer polymerization (RITP)), a été inventée par Patrick Lacroix-Desmazes et brevetée par la société SOLVAY [2,3]. Cette technique repose sur la génération *in situ* de l'agent de transfert iodé à partir de l'iode moléculaire, évitant ainsi tout problème de stockage de l'agent de transfert iodé, souvent sensible à la température et aux rayons UV. Cette technique permet la polymérisation d'une large gamme de

## Introduction Générale :

---

monomères tels le styrène, les acrylates, les méthacrylates et les halogénures de vinylidène. Ainsi, l'exploration de la synthèse de copolymères amphiphiles est aussi envisageable en utilisant la RITP.

L'objectif de cette thèse est donc de synthétiser et de caractériser deux types de polymères amphiphiles à base du poly N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide :

- Des polymères amphiphiles en peigne à sites cationiques.
- Des copolymères amphiphiles diblocs composés du bloc hydrophile poly N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide et un deuxième bloc hydrophobe polyméthylméthacrylate ou poly(styrène) par polymérisation radicalaire contrôlée.

Ces polymères seront ensuite testés par différentes méthodes tels que la viscosité, la tensiométrie ; la distribution en taille, le potentiel zéta, en vue d'étudier leurs propriétés éventuelles d'auto-association en solution aqueuse.

Le compte rendu des résultats de cette recherche sera présenté dans ce manuscrit en quatre chapitres :

- ✓ Le premier sera consacré aux rappels bibliographiques afférents à notre étude en y détaillant les différentes catégories, les diverses voies de synthèse de polymères amphiphiles ainsi que leurs propriétés. Dans cette partie, nous avons décrit les différentes méthodes de polymérisation contrôlée, une attention particulière est portée à la RITP en détaillant son mécanisme ainsi que les avantages de cette méthode.
- ✓ Le deuxième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation d'homopolymères amphiphiles cationiques en peigne. Trois méthodes de synthèse ont été explorées dans le but de préparer une famille de macroamphiphiles cationiques en peigne variés par la taille des chaînes alkyles latérales et la structure du comonomère : La première méthode consiste à la synthèse de monomères amphiphiles cationiques porteurs de groupe « ammonium quaternaire », suivi de leur homopolymérisation radicalaire en solution; La deuxième méthode comporte la modification de polymères préfabriqués par des chaînes alkyles hydrophobes de taille variable. La troisième méthode repose sur une copolymérisation des mêmes monomères amphiphiles cationiques avec le diméthylacrylamide. Ces trois méthodes ont permis l'obtention de plusieurs variétés de polymères cationiques en peigne.
- ✓ Le troisième chapitre traite la synthèse des copolymères amphiphiles diblocs. Pour le cas de ces copolymères à blocs, la stratégie repose sur l'utilisation directe du polymère

## ***Introduction Générale :***

---

résultant de la RITP comme macroamorceur qui aurait subi une modification de l'extrémité de chaîne pour obtenir des copolymères diblocs. Une quaternisation de la fonction amine du bloc poly N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide permettra ensuite d'obtenir des copolymères amphiphiles cationiques diblocs.

Les polymères obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C et par viscosimétrie, microanalyse (CHNO, EDX) et conductimétrie.

- ✓ Finalement, dans le chapitre quatre, les propriétés physico-chimiques des homopolymères et copolymères synthétisés dans les chapitres précédents sont évaluées par différentes méthodes telles que : la viscosimétrie, la tensiométrie et la zétamétrie.

### ***Références bibliographiques***

- [1] Watson, L., in Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition, *Taylor & Francis*, 1014-1025, (2007).
- [2] Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Otazaghine, B.; Boutevin, B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 44, 683-684, (2003).
- [3] Lacroix-Desmazes, P., Severac, R., Boutevin, B., Bodard, V., Kurowsky, V., FR2839724A1, (2003).

---

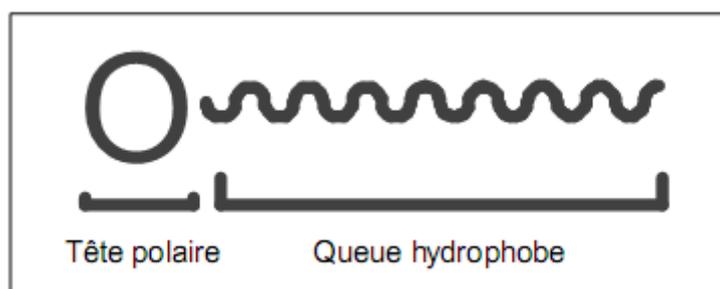
*Chapitre I :*  
*Les polymères amphiphiles*  
*Analyse Bibliographique*

---

**I-1. Généralités sur les tensioactifs :**

Les molécules tensioactives sont aussi appelées agents de surface ou encore surfactants. Leur toute première propriété est leur tendance très marquée à migrer vers les interfaces, en particulier l'interface air-liquide et en conséquence d'abaisser la tension superficielle de l'eau. .

En outre les molécules sont amphiphiles [1] (amphi : les 2, philes : aimant). Elles contiennent à la fois des zones présentant une grande affinité pour l'eau (tête hydrophile polaire) et des zones hydrophobes présentant un comportement tout à fait opposé (Schéma I-1).



**Schéma I-1 :** Structure d'un tensioactif

En fonction de leur tête polaire, les tensioactifs sont classés en quatre catégories [2] selon le tableau ci-dessous :

**Tableau I-1 :** Les différentes catégories des tensioactifs

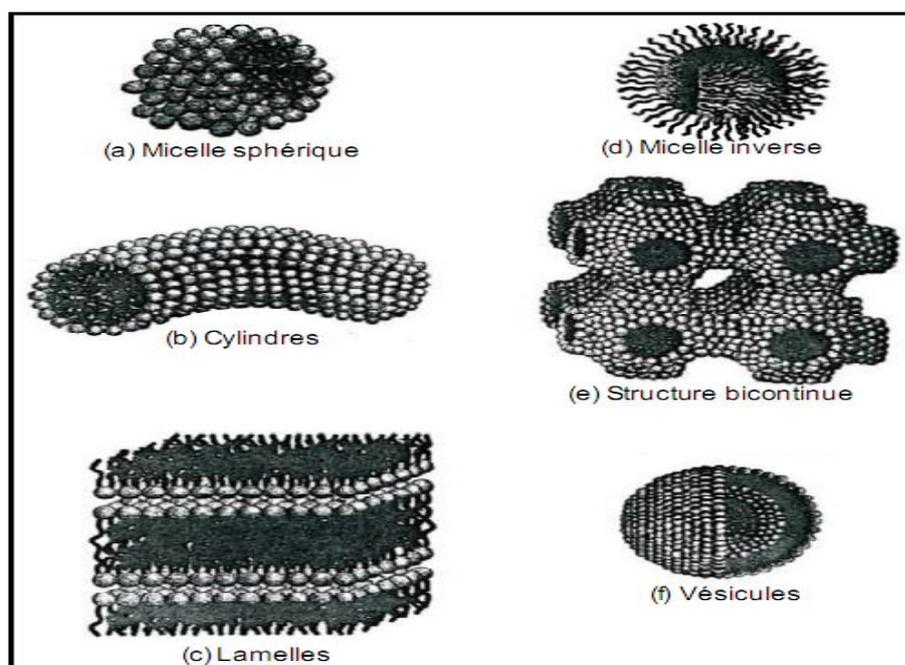
Type de tensioactif	Définition	Principales propriétés	Exemples
<i>Anionique</i> (-)	Groupements fonctionnels s'ionisant dans l'eau pour fournir des ions organiques chargés négativement.	Les plus courants, peu onéreux, bonne activité détergente et moussante, bons mouillants, bonne biodégradabilité.	Alkylbenzenesulfate de sodium, Alkyléthersulfate de sodium, Savon.
<i>Cationique</i> (+)	Groupements fonctionnels s'ionisant dans l'eau pour fournir des ions organiques chargés positivement.	Activité désinfectante, peu mouillant.	Bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB).
<i>Non ionique</i>	Groupements fonctionnels ayant une grande affinité pour l'eau mais ne s'ionisant pas	Bonne synergie avec les anioniques, peu moussant, bon mouillant, bon dispersant, bon dégraissant.	Polyglucosides d'alkyle (APG), Dodécylpoly(oxyéthylène glycoléther) .

<i>Amphotère ou Zwitterioni que</i>	Groupements fonctionnels qui peuvent suivant les conditions du milieu, s'ioniser dans l'eau positivement ou négativement.	Peu agressif sur les tissus vivants, présent dans certains détergents désinfectants.	Dérivés d'acides Aminés
---	---	--	-------------------------

La présence de deux parties antagonistes dans une même structure confère à la famille des amphiphiles des propriétés caractéristiques en présence d'eau, comme l'adsorption aux interfaces, l'auto-organisation formant des micelles, des cylindres micellaires, bicouches et vésicules (Figure I-1 [3]) afin de minimiser les contacts entre les parties hydrophobes des molécules de tensioactifs et les molécules d'eau. En solution aqueuse, les molécules de tensioactif sont disposées de telle sorte que leur partie hydrophobe est dirigée vers l'intérieur tandis que leur partie hydrophile est orientée vers la phase aqueuse.

La concentration à partir de laquelle les monomères commencent à former ces agrégats est définie comme la concentration micellaire critique (CMC).

La CMC varie selon plusieurs paramètres tels que la structure chimique du tensioactif, le solvant, la concentration, la force ionique ou encore la température.



**Figure I-1** : Différentes morphologies possibles par l'association des tensioactifs

## **I-2. Les polymères amphiphiles :**

L'essor des polymères, des méthodes de polymérisation ainsi que le développement des connaissances sur les macromolécules naturelles ont fait naturellement apparaître la notion de polymères ou macromolécules amphiphiles [4] qui forment maintenant une famille à part entière.

Un des intérêts majeurs des macromolécules amphiphiles par rapport aux tensioactifs classiques est la possibilité de prédéfinir et de réaliser une grande diversité de structures et d'architectures, telles que leur auto-organisation en micelles aux interfaces des solutions.

Actuellement, ces matériaux font l'objet d'application dans de nombreux domaines:

- Application comme agents conditionneurs de cheveux dans la fabrication de shampoings [5,6] et de teintures [7].
- Formulation de produits cosmétiques et pharmaceutiques pour retarder le vieillissement de la peau [8].
- Modification des propriétés de surface de certains matériaux [9] .
- Traitement des eaux polluées par concentration des substances organiques hydrophobes [10].
- Certains polymères amphiphiles montrent une activité antibactérienne et une sélectivité pour les bactéries [11].
- Emploi de micelles polymères et de vecteurs macromoléculaires pour le transport de principes actifs, des applications qui représentent actuellement un des axes principaux de recherche sur les amphiphiles biodégradables[12-15].

### **1) Structure des polymères amphiphiles :**

Les polymères amphiphiles se présentent dans des géométries ou architectures variés. Les plus courantes (Figure I-2) sont les structures :

- a** : Copolymères à bloc,
- b** : Copolymères alternés,
- c** : Copolymères à structure en peigne aérée,
- d** : Etoiles,
- e** : Structure en peigne dense,
- f** : Dendrimère .

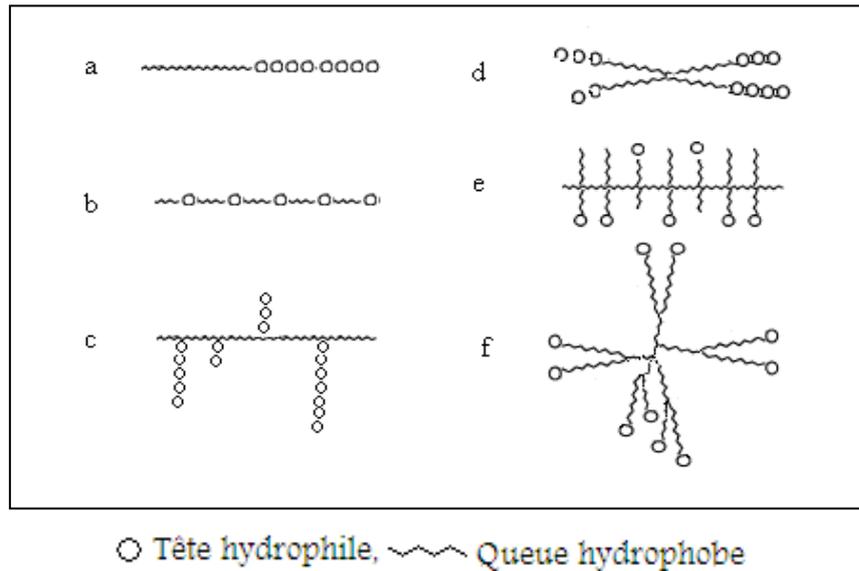


Figure I-2: Différentes structures de polymères amphiphiles

## 2) Classification des polymères amphiphiles :

A partir de leur structure moléculaire, les polymères amphiphiles peuvent être classifiés en deux grandes classes importantes [16] :

**a)- Les polysavons (polysoaps) :** Les polysavons peuvent être définis comme un nombre important de tensioactifs moléculaires liés entre eux de manière covalente au sein d'une macromolécule.

Laschewsky et all. [17] ont présenté une classification basée sur la situation de la chaîne principale de polymère par rapport aux groupements alkyles. Quatre types de géométrie peuvent être ainsi définis, comme le montre la figure (I-3).

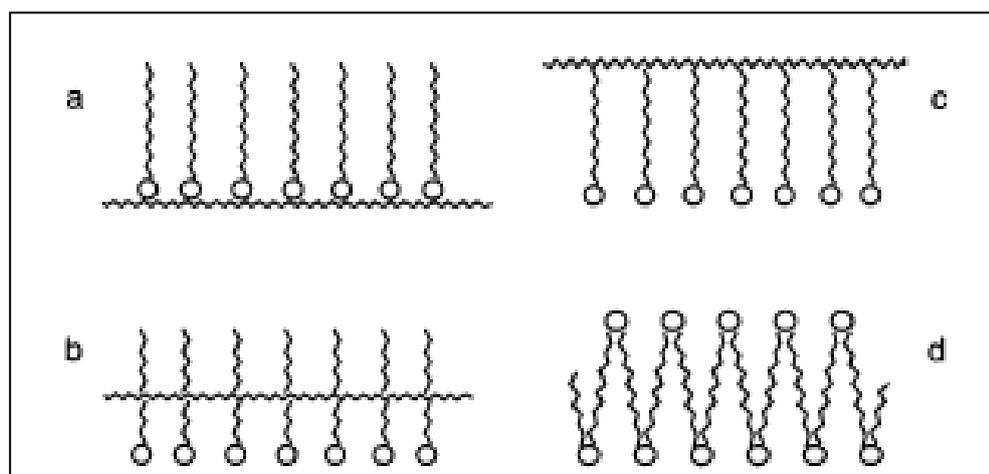
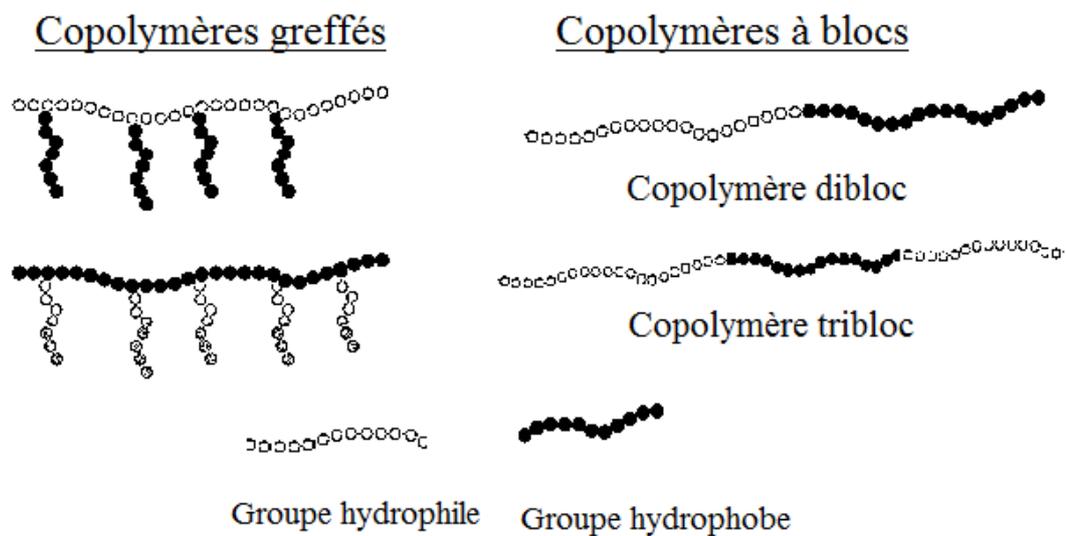


Figure I-3: Schéma de représentation des différentes catégories de polysavons (a)tête, (b) milieu de chaîne, (c) queue, (d) chaîne principale.

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

**b)- Les copolymères amphiphiles :**

Les copolymères amphiphiles ou les polymères surfactants : connus sous le nom de macrosurfactants, dont la structure comprend deux unités ; les unes hydrophiles et les autres hydrophobes. La distribution de ces unités définit le type de copolymère. Ils peuvent être divisés en plusieurs catégories (Figure I-4).



**Figure I-4 :** Représentation des différentes architectures de copolymères amphiphiles.

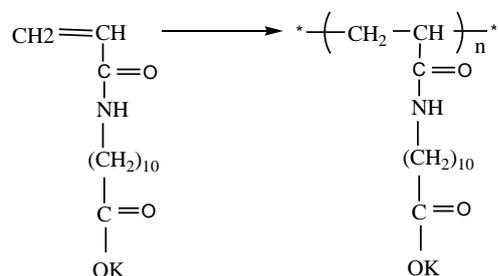
**I-3. Méthode de Synthèse des polymères amphiphiles:**

**A. Synthèse des polysavons**

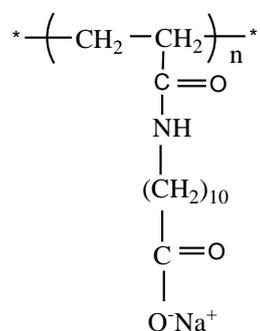
Les polysavons sont accessibles par trois grandes stratégies de synthèse largement utilisées selon les méthodes suivantes :

1)- Par polymérisation de tensioactifs préfabriqués:

a) Poly (potassium 11-acrylamidoundecanoate) [18] :

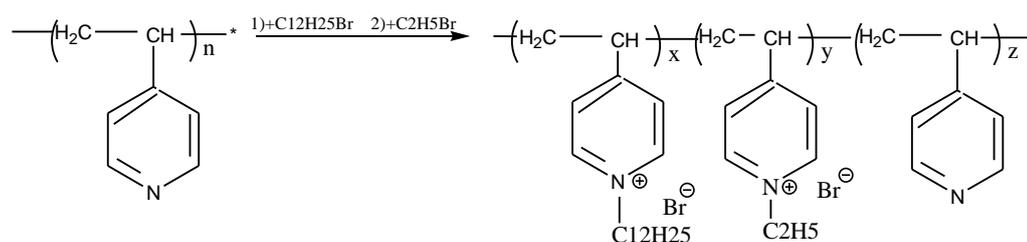


b)- Poly (sodium 11-acrylamidoundecanoate) [19] :

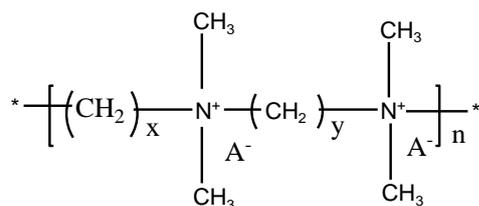


2)- par greffage des éléments hydrophobes sur un squelette polymérique hydrophile.

✓ La quaternisation du poly (4-vinylpyridine) conduit à des polymères partiellement quaternisés [20].



3)- Par polycondensation de monomères bifonctionnels portant des groupements aminés et halogénés conduisant à la synthèse des ionènes [21]:



### B. Synthèse des copolymères amphiphiles :

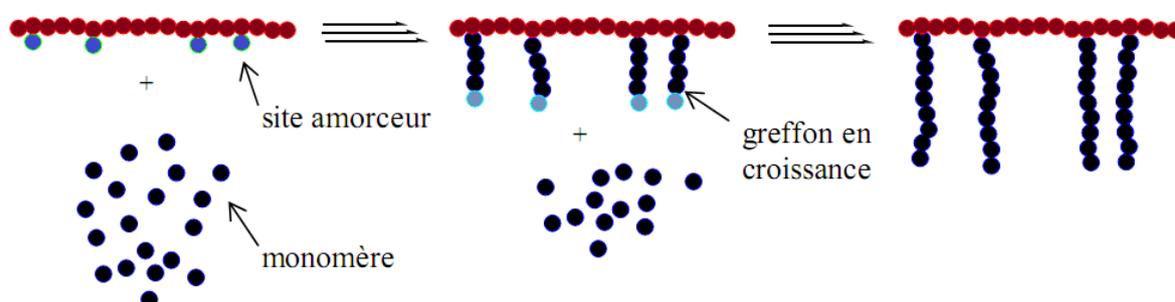
Les copolymères amphiphiles comportent une partie hydrophobe dont les plus courantes sont le poly (styrène), les poly(acrylate)s et les poly(méthacrylate)s . Ces tensioactifs sont répartis en plusieurs catégories qui dépendent le plus souvent de la nature du bloc hydrophile. Il existe quatre grandes catégories de copolymères amphiphiles : les anioniques, les cationiques, [22,23] les zwitterioniques (amphotères) [24] et les non- ioniques [25, 26].

#### 1- Synthèse de copolymères greffés :

Les copolymères greffés sont constitués d'une chaîne principale (squelette ou tronc) sur laquelle sont greffés latéralement un ou plusieurs types de polymères (greffons) figure I- 5. Deux distinctions sont faites selon la méthode de fixation des greffons sur le squelette. L'une d'elle consiste à faire croître le greffon à partir du squelette (méthode : *grafting from*), tandis que l'autre consiste à coupler les greffons préalablement synthétisés sur la chaîne principale (méthode : *grafting onto*).

##### a. Synthèse par la méthode « *grafting from* » :

Cette méthode implique la préparation, dans un premier temps, d'un squelette (macroamorceur) sur lequel est présent un nombre prédéterminé de sites réactifs capables de générer les greffons par amorçage de la polymérisation d'un monomère donné. Les centres actifs sont ensuite générés sur le tronc soit par polymérisation d'unités monomères portant des groupes réactifs, soit par modification chimique des unités de répétition de ce dernier. Dans un deuxième temps, on fait croître à partir des fonctions du squelette les chaînes latérales par amorçage de la polymérisation (Figure I-5).



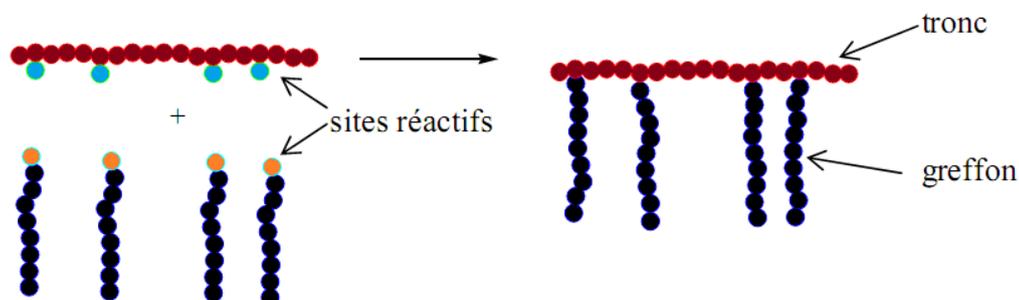
**Figure I-5 :** Représentation schématique de la synthèse d'un copolymère greffé par méthode : *grafting from*.

Narumi et al. [27] ont par exemple préparé un macroamorceur de polystyrène (PS) partiellement fonctionnalisé par un maltohexaose et un maltopentaose, respectivement. Les

auteurs ont allongé la chaîne glucidique par croissance enzymatique pour obtenir de l'amylose greffée sur du polystyrène.

**b. Synthèse par la méthode « grafting onto »**

La méthode « grafting onto » consiste à synthétiser préalablement les greffons pour les coupler ensuite sur le tronc macromoléculaire (Figure I-6).



**Figure I-6 :** Représentation schématique de la synthèse d'un copolymère greffé par la méthode : *grafting onto*.

**Tableau I-2 :** Méthodologie « grafting onto » avec un squelette (pré polymère)

Fonction réactive du squelette	Fonction réactive du greffon	Copolymères obtenus	Référence
Alcool	Imidazoyle	Dextrane-g-PNVP	[28]
Amine	Succinimidyle	Chitosane-g-PCL	[29]
Alcool	Iodure	Cellulose-g-PEG	[30]

PNVP : poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) ; PCL : poly( $\epsilon$ -caprolactone) ; PEG : poly(éthylène glycol).

**2. Synthèse des copolymères à bloc :**

La synthèse des copolymères amphiphiles à blocs peut se heurter à certaines difficultés due à la différence de solubilité monomères hydrophiles et monomères hydrophobes. Les figures (Figure I-7,9) résument la classification des blocs suivant la nature de la partie hydrophile ou hydrophobe.

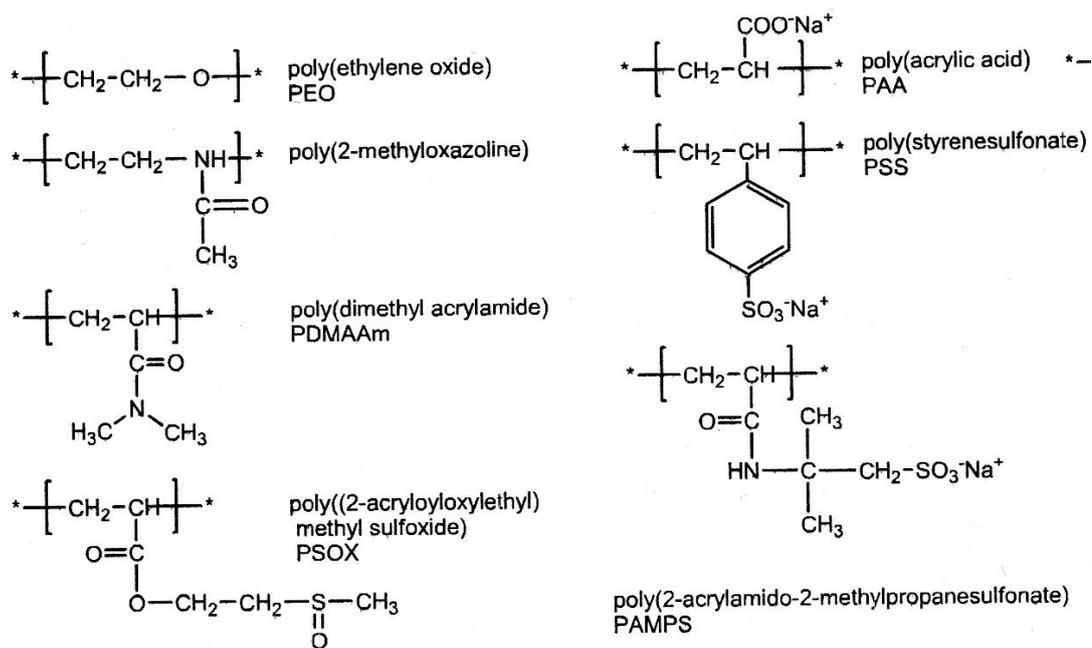


Figure I-7 : Structures des polymères à caractère hydrophile

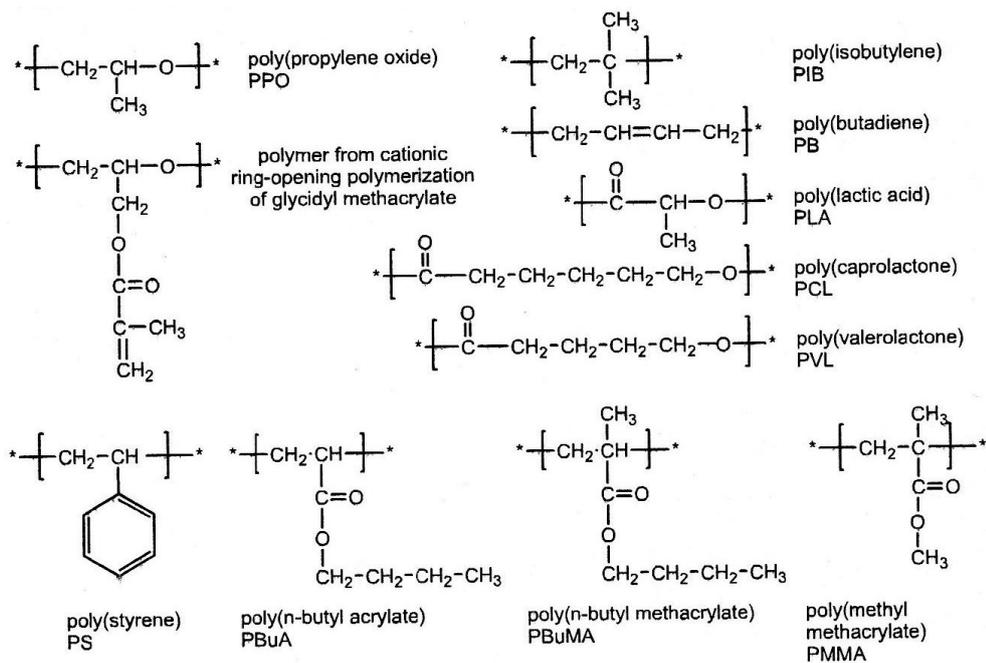
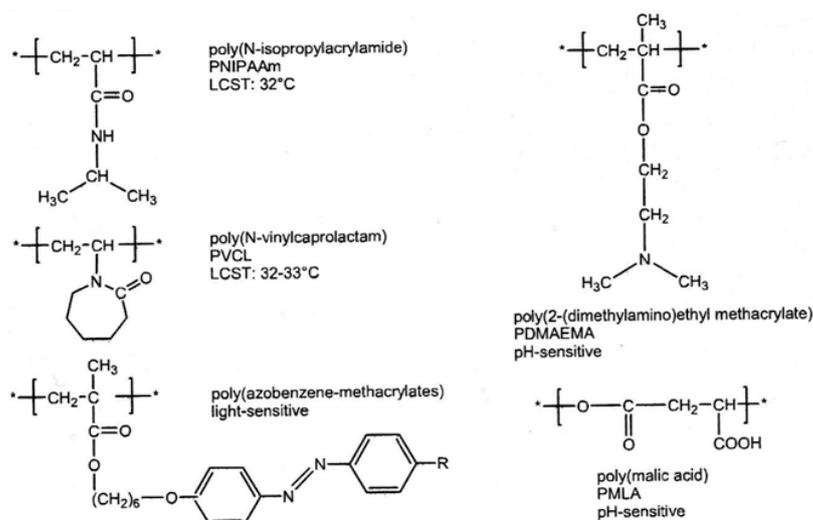


Figure I-8 : Structure des polymères à caractère hydrophobe



**Figure I-9 :** Structure de polymère à caractère hydrophile/hydrophobe

Néanmoins beaucoup de techniques et de méthodes sont utilisées comme la polymérisation anionique, la polymérisation cationique, la polycondensation et la polymérisation radicalaire contrôlée.

Richards et al. [31] furent les premiers à concevoir des copolymères amphiphiles en employant la polymérisation anionique. Leurs travaux portaient sur la synthèse de copolymères triblocs à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de poly(styrène) (PS). Par la suite, le développement des techniques de polymérisation « vivante » (ionique) et vivante/contrôlée (PRC) a permis d'accentuer les recherches visant à obtenir des copolymères amphiphiles, parfois en ayant recours à la combinaison des méthodes de polymérisation [32] (Figure I-10).

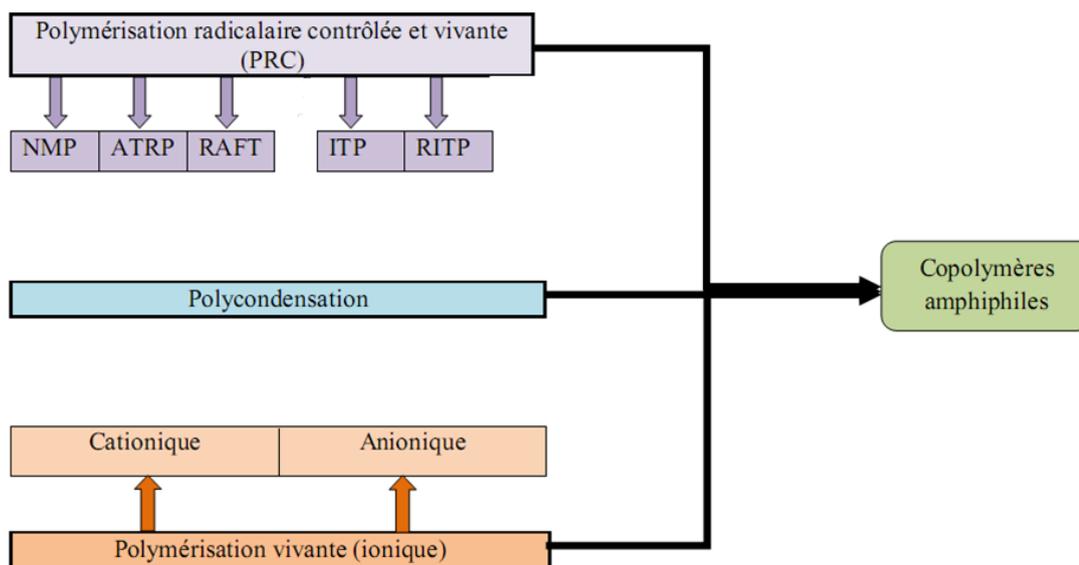


Figure I-10 : Les techniques de synthèse de copolymères amphiphiles

#### a. Synthèse de copolymères à bloc par polymérisation cationique :

Depuis plusieurs années, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la synthèse de copolymères amphiphiles « dibloc », pouvant être appliqués dans le domaine biomédical.

Ging-Ho et al. [15] ont synthétisé un copolymère dibloc amphiphile en vue de préparer des micelles pour le transport de l'anticancer doxorubicin (DOX). Ce copolymère est de la forme poly(2-ethyl-2-oxazoline)-b-poly(l-lactide) (PEOz-b-PLLA). Le (PEOz-b-PLLA) est constitué de poly(2-ethyl-2-oxazoline) comme segment hydrophile et poly(L-lactide) comme segment hydrophobe, il a été obtenu en deux étapes. Le PEOz est d'abord synthétisé par polymérisation cationique par ouverture de cycle à 100 °C en utilisant le méthyl p-toluènesulfonate (MeOTs) comme amorceur (Figure I-11). Ensuite ; Le PEOz-OH a été polymérisé avec le L-lactide dans le chlorobenzène à 140°C pendant 24 h avec Sn(Oct)<sub>2</sub> comme catalyseur en vue d'obtenir un copolymère dibloc amphiphile.

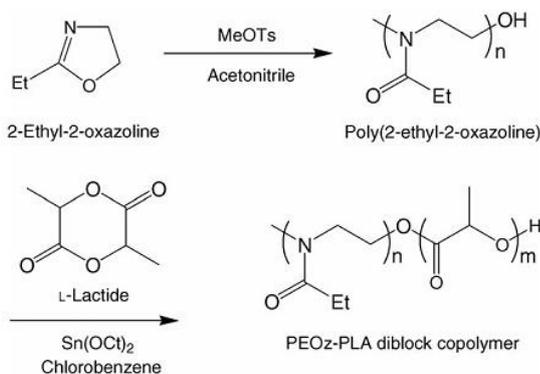


Figure I-11 : synthèse de PEOz-b-PLLA copolymère dibloc amphiphile

D'autres chercheurs [33-36] ont étudié la copolymérisation du poly(oxyde d'éthylène)-b-(polylactide) (POE-b-PLA). Ces produits obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide, à partir de POE permettent la stabilisation d'interfaces et sont employés dans la formulation de nanoparticules.

**b. Synthèse de copolymères à bloc par polymérisation anionique :**

La polymérisation anionique est la meilleure voie pour contrôler la synthèse de copolymères à blocs avec des indices de polymolécularité allant jusqu'à 1,01. Malgré tout, cette voie est très chère et les conditions expérimentales sont très drastiques pour certaines applications industrielles.

L'autre inconvénient majeur est que le nombre de monomères polymérisables en anionique est très limité.

Seulement les monomères butadiènes, isoprène, styrène, acrylate et méthacrylate ou encore oxyde d'éthylène peuvent être proprement polymérisés.

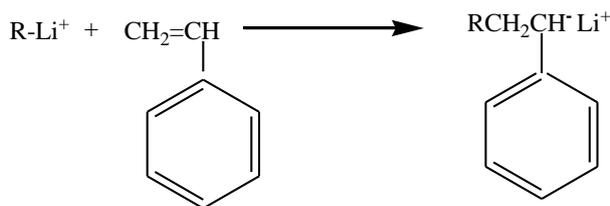
La polymérisation par voie anionique permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par :

- Une phase d'initiation efficace et rapide de toutes les chaînes.
- La croissance simultanée de toutes les chaînes, la réaction s'arrête quand tous les monomères sont consommés.
- La suppression des réactions de terminaison et de transfert.

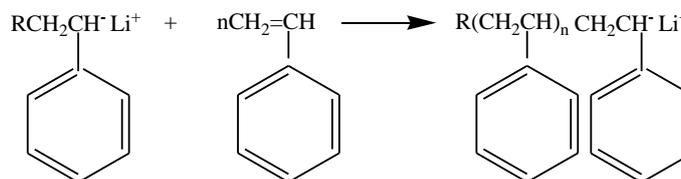
Le caractère vivant de la polymérisation anionique permet d'enchaîner la synthèse de blocs successifs par ajout séquentiel de monomères différents et obtenir des architectures bien définies.

La technique de polymérisation par voie anionique se prête bien à la synthèse de copolymères constitués de blocs polystyrène, polybutadiène ou polyisoprène (PS-PB (Figure I-12), PS-PI) [37,38] Cette méthode a été aussi appliquée avec succès à la synthèse de copolymères triblocs poly(styrène-b-butadiène-b-méthylméthacrylate) [39].

- a) *Amorçage*: le radical formé est actif et peut initier la polymérisation du styrène lors de la réaction de propagation.



- b) *Propagation*: le nouveau composé obtenu est une chaîne active qui permet de initier la polymérisation de premier bloc.



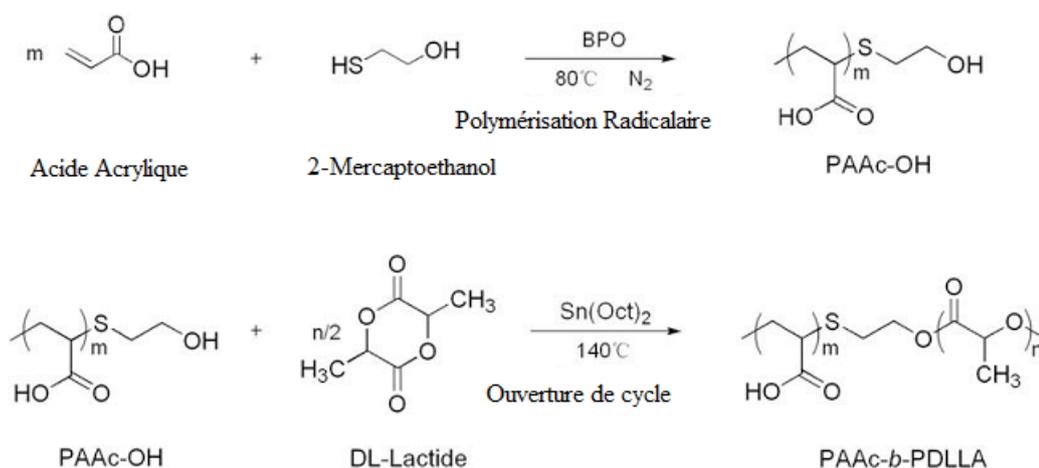
- c) *Addition* : séquentielle de butadiène et synthèse du deuxième bloc.



**Figure I-12** : Polymérisation anionique d'un dibloc poly(styrène-b-butadiène).

### c. Polycondensation :

Xue Y. N. et al. [14] ont synthétisé un copolymère amphiphile dibloc : le poly (acide acrylique-b-DL-lactide) (PAAC-b-PDLLA) par ouverture de cycle du DL-lactide initiée par des groupes « hydroxyle » terminaux d'acide polyacrylique (PAAC-OH). La concentration micellaire critique (CMC) du PAAC-b-PDLLA en solution aqueuse, déterminée par spectroscopie de fluorescence à l'aide du pyrène comme sonde, a été de l'ordre  $80 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figure I-13** : Synthèse du PAAC-b-PDLLA dibloc copolymère.

**d. Polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) :**

La polymérisation radicalaire contrôlée a été largement étudiée depuis ces vingt dernières années et a fait l'objet de nombreuses revues [40-43]. Elle permet la synthèse d'une grande variété d'architectures (copolymères à gradient [44], à blocs [45], greffés [46], en étoiles ou encore des dendrimères [47]). Le tableau I-3 résume la comparaison entre la polymérisation radicalaire conventionnelle et la polymérisation radicalaire contrôlée.

**Tableau I-3 :** Comparaison entre la polymérisation radicalaire conventionnelle et la polymérisation radicalaire contrôlée

<i>Polymérisation radicalaire</i>	<i>Polymérisation radicalaire contrôlée</i>
<b>Avantages</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Pas de conditions expérimentales très contraignantes.</li> <li>✓ Permet la polymérisation d'une grande variété de monomères même fonctionnalisés.</li> <li>✓ Milieu homogène ou hétérogène</li> <li>✓ Large gamme de température utilisable.</li> <li>✓ Large gamme de solvants (milieux organiques ou milieu aqueux).</li> <li>✓ Processus facilement industrialisable.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Contrôle de la taille (masse molaire) des macromolécules.</li> <li>✓ Contrôle de la structure (architecture) des macromolécules.</li> <li>✓ Indices de polymolécularité faibles.</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Pas de contrôle de la taille (masse molaire) des macromolécules.</li> <li>✗ Pas de contrôle de la structure (architecture) des macromolécules.</li> <li>✗ Indices de polymolécularité élevés (<math>I_p &gt; 1,5</math>).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Les amorceurs sont coûteux</li> <li>✗ Faibles indices de polymolécularité (<math>I_p = M_w/M_n</math>), en général inférieurs à 1,5 : ce qui traduit une faible longueur cinétique de chaîne (par rapport à la longueur totale visée ou masse molaire visée).</li> </ul>

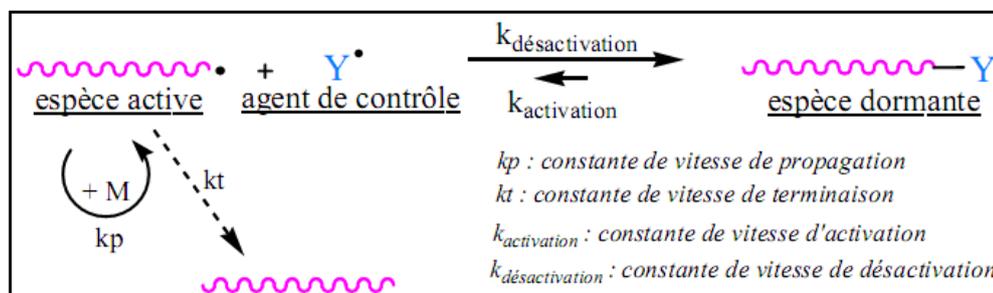
Le principe de base de la polymérisation radicalaire contrôlée réside dans l'introduction d'une réaction supplémentaire dans le processus de polymérisation et établir

un équilibre dynamique et rapide entre une espèce active (chaîne en croissance) et une espèce dormante, sous l'influence d'un contrôle externe (agent de contrôle).

La nature de l'espèce dormante permet de distinguer trois principales voies de polymérisation radicalaire contrôlée. La chaîne dormante peut être un halogénure d'alkyle comme dans la polymérisation par transfert d'atome (ATRP) [48,49], un thioester comme dans les processus de transfert de chaînes par fragmentation/addition réversible (RAFT) [50] ou une alkoxyamine comme dans la polymérisation contrôlée par un radical libre stable (NMP) [51]. Les radicaux libres peuvent être générés par un processus de décomposition thermique (NMP), par une réaction catalysée (ATRP) ou par un processus de fragmentation avec échange (RAFT).

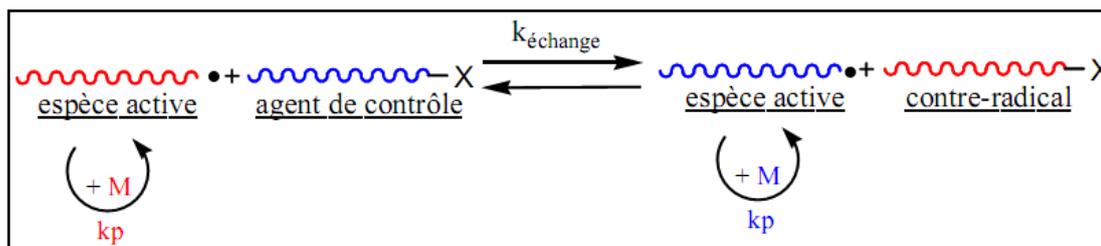
Il existe deux processus de contrôle de la polymérisation radicalaire :

- ✓ Contrôle par une réaction de terminaison réversible basée sur un équilibre d'activation et de désactivation des chaînes en croissance, où l'agent de contrôle joue le rôle d'agent de terminaison réversible (Figure I-14). En fonction de l'agent de contrôle employé, les deux processus les plus étudiés et développés sont la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP) [51] et la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) [49].



**Figure I-14 :** Equilibre mis en jeu lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible.

- ✓ Une réaction de transfert réversible basée sur un équilibre d'addition et de fragmentation des chaînes en croissance où l'agent de contrôle joue le rôle d'agent de transfert réversible. Les processus les plus connus à ce jour sont les polymérisations par addition-fragmentation (RAFT) [52] et par transfert dégénératif (ITP : Iodine Transfer Polymerisation) [53].



**Figure I-15 :** Equilibre mis en jeu lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible.

### 1. Points communs et différence entre PR et PRC

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) et la polymérisation radicalaire (PR) agissent par le même mécanisme radicalaire, donnant la même chimio-, régio- et stéréosélectivité, et s'applique à la même gamme de monomères. Cependant, des différences importantes existent :

- Le temps de vie des chaînes en croissance est allongé d'environ de 1 s dans la PR et à plusieurs heures dans la PRC.
- L'amorçage de la PR est lent et les chaînes sont formées les unes après les autres.

Alors qu'en PRC, l'amorçage est quasi instantané et toutes les chaînes croissent simultanément.

- En PR, la masse molaire du polymère ne dépend pas de la conversion alors qu'en PRC, la masse molaire évolue linéairement avec le temps.
- A un instant  $t$  donné, en PR, quasiment toutes les chaînes sont mortes, alors qu'en PRC la proportion de chaînes mortes est habituellement  $<10\%$ .
- La concentration en radicaux est fixée par le rapport des vitesses d'amorçage et de terminaisons en PR, et par le rapport des vitesses d'activation et de désactivation en PRC (effet radical persistant).
- En PR, la vitesse de terminaison diminue avec la conversion car la viscosité du milieu augmente ralentissant ainsi la diffusion des longues chaînes. En PRC, la vitesse de terminaison est régulée par l'effet radical persistant, et diminue avec la conversion car les longues chaînes diffusent moins vite pour se recombiner.

Différents critères permettent de dire qu'une polymérisation radicalaire est contrôlée, d'un point de vue expérimental :

- Une évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre,  $M_n$  en fonction de la conversion en monomère (ce qui traduit principalement un amorçage rapide par rapport à la croissance des chaînes). Une bonne correspondance avec la masse

théorique donnée par l'équation 1 (ce qui indique une efficacité d'amorçage proche de l'unité),

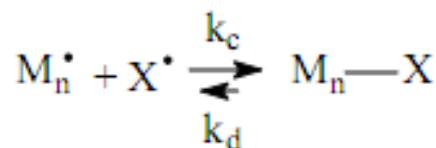
$$M_{n \text{ théorique}} = \frac{m_{\text{monomère}}}{n_{\text{agent de contrôle}}} \times \text{conversion} + M_{\text{agent de contrôle}} \quad \text{Équation 1}$$

- De faibles indices de polymolécularité ( $I_p = M_w/M_n$ ), en général inférieurs à 1,5, ce qui traduit une faible longueur cinétique de chaîne  $v = \frac{v_p}{v_a}$  (par rapport à la longueur totale visée ou masse molaire visée) entre une étape d'activation (chaîne propageante) et une étape de désactivation (chaîne dormante). Cependant, il faut noter que dans le cas de certains procédés comme l'ITP, l'indice de polymolécularité s'avère être souvent plus important en raison de la constante de transfert dégénérative qui est plus faible qu'en RAFT par exemple, ce qui ne remet pas en question le caractère vivant de la polymérisation,
- Un caractère vivant du polymère synthétisé manifesté par la présence de fonction réactivable en bout de chaîne. La nature vivante des chaînes permet de les utiliser comme des macro-agents de contrôle pour permettre le redémarrage de la polymérisation en présence d'ajout de monomère : extension de chaîne ou formation de copolymères à blocs.

## 2. Critères de contrôle de la polymérisation

Trois critères permettent de déterminer le contrôle de la polymérisation :

### *a - Cinétique de consommation du monomère au cours de la réaction*



Fisher a montré que :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{3}{2} k_p \left( \frac{k_d [A]_0}{3k_c k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \quad \text{Équation 2}$$

$k_p$ , constante de vitesse de propagation

$k_t$ , constante de vitesse de terminaison

$k_d$ , constante de vitesse de dissociation de l'espèce dormante

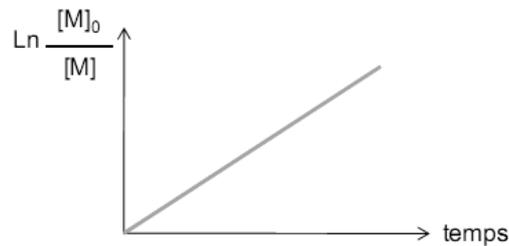
$k_c$ , constante de vitesse de couplage de l'espèce active

En présence d'une polymérisation vivante idéale (sans aucune terminaison) irréversible, on peut écrire :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \underbrace{\left( \frac{k_p k_d [A]_0}{k_t [X^*]_0} \right)}_{\text{constante}} t \quad \text{Équation 3}$$

Approximation : on utilise l'équation correspondant à une polymérisation radicalaire vivante idéale

Le premier critère de contrôle est que le  $\ln([M]_0/[M])$  doit varier linéairement avec le temps (Figure I-16).

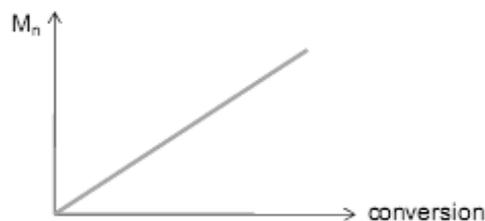


**Figure I-16:** évolution de  $\ln([M]_0/[M])$  en fonction du temps

- ✓ La concentration en espèces actives est constante tout au long de la polymérisation.
- ✓ Réactions de terminaison irréversibles très largement minoritaires.

***b - Evolution de la masse molaire  $M_n$  avec le degré d'avancement de la réaction***

Le second critère de contrôle est que comme les chaînes croissent pas à pas et toutes simultanément, la masse molaire  $M_n$  doit varier linéairement avec la conversion (Figure I-17).



**Figure I-17 :** évolution de  $M_n$  en fonction de la conversion

- ✓ Réactions de transfert très largement minoritaires.
- ✓ En conséquence, la masse molaire  $M_n$  peut être prédéterminée à tout moment de la réaction via la relation :

$$M_n = \frac{[M]_0}{[A]_0} \times \text{conversion} \quad \text{Équation 4}$$

### c - Valeur de l'indice de polymolécularité ( $I_p$ )

Parce qu'elle est caractérisée par des réactions de terminaison et de transfert très largement minoritaires, la polymérisation radicalaire contrôlée doit conduire à de faibles valeurs d' $I_p$ .

$$1,1 < I_p < 1,5$$

- En théorie, il peut atteindre la valeur minimale :

$$I_p = 1 + \frac{[A]_0}{[M]_0} \quad \text{Équation 5}$$

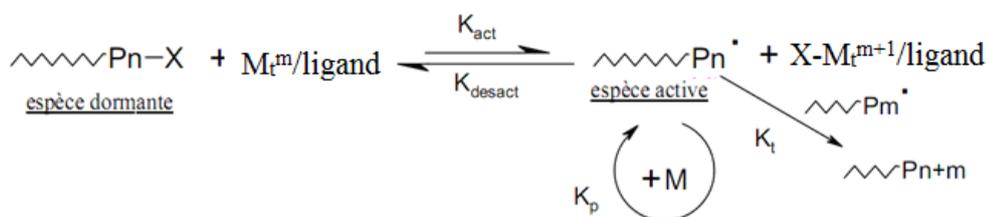
Pour qu'une polymérisation radicalaire puisse être contrôlée, il faut :

- Un amorçage rapide
- Une quasi-absence de réactions de terminaison irréversibles
- Une quasi-absence de réactions de transfert
- Un indice de polymolécularité faible

### 3. Différents types de polymérisation radicalaire contrôlée :

#### a)- La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP : Atom Transfer Radical Polymerization) :

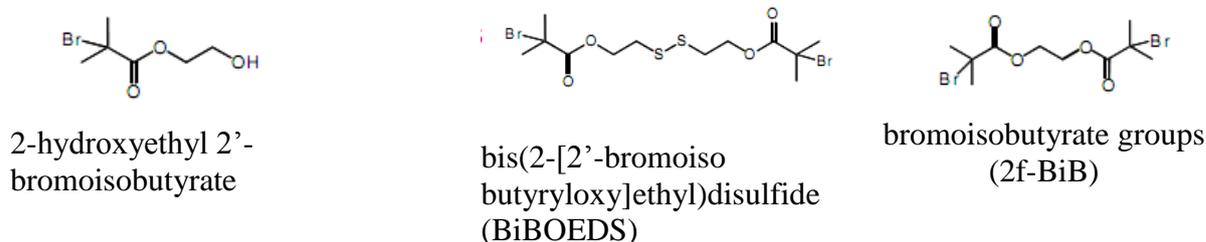
L'ATRP a été découverte par Wang et al. en 1995 [54] et a fait l'objet de plusieurs revues. En ATRP, l'espèce active est produite par un processus d'échange réversible d'un atome d'halogène X entre un complexe de métal de transition  $Mt^m/\text{Ligand}$  [49] (subissant une oxydation) et l'espèce dormante Pn-X (Figure I-18).



**Figure I-18 :** Mécanisme général du processus ATRP.

Divers monomères ont été polymérisés par ATRP ((méth)acrylamides , acrylonitriles , acide acrylique[55,56] , n-butyl acrylate[57] , styrène[58], méthacrylates[59] ).

Une grande variété d'amorceurs, tels que les halogénures d'alkyle est utilisée en ATRP. Le meilleur contrôle a été observé en utilisant comme fonctions halogénées des atomes de brome et de chlore (Figure I-19).



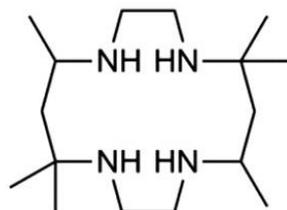
**Figure I-19** : Exemples d'amorceurs utilisés dans l'ATRP.

Le métal de transition doit avoir deux états d'oxydation facilement accessibles, on utilise le plus souvent des complexes à base de cuivre.

Le rôle principal du ligand est de solubiliser le complexe métallique dans le milieu organique et de contrôler la dynamique de l'équilibre d'ATRP. Ce sont généralement des dérivés d'amines.

Un solvant est parfois nécessaire, tout particulièrement quand le polymère est insoluble dans son monomère. Il doit être inerte au transfert de chaînes, ne doit pas emprisonner le catalyseur, et ne doit pas provoquer de réactions parasites. La température optimale dépend du système étudié (monomère, stabilité du catalyseur). Il faut trouver le meilleur compromis pour un meilleur contrôle (en général 60 – 100°C).

La méthode ATRP basée sur l'utilisation du complexe obtenu avec  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  et le ligand très actif 5,5,7,12,12,14-hexaméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane ( $\text{Me}_6\text{CyClam}$ ) (Figure I-20) en tant que système catalytique, a été employée avec succès pour la première fois pour la polymérisation de l'acétate de vinyle (VAc) avec un bon contrôle de la polymérisation [60], ce qui montre un caractère vivant et une conversion du monomère allant jusqu'à 90%. L'utilisation du poly(acétate de polyvinyle) en tant que macroinitiateur ATRP pour la synthèse de plusieurs copolymères à blocs et la possibilité d'hydrolyser le bloc VAc atteignant ainsi des matériaux amphiphiles.

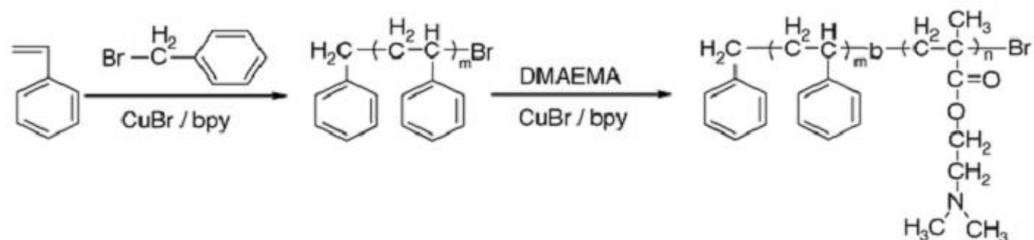


**Figure I-20 :** Le ligand : 5,5,7,12,12,14-hexaméthyl-1,4,8,11- tétraazacyclotétradécane (Me<sub>6</sub>CyClam)

Zhu et al. [61], ont réalisé une étude de l'ATRP sur l'isoprène. La faible solubilité des catalyseurs de cuivre dans l'isoprène reste un défi de l'ATRP de l'isoprène. Dans ce travail, CuBr / 2,2-bipyridine a été trouvé à la médiation efficace ATRP de l'isoprène à 100, 130, et 150 °C avec le 2-bromopropionate comme initiateur. Les polymérisations ont atteint 48,1%, 53,3% et 71% de conversion, respectivement, dans les 72 heures, produisant des polyisoprènes ayant des poids moléculaires proches des valeurs théoriques et des distributions relativement étroites. Ensuite, un copolymère à blocs de polystyrène-polyisoprène a été préparé en utilisant le CuBr / bipyridine en tant que catalyseur et du polystyrène en tant que macroinitiateur.

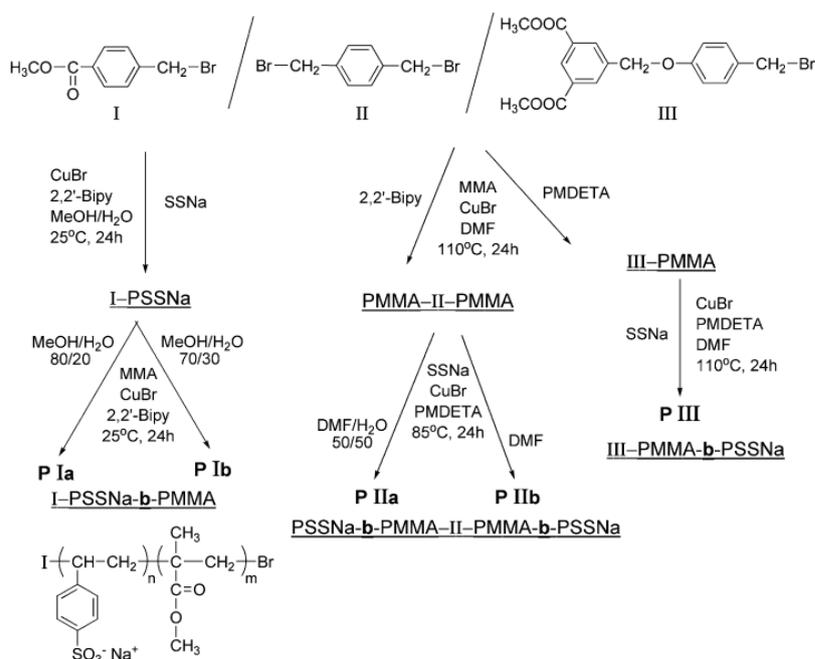
Un copolymère amphiphile dibloc composé de méthoxypoly (éthylène glycol) et le polystyrène (MPEG-b-PS) a été synthétisé en utilisant l'ATRP [62]. Afin de synthétiser un copolymère di-séquencé MPEG-b-PS à l'aide de l'ATRP « monofonctionnel » le macroamorceur MPEG (chloroacetylated MPEG [MPEG-Cl]) a été préparé à partir du poly monohydroxyfonctionnel (éthylène glycol) et un groupe d'extrémité ouvert sur la base de chlorure de chloracétyle. L'ATRP a été effectuée en masse en utilisant le MPEG-Cl comme macroamorceur et le chlorure de cuivre (CuCl) / 2,2'-bipyridine (bipy) comme catalyseur ([MPEG-Cl] / [CuCl] / [bipy] = 1 : 1 : 3), et le styrène en tant que monomère.

Plusieurs monomères ont été déjà utilisés pour synthétiser des diblocs par la méthode ATRP. Zhu et al. [58] ont reporté la synthèse d'un dibloc polystyrène-block-poly (diméthylaminoéthyl méthacrylate) PS-PDMAEMA polymérisé par l'ATRP. Ils ont polymérisé d'abord le PS-Br puis, ont utilisé ce dernier comme macroamorceur du bloc PDMAEMA dans une seconde polymérisation par l'ATRP en variant le rapport PS-Br/DMAEMA (Figure I-21).



**Figure I-21 :** Synthèse du di-bloc copolymère PS-b- PDMAEMA

Des copolymères amphiphiles « diblocs » ont été obtenus par l'ATRP à partir du méthacrylate de méthyl (MMA) et le styrène sulfonate de sodium(SSNa) [59]( Figure I-22 ).

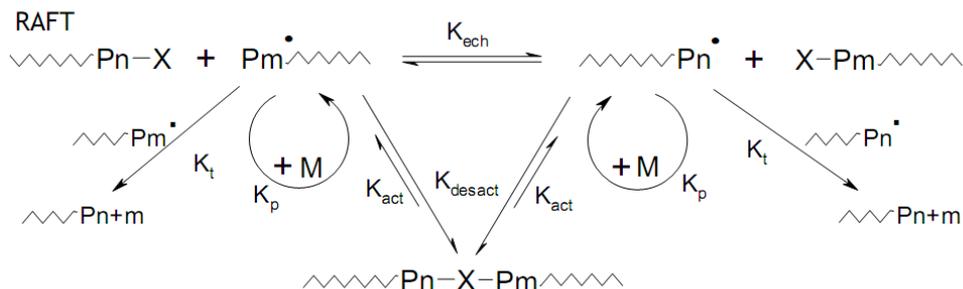


**Figure I-22:** Synthèse des macroinitiators et copolymères à « bloc » par l'ATRP, utilisant les amorceurs I, II, III.

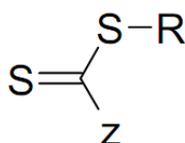
*b)- La polymérisation radicalaire contrôlée selon un processus d'addition/fragmentation réversible (RAFT : Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) correspondant à un transfert réversible) :*

Le contrôle de cette polymérisation repose sur un échange réversible d'un groupe (dithiocarboxylate, dithioester, dithiocarbamate) entre le macroradical actif et la chaîne en croissance momentanément dormante [63]. Il suffit donc simplement d'ajouter un agent de transfert (bien choisi) à un système de PR conventionnelle pour obtenir un contrôle de la polymérisation. En théorie, la RAFT peut se faire dans les mêmes conditions que pour la

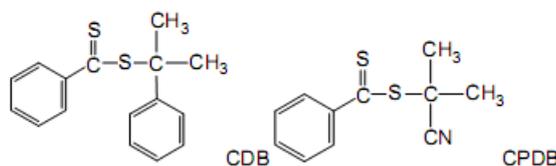
PR : en masse, solution, émulsion... L'amorçage se fait par un amorceur de PR classique et ensuite l'agent de transfert intervient pour contrôler la polymérisation.



**Figure I-23 :** Schéma de polymérisation radicalaire contrôlée type RAFT



**Figure I-24 :** Structure générale de l'agent de contrôle de RAFT.



**Figure I-25 :** Structures chimiques de quelques agents de contrôle de RAFT : cumyl dithiobenzoate (CDB) et cyanopropyl dithiobenzoate (CPDB).

De nouveaux copolymères à blocs en (2,3-épihiopropylméthacrylate) (ETMA), méthacrylate de méthyle (MMA) et de n-butyle (NBMA) ont été synthétisés avec succès par (RAFT) polymérisation. Tout d'abord, l'homopolymérisation RAFT de l'ETMA et du MMA a été réalisée en utilisant le 2 - (2-cyanopropyle) dithiobenzoate (CPDB) comme agent de transfert de chaîne et l'AIBN comme amorceur. Les copolymères PETMA-b-P(nBMA) ont été synthétisés en utilisant les homopolymères PETMA comme agent de transfert de chaîne macro-(MCTA), ainsi les copolymères diblocs PMMA-b-PETMA ont été synthétisés en utilisant le PMMA et le MCTA comme agents de transfert (Figure I-26) [64].

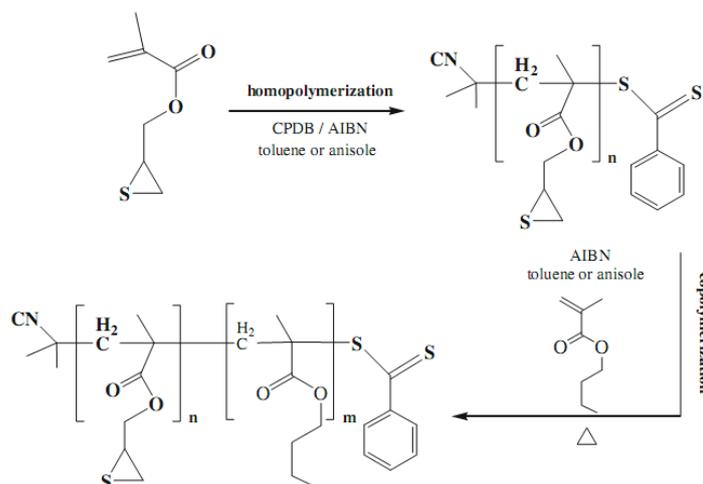


Figure I-26 : Synthèse de copolymère diblocs PMMA–b-PETMA

Des copolymères constitués du méthacrylate de méthyl (MMA) et du tert-butyl diméthylsilyl méthacrylate (TBDMSMA) ont été synthétisés pour la première fois par la technique de polymérisation (RAFT) en utilisant le cumyle dithiobenzoate (CDB) et le cyanoisopropyle dithiobenzoate (CPDB) comme agents de transfert de chaîne (CTAs) [65].

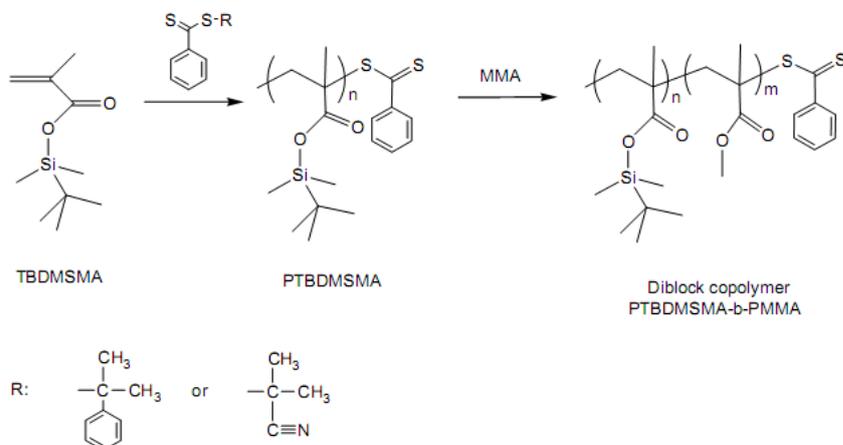
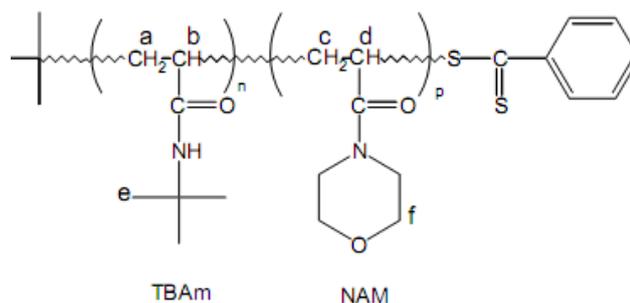


Figure I-27 : Copolymérisation à bloc de TBDMSMA et MMA par RAFT

La RAFT a été utilisé par Bertrand de Lambert et al. [66] pour la synthèse des copolymères amphiphiles à bloc avec le poly(N-tert-butyl acrylamide) ; poly(TBAm), comme bloc hydrophobe et poly(N-acryloylmorpholine), poly(NAM) comme bloc hydrophile (Figure I-27,28).



**Figure I-28:** Copolymère amphiphile dibloc poly(TBAm)-b- poly(NAM)

La PRC par RAFT est une méthode très facile à mettre en œuvre et permet un bon contrôle d'une large gamme de monomères à condition de bien choisir son agent de transfert. Le seul défaut de cette méthode est la présence de soufre sur l'agent de transfert, qui peut être responsable de coloration et de fortes odeurs.

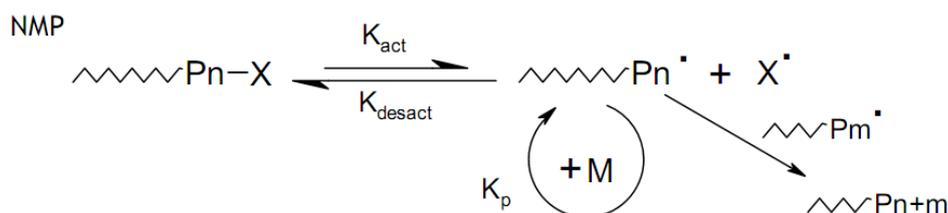
*c)- La polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes (NMP : Nitroxide Mediated Polymerization) :*

C'est en 1982 que Solomon et Rizzardo [67] ont eu l'idée d'appliquer les techniques de piégeage des radicaux libres par les nitroxydes, au contrôle de la polymérisation.

Le contrôle de cette polymérisation repose sur le piégeage réversible des radicaux en croissance ( $Pn^{\bullet}$ ) par des radicaux stables ou persistants ( $X^{\bullet}$ ), conduisant à la formation d'espèces dormantes ( $Pn-X$ ) par la création d'une liaison covalente (Figure I-29-31).

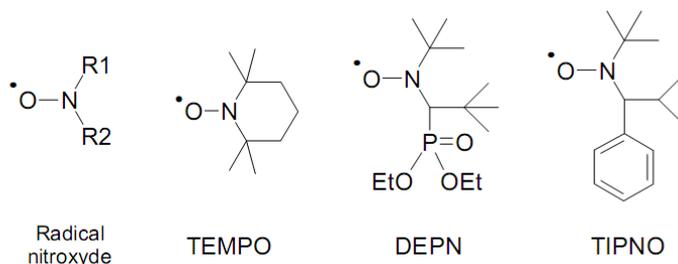
Parmi les différents radicaux  $X^{\bullet}$  utilisés, les nitroxydes présentent les meilleures performances et sont encore aujourd'hui les plus étudiés. Du fait de leur grande aptitude à réagir avec les radicaux carbonés, ces radicaux, très stables, ont d'abord été utilisés comme agents de piégeage ou « trapping » [68], avant d'être valorisés en PRC.

Une des principales limitations de cette méthode vient du fait qu'à ce jour, on ne connaît que seulement un nombre limité de couples monomères/nitroxydes qui permettent un bon contrôle de la polymérisation.



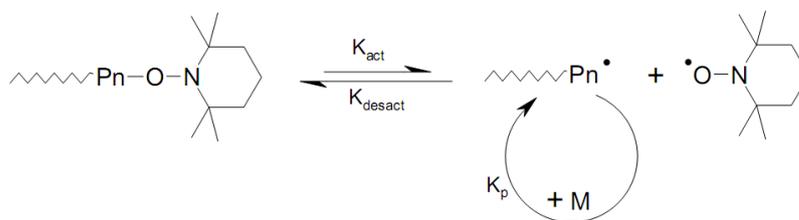
**Figure I-29:** Schéma de polymérisation radicalaire contrôlée type NMP

Il existe de nombreux radicaux nitroxydes pouvant être utilisés en PRC (Figure I-30), mais le choix du nitroxyde est dicté par les monomères à polymériser.



**TEMP** : 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy , **DEPN** : N-tert-butyle-N-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)nitroxyde, **TIPNO** : 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxyde.

**Figure I-30:** Exemples de différents radicaux nitroxydes couramment utilisés en NMP.



**Figure I-31:** Schéma de l'équilibre entre espèce dormante et actives en NMP.

La NMP a permis de réaliser plus facilement des copolymères à bloc . C'est ainsi que Fisher et al. [69] ont synthétisé des copolymères amphiphiles dibloc composés de poly(4-vinylpyridine) et poly(N,N-diméthylacrylamide) par la PRC type NMP. La première étape consiste à la synthèse du TEMPO- poly(4-vinylpyridine) comme macroinitiar. Cette étape est suivie par la copolymérisation du N,N-diméthylacrylamide (Figure I-32).

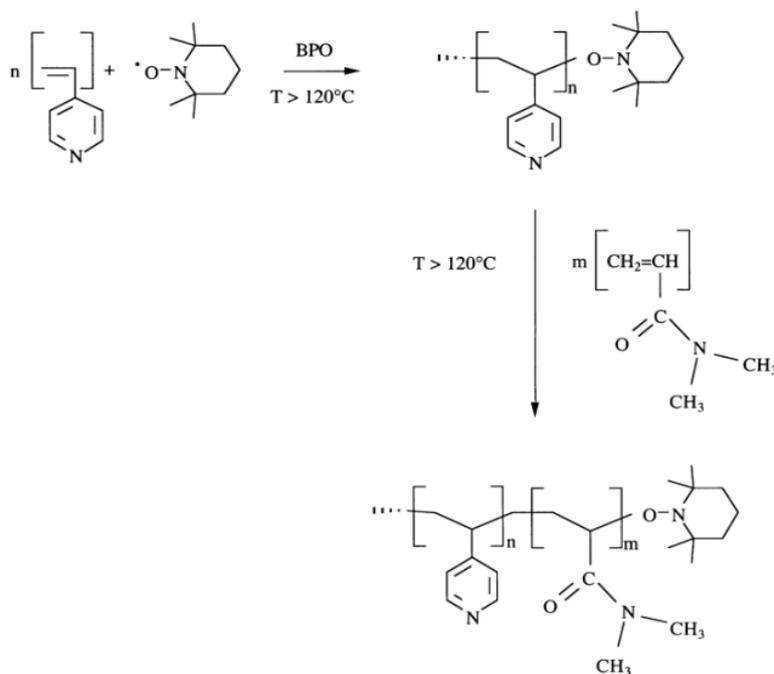
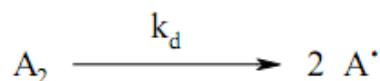


Figure I-32: Synthèse de copolymère amphiphile dibloc par NMP.

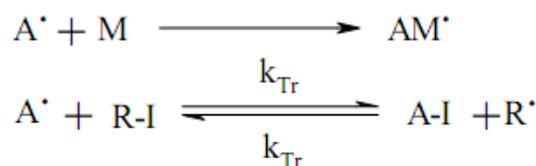
*d)- La polymérisation par transfert à l'iode (PTI) [70,71]*

L'ITP, développée par Tatemoto et al. dans les années 70[72,73], est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif [74]. Comme toutes les polymérisations radicalaires contrôlées, elle repose sur un équilibre entre espèces radicalaires en croissance (ou "propageantes") et espèces dites dormantes, porteuses d'une terminaison réversible, en l'occurrence, ici, l'atome d'iode. L'amorçage est effectué par l'activation d'un iodure d'alkyle en présence d'un amorceur radicalaire (Figure I-33).

*1) Décomposition de A<sub>2</sub>:*



*2) Amorçage :*



*3) Propagation:*





	- Coûts élevés des agents de contrôle.
<b>ATRP</b>	- Difficultés à contrôler la polymérisation de certains monomères fonctionnels comportant par exemple des fonctions acides et phosphorées, - Présence du système catalytique utilisé (organométallique) dans le matériau final.
<b>RAFT</b>	- Agents de transfert peu disponibles commercialement à large échelle, coûteux lorsqu'ils sont accessibles sur le marché, comportant souvent des impuretés malodorantes (soufrées), - Une faible quantité de chaînes mortes est inévitablement obtenue par ce procédé, - Polymères colorés en raison du chromophore (groupe di- ou trithio carbonyle en extrémité de chaîne).
<b>ITP</b>	- Faible stabilité des agents de transfert utilisés (clivage de la liaison C-I). Ainsi, il faudrait trouver les bonnes conditions de stockage de ces agents de transfert.

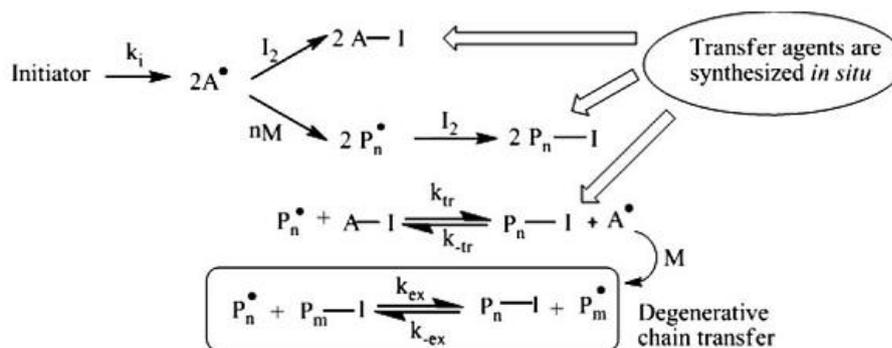
***e)- La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP)) [77]:***

Dans le but d'améliorer la technique et d'essayer de résoudre ces problèmes, l'équipe de Patrick Lacroix-Desmazes a eu recours à un nouveau procédé qu'ils ont appelé polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (*reverse iodine transfer polymerization*, RITP). Cette technique est brevetée par la société SOLVAY [78,79].

La RITP [78,80-82], est une technique de PRC simple, robuste (peu sensible à la présence d'impuretés), efficace, applicable à une large gamme de monomères et compatible

avec de nombreux procédés homogènes et hétérogènes comme la polymérisation en émulsion [80,83] .

Lacroix-Desmazes et al. [78,84,85] ont proposé un nouveau procédé, basé sur la réaction directe des radicaux avec l'iode moléculaire I<sub>2</sub> (Figure I-34).



**Figure I-34:** Schéma de mécanisme simplifié de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP) en solution (A<sup>•</sup> : radical provenant de l'amorceur; I<sub>2</sub> : iode moléculaire; M : unité monomère; n : degré de polymérisation moyen en nombre).

La polymérisation par RITP comprend deux périodes :

1) Une période d'inhibition où les radicaux issus de l'amorceur vont directement ou indirectement (après avoir formé de courts oligoradicaux) réagir avec l'iode [86,87] pour former l'agent de transfert réversible iodé AM<sub>n</sub>I (n ≥ 0). Comme la constante de vitesse de réaction entre l'iode et les radicaux est très importante, cette période dure jusqu'à la consommation totale de l'iode présent dans le milieu.

Pendant cette période, le monomère ne sera quasiment pas consommé.

2) A la fin de la période d'inhibition, la période de polymérisation peut commencer selon une cinétique classique de procédé ITP. C'est la période de polymérisation radicalaire contrôlée.

La masse molaire théorique M<sub>n,théorique</sub> peut être calculée en utilisant l'équation suivante [84] (Equation 1) :

$$M_{n,théorique} = \frac{M_{monomère}}{2x(mole\ de\ I_2)} \times Conversion + M_{A-I}$$

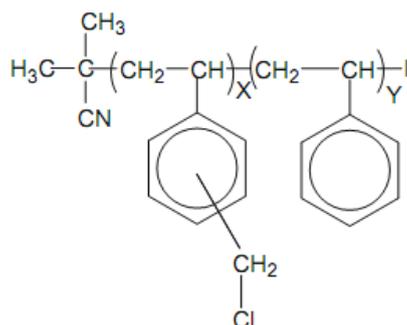
Avec M étant le monomère et MA-I étant la masse molaire de l'adduit A-I (fragment A provenant de l'amorceur et atome d'iode).

La RITP est une méthode polyvalente, car elle permet la polymérisation contrôlée d'une large gamme de monomères comme le chlorure de vinylidène [78], les acrylates [80], les méthacrylates [77], les alpha-fluoroacrylates[88] et le styrène[84].

La structure des chaînes polymères a été démontrée par analyses RMN du proton et MALDI-TOF. Il a été prouvé qu'il y avait bien une extrémité de la chaîne constituée par le groupe provenant de l'amorceur et l'autre extrémité de chaîne terminée par un atome d'iode [80].

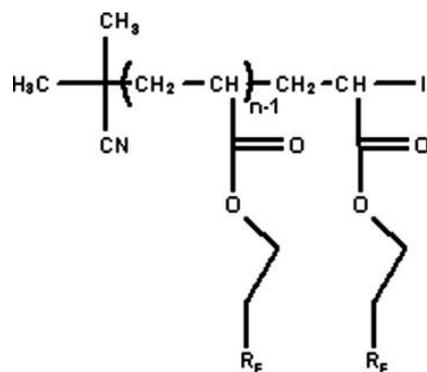
Il faut noter que l'exploration de la synthèse de copolymères amphiphiles est aussi envisageable en utilisant la RITP [89-91].

Cette nouvelle méthode a été appliquée par Patra et al. [89] pour la synthèse de copolymères amphiphiles « diblocs » à base de vinylbenzène chloride comme groupe hydrophile et le styrène comme bloc hydrophobe. Les copolymères diblocs ont été ensuite quaternisés par le triéthylamine en vue de préparer des copolymères diblocs amphiphiles cationiques (Figure I-35).



**Figure I-35:** Préparation de copolymère amphiphile dibloc par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP).

Clerc et al. [92] ont étudié la polymérisation du l'acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl (FDA) par transfert d'iode en mode inverse (RITP) en présence d'AIBN . Ce processus, contrôle efficacement le poids moléculaire (déterminé par RMN  $^1\text{H}$ ) et la structure du polymère. Une bonne corrélation entre les poids moléculaires théoriques et expérimentaux a été observée (Figure I-36).



**Figure I-36:** Poly (1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) obtenu par la RITP.

#### I-4. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse:

##### I-4.1. Généralités sur les polymères en solution :

###### a). Régime dilué :

Les chaînes en régime dilué sont isolées, elles ne ressentent pas la présence des autres chaînes.

- **Chaîne idéale :**

Pour une chaîne suffisamment flexible, les monomères, suivent une marche aléatoire.

- **Chaîne réelle :**

- **Interactions à courte distance :**

La gêne stérique affectant la rotation autour des liaisons C-C de la chaîne de la macromolécule entraîne sa rigidification locale. Le modèle de Kuhn [93] rend compte de cette rigidité locale en considérant une chaîne équivalente à la chaîne réelle, mais constituée de segments de longueur  $b$  ( $b$  est appelé chaîne statistique de Kuhn). Généralement, si l'on ignore les détails (à des distances, le long de la séquence chimique, inférieures à une longueur caractéristique  $L_p$ ), la chaîne apparaît comme un filament continu. Ce paramètre  $L_p$  est appelé longueur de persistance.

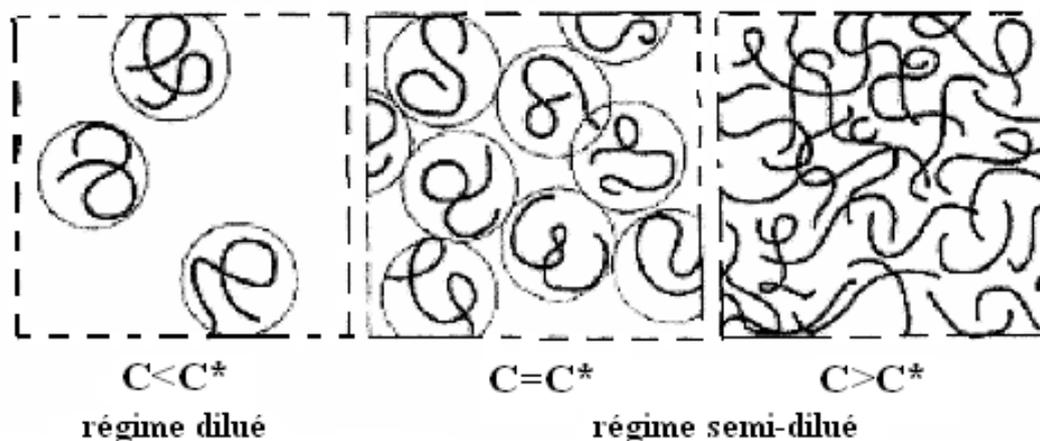
- **Interactions à longue distance :**

La flexibilité de la chaîne permet des repliements, et donc des rapprochements entre monomères éloignés le long de la chaîne, mais la répulsion entre ces monomères leur interdit d'occuper des régions trop proches l'une de l'autre: c'est l'effet du volume exclu. Ces effets ont été étudiés par Flory-Huggins [94], qui ont utilisé un modèle de réseau, dont chaque noeud est occupé par une molécule de solvant ou une unité monomère [95].

###### b). Régime semi-dilué:

Lorsqu'on augmente la concentration en polymère, on passe d'un régime dilué, où les chaînes sont isolées, à un régime semi-dilué, où elles s'enchevêtrent. Cette

concentration est appelée  $C^*$  (Figure I-37).



**Figure I-37:** Schéma simplifié de passage des solutions de polymères de régime dilué au semi-dilué.

$C^*$  est appelée aussi concentration de recouvrement : c'est une gamme de concentration pour laquelle la somme des volumes des domaines occupés par les molécules de soluté où les particules approximativement égales au volume total de la solution [96].

Elle peut être calculée par plusieurs expressions, nous citons celle proposée par: Frish et Simha [97]

$$C^* = \frac{1}{[\eta]}$$

$[\eta]$  : La viscosité intrinsèque.

Dans le régime semi dilué, les chaînes s'interpénètrent et forment un réseau temporaire. Edwards [98] a introduit la longueur de corrélation (ou d'écran)  $\zeta$ , qui représente également la maille du réseau. La longueur d'écran traduit le fait qu'à grande échelle, les interactions intramoléculaires à longues distances sont écrantées par les autres chaînes, et les chaînes sont idéales [96].

#### I-4.2. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse :

Les modèles d'association de polymères amphiphiles sont beaucoup plus complexes que ceux des molécules tensioactives, qu'il s'agisse de l'association d'une molécule seule (intramoléculaire) ou du comportement lié à la formation d'un réseau (intermoléculaires).

En général, il existe trois régimes d'association en fonction de la concentration :

- Le domaine des associations fermées, c'est-à-dire uniquement intramoléculaires. Les greffons hydrophobes induisent une formation d'agrégats au sein d'une même macromolécule. C'est le cas des polysavons.

- Le domaine des associations intermoléculaires. Les chaînes s'associent et forment des agrégats de macromolécules. C'est le cas des copolymères amphiphiles.

Le domaine intermédiaire où des associations intramoléculaires et intermoléculaires existent.

**a) Auto-assemblage des polysavons en milieu aqueux :**

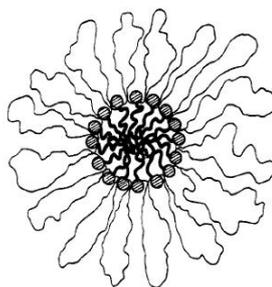
Les polysavons (polysoaps) sont aussi appelés les polymères associatifs intramoléculaires ou bien « polymères micellaires ». Leur structure consiste en une succession de fragments tensioactifs moléculaires liés entre eux par un squelette polymère d'où le nom général de polysavons avec une structure en peigne compacte.

Les propriétés qui sont communes à la plupart des polymères à association intramoléculaire sont les suivantes :

- La viscosité de leurs solutions aqueuses est faible même à des concentrations élevées due à une agrégation hydrophobe essentiellement intramoléculaire qui se traduit par une diminution importante du rayon hydrodynamique de la molécule [99-101].

- Ces agrégats intramoléculaires correspondent à des micro ou nano-domaines à caractère hydrophobe.

Lorsque le nombre de chaînons hydrophobes est suffisamment faible et que la chaîne de polysavon est relativement courte, elle peut former une micelle unique en solution aqueuse. Celle-ci est composée en son cœur des chaînons hydrophobes qui sont entourés par les groupes chargés. L'extérieur est composé d'une couronne gonflée comprenant les boucles formées par des segments espaceurs de la chaîne principale (Figure I-38).



**Figure I-38:** Représentation schématique d'une section transversale d'une micelle sphérique intrachaîne formée par un polysavon dans un milieu aqueux.

Le cœur est composé par les queues hydrophobes des amphiphiles. Les groupes principaux des tensioactifs constituent la frontière du noyau. La région externe est une couronne gonflée comportant des boucles formées par les chaînes hydrophiles d'espaceurs [102].

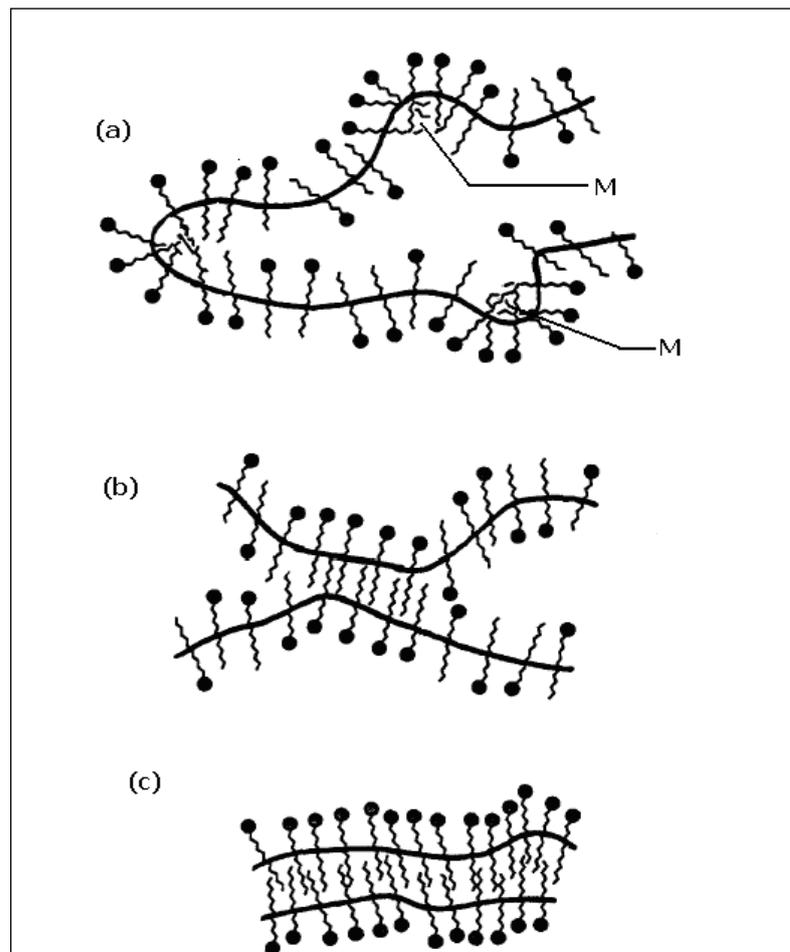
Lorsque la chaîne de polysavons est suffisamment longue, les chaînons s'associent pour former un collier de micelles qui peut se présenter sous la forme de différentes structures.

Trois principaux modèles sont proposés: le modèle de micelle « locale » (Figure I-39.a), de modèle de micelle régionale (Figure I-39.b) et de modèle de micelle « moléculaire » (Figure I-39.c) et [103].

- Le modèle de micelle locale suppose l'agrégation intramoléculaire d'un nombre limité de chaînes latérales voisines de tensioactif dans les polysavons[104,105]

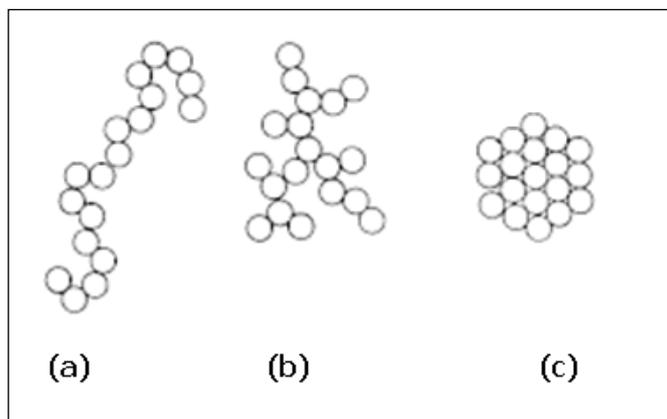
- Le modèle de micelle moléculaire suppose l'agrégation intramoléculaire de pratiquement toutes les chaînes latérales voisines de tensioactif d'une macromolécule dans un seul agrégat [106].

- Une situation intermédiaire entre ces extrêmes est trouvée dans le modèle de micelle régionale. Ici, il y a à la fois une agrégation de quelques chaînes latérales voisines de tensioactifs et une agrégation de différents segments du polymère[107,108]. Ce modèle permet une transition des agrégations intramoléculaires vers une agrégation intermoléculaire.



**Figure I-39:** Illustration des différents modèles d'agrégation des polysavons. (a) Micelle locale, (b) micelle régionale, (c) micelle moléculaire. M : Microdomaines [109].

Nous mentionnons également les modèles de Borisov et Halperin [110] qui prévoient trois types d'arrangements pour les micelles polysavons (Figure I-40) :



**Figure I-40 :** Trois configurations possibles pour l'arrangement de micelles de polysavon « (a) collier de perles linéaire, (b) collier de perles branché, (c) globule de micelles ».

La configuration des polysavons est déterminée par le nombre de monomères amphiphiles incorporés dans la chaîne :

- Un collier de perles linéaire : lorsque les interactions entre les micelles sont répulsives ; le modèle de micelle locale (figure I-40.a) permet d'envisager la structure en collier de perles prédite du point de vue théorique par Dobrynin et Rubinstern pour des polyélectrolytes hydrophobiquement modifiés [111].
- Un collier de perles branchées (Figure I-40.b) qui correspond à une configuration d'équilibre quand les micelles se repoussent.
- Globules de micelle : lorsque les interactions micelle-micelle sont attractives (Figure I-40.c).

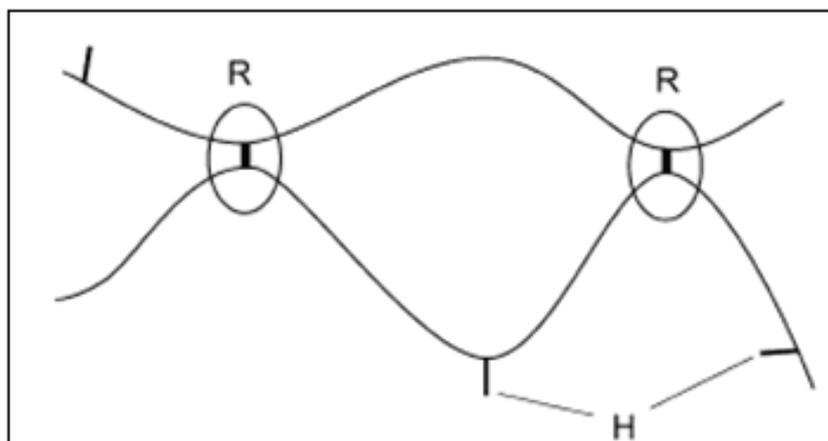
De nombreux paramètres structuraux et physico-chimiques permettent de moduler ces interactions, par exemple :

1. La concentration en polymère [112].
2. La force ionique [113].
3. La nature et la quantité des groupements hydrophobes, la température, la viscosité, l'ajout d'un tensioactif, le pH. [114, 115].

***b) - polymères associatifs :***

Ce sont des polyélectrolytes modifiés hydrophobiquement par des chaînes alkyles plus ou moins longues. Ces polymères sont des amphiphiles mais plutôt à chaînes latérales hydrophobes longues et peu nombreuses [116] (Figure I.41).

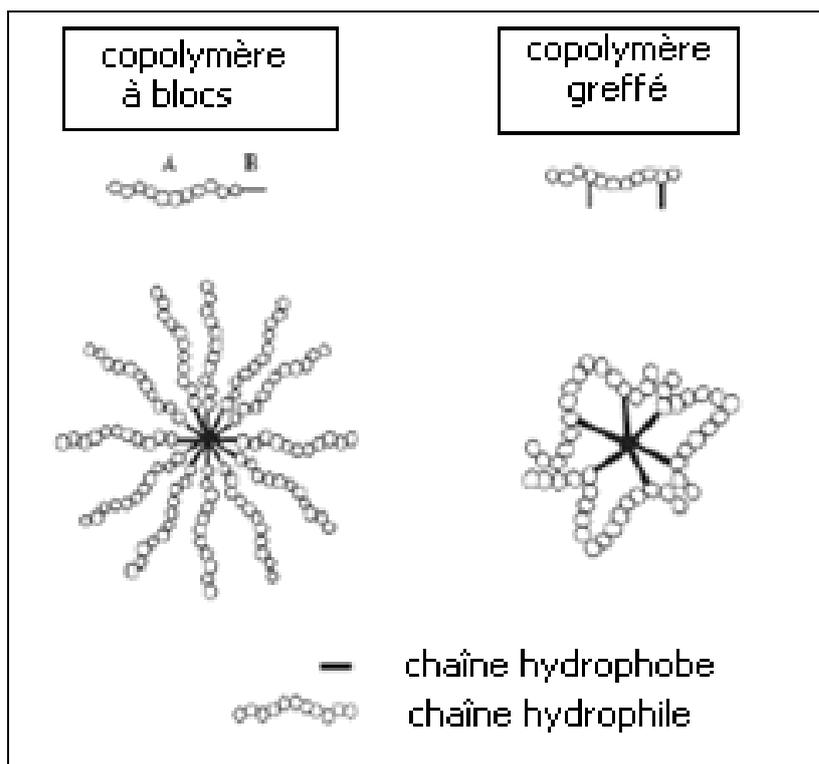
En milieu aqueux, les polymères associatifs ont une forte tendance à s'auto-associer pour minimiser le contact entre l'eau et les segments hydrophobes des polymères. Les auto-associations des groupes hydrophobes se font soit par des liaisons intramoléculaires (au sein d'une même chaîne polymère) ou des liaisons intermoléculaires (entre plusieurs chaînes polymères) ou encore par un mélange des deux types de liaisons.



**Figure I-41:** Modèle simple des polymères associatifs. H : chaînes hydrophobes ;  
R : agrégations interchaînes.

**c)- Auto-assemblage des copolymères amphiphiles (*Les polymères surfactants*) :**

En solution, les copolymères amphiphiles peuvent ainsi considérés comme des surfactants macromoléculaires ayant des propriétés similaires aux surfactants classiques de basse masse molaire. A concentration faible, les macromolécules sont isolées. Lorsque la concentration augmente et atteint une valeur critique appelée CMC (Concentration Micellaire Critique), les chaînes s'organisent sous l'effet d'interactions entre parties apolaires hydrophobes (Figure I-42).



**Figure I-42 :** Exemple d'une auto-associations de copolymères amphiphiles en milieu aqueux.

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

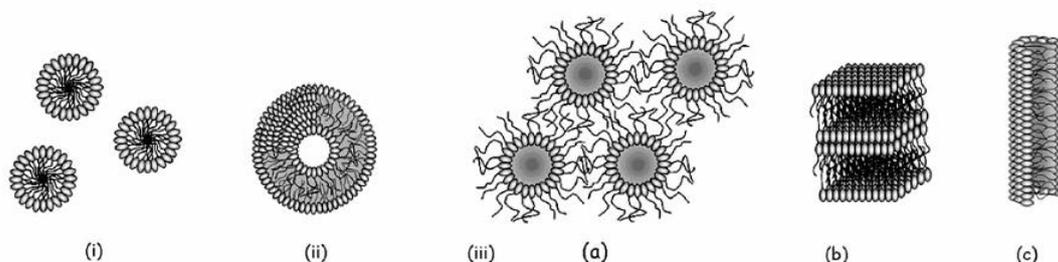
- La viscosité réduite augmente avec la concentration en polymère indiquant qu'un réseau est formé par agrégations hydrophobes intermoléculaires.
- Les valeurs de la concentration micellaire critique (CMC) sont faibles par rapport aux surfactants classiques. Elles se situent dans un intervalle de  $10^{-9}$  à  $10^{-4}$  mol/L [117].

### 1. Auto-assemblage des copolymères à blocs en milieu aqueux :

Comme les tensioactifs, les copolymères diblocs amphiphiles s'associent dans un solvant sélectif d'un des deux blocs pour former des agrégats [118,119]. L'auto-assemblage des copolymères diblocs amphiphiles peut conduire à plusieurs morphologies d'agrégats différentes[120] dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs microns en fonction de facteurs structuraux telless que la polarité [121] , la longueur relative de chaque bloc [122-126], la masse molaire du copolymère étudié [127] ; ou de facteurs extérieurs tels

que la température[128,129], la force ionique[130] et encore l'ajout d'homopolymères[131] (Figure I-43).

Cette auto-organisation est dirigée par des forces motrices tels que l'effet hydrophobe, les interactions électrostatiques ou encore les liaisons « hydrogène ».



**Figure I-43 :** Exemples de morphologies obtenues en solution à partir de copolymères à blocs :(i) micelles sphériques ;(ii) vésicules et (iii) autres morphologies : (iiia) agrégats de micelles ;(iiib) structures lamellaires ;(iiic) micelles tubulaires ou cylindriques

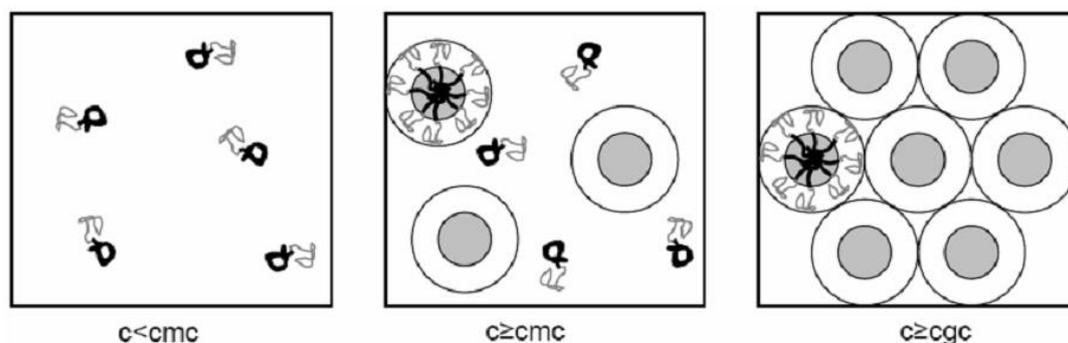
A concentration faible, les macromolécules sont isolées. Lorsque la concentration augmente et atteint la CMC, les chaînes s'organisent sous l'effet d'interactions entre parties apolaires hydrophobes. On assiste alors à une ségrégation de phase qui permet de diminuer l'enthalpie de solubilisation des macromolécules avec apparition d'une structure de type cœur hydrophobe /couronne hydrophile si l'on est dans l'eau.

En général, la CMC des copolymères à blocs amphiphiles ( $10^{-5}$  -  $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>) est nettement inférieure à celle des tensioactifs de faibles masses molaires (CMC du dodécylsulfate de sodium (SDS) =  $8,10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> à 25°C)[132,133]. En dessous de la CMC, les copolymères sont dissous moléculairement dans la solution. Quand la CMC est atteinte, les blocs insolubles s'agrègent, les micelles sont alors en équilibre avec les unimères. En augmentant davantage la concentration en polymère au-delà de la « concentration critique de gel » (cgc), les micelles s'ordonnent en réseaux, formant ainsi des gels micellaires ordonnés. (Figure I-44) [134].

La formation de micelles nécessite donc la présence de deux forces opposées : une force attractive entre les blocs insolubles pour conduire à l'agrégation et une force répulsive entre les blocs solubles pour empêcher une croissance illimitée de la micelle. La balance entre ces deux forces est atteinte *via* trois paramètres :

- L'étirement des chaînes de polymères formant le cœur micellaire,
- La tension de surface à l'interface entre le cœur micellaire et le solvant,
- Les interactions entre les chaînes de polymères formant la couronne.

Suivant l'équilibre entre ces forces, différents systèmes micellaires de tailles et de formes variées peuvent être obtenus (Figure I-44).

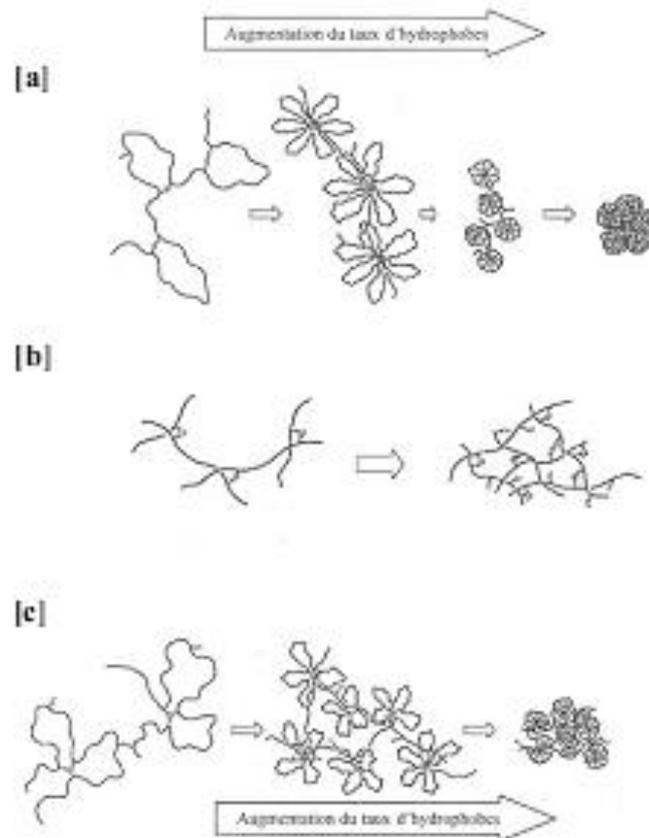


**Figure I-44 :** Illustration de la concentration micellaire critique (cmc) et de la concentration critique de gel (cgc) [131]

## 2. Auto-assemblage des copolymères en peigne en milieu aqueux :

A faible concentration, les conformations envisagées pour différents taux d'hydrophobes peuvent être décrites de la manière suivante (Figure I-45):

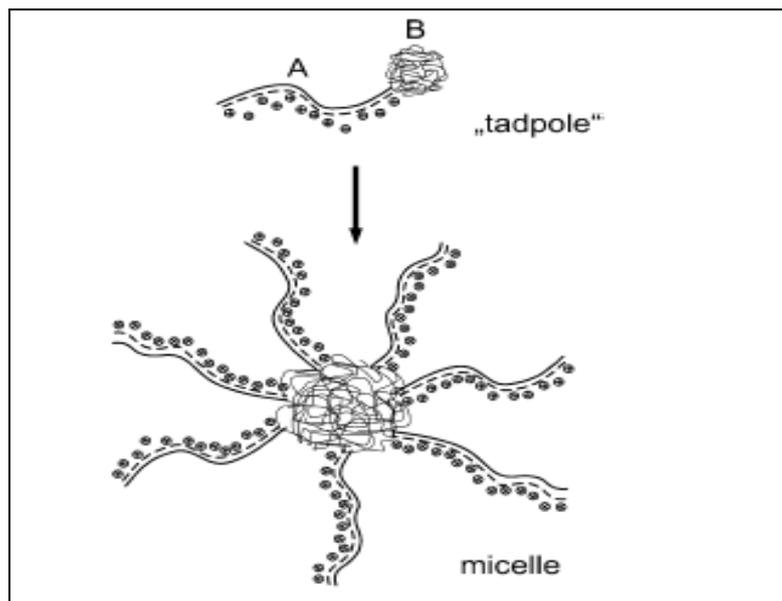
- Les macromolécules ne forment que des boucles quand le taux d'hydrophobes est faible.
- Des micelles de type « fleur » se forment à partir d'une même macromolécule quand le taux d'hydrophobes est plus important.
- Quand le taux d'hydrophobes est très élevé, les agrégats d'hydrophobes sont importants en proportion ce qui conduit à une réduction du volume effectif de la macromolécule voire même à la formation de structures globulaires pour minimiser les contacts entre les hydrophobes et l'eau.



**Figure I-45 :** Effet du taux d'hydrophobe des polymères associatifs en peigne, [a] associations intramoléculaires, [b] associations intermoléculaires, [c] associations intramoléculaires et intermoléculaires (d'après Hashidzume et al. [135]).

### 3. Copolymères polyélectrolytes à blocs:

Un type simple de copolymères à blocs est le copolymère polyélectrolyte dibloc, il est constitué d'un bloc (A) hydrophile (bloc polyélectrolyte) et d'un bloc (B) hydrophobe. Dans l'eau, ce type de polyélectrolytes prend une conformation « en têtard » à faible concentration, tandis qu'à forte concentration (au dessus d'une (CMC), il aura une interpénétration des chaînes et la formation des micelles (Figure I-46).

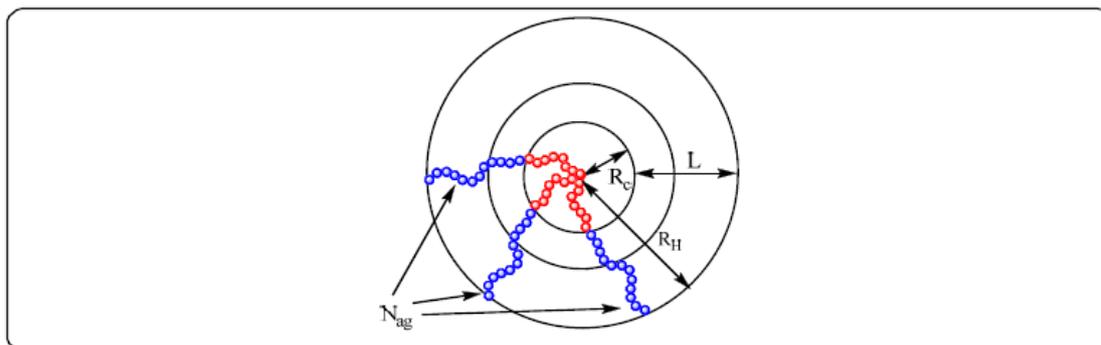


**Figure I-46 :** Formation de micelles de copolymères polyélectrolyte diblocs . (A) : bloc polyélectrolyte anionique, (B) : bloc hydrophobe [136].

#### I-4.3. Paramètres structuraux des systèmes micellaires

Les paramètres structuraux des systèmes micellaires appelés « paramètres micellaires », sont brièvement cités ci-dessous et représentés sur la Figure I-47 :

- La concentration et la température micellaire critique (CMC et CMT), qui correspondent à la concentration ou à la température à laquelle se forment les micelles
- La morphologie, qui dans les cas les plus simples, peut être considérée sphérique ;
- La masse molaire moyenne en poids réelle de la micelle ( $M_{w, \text{réelle}}$ ) ;
- Le nombre d'agrégation ( $N_{ag}$ ) qui correspond au nombre de copolymères diblocs par micelle (soit au nombre de chaînes hydrophobes dans le coeur micellaire) ;
- Le rayon de giration de la micelle ( $R_g$ ) qui correspond à la moyenne quadratique des distances des unimères au centre de gravité de chaque micelle ;
- Le rayon hydrodynamique de la micelle ( $R_H$ ) qui correspond à la taille effective de la micelle détectée à partir de son mouvement brownien ;
- Le rayon du cœur du système micellaire ( $R_c$ ) qui est constitué par les chaînes hydrophobes et éventuellement des molécules de solvant, et l'épaisseur de la couronne ( $L$ ) constituée majoritairement de solvant et de chaînes hydrophiles. La somme  $R_c$  et  $L$  correspond au rayon de la micelle ( $R_m$ ) ;
- Le coefficient du Viriel ( $A_2$ ), qui traduit les interactions macromolécules-solvant.



**Figure I-47:** Représentation d'une micelle en solution et de quelques paramètres micellaires.

Un nombre important de techniques expérimentales permet de déterminer ces paramètres structuraux et d'étudier les aspects dynamiques des systèmes micellaires [137] ; le Tableau I-5 regroupe les techniques expérimentales les plus utilisées.

**Tableau I-5:** Paramètres micellaires obtenus par différentes techniques expérimentales [138].

Technique expérimentale	Paramètres micellaires
Microscopie électronique à transmission (MET)	Morphologie, taille, polydispersité en taille
Diffusion des neutrons aux petits angles (SANS)	R <sub>m</sub> , R <sub>c</sub> , L, M <sub>w</sub> , N <sub>ag</sub> , dynamique des systèmes
Diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS)	
Diffusion statique de la lumière (SLS)	R <sub>g</sub> , A <sub>2</sub> , M <sub>w</sub> , CMC, N <sub>ag</sub>
Diffusion dynamique de la lumière (DDL)	R <sub>H</sub> dynamique des systèmes
Spectroscopie de fluorescence	CMC, CMT, dynamique des systèmes
Tensiométrie	CMC, CMT
Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	R <sub>H</sub> dynamique des systèmes, CMC, CMT
Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	R <sub>H</sub> dynamique des systèmes
Techniques de viscosimétrie	Viscosité intrinsèque, R <sub>H</sub>
Ultracentrifugation	Densité des micelles.

## **I- 5. Conclusion:**

Cette partie bibliographique nous a permis de décrire les différents types de polymères amphiphiles existants : les copolymères amphiphiles et les polysavons (polymères micellaires) et d'étudier le comportement des polymères en solution.

Ces polymères amphiphiles sont obtenus par trois voies de synthèses :

- La polymérisation de monomères amphiphiles.
- La polymérisation de monomères hydrophobes et monomères hydrophiles.
- La modification chimique de polymères précurseurs.

Différentes méthodes de polymérisation abordées dans ce chapitre, permettent de synthétiser des copolymères amphiphiles à bloc. La PRC est une méthode très utilisée dans la synthèse des copolymères à bloc, elle permet d'obtenir des architectures bien définies : copolymères à blocs, greffés, en étoiles ou encore des dendrimères.

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP) a été présentée comme technique constituant le cœur de notre travail.

Le principal avantage de cette méthode est qu'elle peut se réaliser avec des conditions expérimentales simples et non coûteuses.

Le phénomène d'association qui existe dans le cas des polymères amphiphiles en solution aqueuse est provoqué par l'effet hydrophobe des segments apolaires qui ont alors tendance à l'agrégation avec expulsion des molécules d'eau qui les solvatent.

Les auto-associations des groupements hydrophobes se fait soit par des liaisons intramoléculaires au sein d'une même chaîne polymère (*agrégation intramoléculaires*) ou par des liaisons intermoléculaires entre plusieurs chaînes polymères (*associations intermoléculaires*).

**Références Bibliographiques**

- [1] Feiters M. C., Nolte R. J. M., in *Advances in Supramolecular Chemistry, Vol. 6* (Ed.: G. W. Gokel), Jai Press Inc., Stamford CT, USA, pp. 41, (2000).
- [2] Information Chimie avril 1993, 347, 67. (b) Lattes, A.; Rico, I. Pour la Science, 173, 44,(1992).
- [3] Lindman B., Alexandridis P., Amphiphilic block copolymers, Self assembly and application; Alexandridis, P.; Lindman, B.; Elsevier : Amsterdam, , pp 1-12,(2000).
- [4] Alexandridis, P., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*,1, 490-501,(1996).
- [5] Inaoka A., Uno T., Shampoos containing higher secondary alcohol alkoxy sulfate salts and conditioners, ,*Jp Patent* 2007015940, (2007).
- [6] Uehara N., Hair conditioning comprising coacevate and gel matrix, *Us patent* 2007010408, (2007).
- [7] Laurent F., Allard D., Oxidative hair dye compositions comprising a cationic amphiphilic polymer , an oxyalkylated or glycerolated fatty alcohol, and a hydroxyl solvent,*EP Patent* , 1179336 ,(2002).
- [8] Arai Y., Tomoda E., Seino H., Sakai K., Skin preparations containing cationic polymer micelles, *Jp Patent* 2006273790 , (2006).
- [9] Chujo Y. , Kohno k., Usami N., Yamashita Y., Synthesis ,surface accumulation ,and micellar properties of amphiphilic block copolymers, *Journal of Polymer Science, Part A: polymer chemistry*, 27, 1883-1890,( 1989).
- [10] Masunaga H. , Sasaki K. , Akiba I., Convenient method for removing and concentrating hydrophobic organic compounds from water amphiphilic polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 641-643, (2007).
- [11] Tew G.N., Designing polymers for biological activity. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of polymer chemistry)*, 47, 41-42, (2006).
- [12] Bader H., Ringsdorf H. , Schmidt B. ,Water soluble polymers in medicine , *Angewandte Makromolekulare Chemie* , ,457-485, (1984).
- [13] Vassiliou A.A. , Papadimitriou S.A. , Bikiaris D.N., Mattheolabakis G., Avgoustakis K., Facile synthesis of polyester-PEG triblock copolymers and preparation of amphiphilic nanoparticles as drug carriers, *Journal of Controlled Release* ,148 ,388–395, (2010).
- [14] Xue Y. N., Huang Z.Z., Zhang J.T., Liu M., Zhang M., Huang S.W., Zhuo R. X., Synthesis and self-assembly of amphiphilic poly(acrylic acid-b-DL-lactide)to form micelles for pH-responsive drug delivery, *Polymer* ,50, 3706–3713, (2009).
- [15] Ging-Ho H., Chun-Hung W., Chun-Liang L. ; Chau-Hui W., Ju-Pi L., Jia-Ling Y. , Environmental-sensitive micelles based on poly(2-ethyl-2-oxazoline)-b-poly(l-lactide) diblock copolymer for application in drug delivery , *International Journal of Pharmaceutics* ,317 ,69–75, (2006).
- [16] Laschewsky A. ,Tenside surf.Det.40,246, (2003).
- [17] Laschewsky A., Touillaux R., Hendlinger p.,Vierengel A., Characterization of sulfobetaine monomers by nuclear magnetic resonance spectroscopy : a note. *Polymer*, 36,3045-3049, (1995).
- [18] Kammer U., Elias H.G., *Kolloid Z. Z. Polym.* 250, 344 (1972).
- [19] Rati Ranjan N., Sumita R., Joykrishna D., Characterization of polymeric vesicles of poly(sodium 11-acrylamidoundecanoate)in water. *Colloid Polym Sci* , 285,219–224, (2006).
- [20] Jackson E. G., Strauss U. P., *J. Polym. Sci.* 5, 473 (1951).

- [21] Reinaldo Bazito C., Fernando Càssio L., Frank Quina H. Synthesis and Characterization of Chiral [3,22]-Ionenenes. *Macromol. Symp.*, 229, 197–202, (2005).
- [22] Moffitt M., Khougaz K., Eisenberg A., Micellization of Ionic Block Copolymers, *Acc. Chem. Res.*, 29, 95-102,(1996).
- [23] Burguière C., Pascual S., Coutin, B.; Polton, A., Tardi, M., Charleux, B.; Matyjaszewski, K., Vairon J.-P., Amphiphilic block copolymers prepared via controlled radical polymerization as surfactants for emulsion polymerization, *Macromol. Symp.*, 150, 39-44,(2000).
- [24] Lowe A., McCormick C., Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers, *American Chemical Society*, (2002).
- [25] Yang J. C., Mays J. W., Synthesis and Characterization of Neutral/Ionic Block Copolymers of Various Architectures, *Macromolecules*, 35, 3433-3438,(2002).
- [26] Paria S., C.Khilar K., A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface, *Elsevier, Amsterdam, Pays-bas*,(2004).
- [27] Narumi A., Kawasaki K., Kaga H., Satoh T., Sugimoto, N.; Kakuchi, T., Glycoconjugated polymer 6. Synthesis of poly[styrene-block-(styrene-graft-amylose)] via potato phosphorylase-catalyzed polymerization ,*Polym. Bull.*, 49, 405-410,( 2003).
- [28] Brunius C. F., Edlund U., Albertsson A. C., synthesis and in vitro degradation of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-based graft copolymers for biomedical applications , *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40, 3652-3661,( 2002).
- [29] Guan X., Quan D., Shuai X., Liao K., Mai K., Chitosan-graft-poly( $\epsilon$ -caprolactone)s: An optimized chemical approach leading to a controllable structure and enhanced properties (pages 2556–2568) *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, 2556-2568,( 2007).
- [30] Li Y., Liu, R., Huang Y., synthesis and phase transition of cellulose-graft-poly(ethylene glycol) copolymers(pages 1797–1803), *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 1797-1803 ,( 2008).
- [31] Richards D. H., Szwarc M., Block polymers of ethylene oxide and its analogues with styrene, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1644-1650,(1959).
- [32] Yagci Y., Tasdelen M. A., Mechanistic transformations involving living and controlled/living polymerization methods, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 1133-1170,(2006).
- [33] Malgorzata BAsko, Melania Bednarek. Synthesis of functionalized polylactide by cationic activated monomer polymerization. *Reactive and functional polymers* 72,213,(2012).
- [34] Becker J.M., Pounder R.J., Dove A.P., , ynthesis of Poly(lactide)s with Modified Thermal and Mechanical Properties, *Macromol. Rapid .Commun.*31,1923,(2010).
- [35] Pang X.A., Zhuang X.L., Tang Z.H., Chen X.S., Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization ,*Biotechnol. J.*, 5 ,1125,(2010).
- [36] Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresour. Technol.*, 101, 8493 ,(2010).
- [37] Fisher M., Hellmann G.P., On the evolution of phase patterns during the High impact modified polystyrene process; *Macromolecules* ,29,2498,(1996).
- [38] Quirk R.P., Research on anionic triblock copolymers, in thermoplastic elastomers (Eds G. Holen, H.R. Kricheldorf and R.P. Quirk , Carl Hanser Verlag), (2004).
- [39] Stadler R., Auschra C., Beckmann J., Krappe U., Voigt-Martin I., Leibler L., “morphology and thermodynamics of symmetric poly(A-block-B-block-c) triblock copolymers”, *Macromolecules*, 28,3080,(1995).
- [40] Jagur-Grodzinski, preparation of functionalized polymers using living and controlled

- polymerizations, *J. Reactive & Functionnal Polymers* , 49, 1-54,(2001).
- [41] Matyjaszewski K. , Macromolecular Engineering by controlled/living ionic and radical polymerizations, *Macromol. Symp.*, 174, 51-68,(2001).
- [42] Braunecker W. A. , Matyjaszewski K., Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 93-146,(2007).
- [43] Cunningham M. F., Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1039-1067,(2002).
- [44] Ameduri B. , Boutevin B. , Gramain P., *Advances in Polymer Science*, 127, 87-142,(1997).
- [45] Couvreur L. ,Charleux B. , Guerret O. , Magnet S., Direct Synthesis of Controlled Poly(styrene-co-acrylic acid)s of Various Compositions by Nitroxide-Mediated Random Copolymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics* , 204, 2055-2063,( 2003).
- [46] Percec V., Asgarzadeh F., Metal-catalyzed living radical graft copolymerization of olefins initiated from the structural defects of poly(vinyl chloride),*Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry* , 39, 1120-1135,(2001) .
- [47] Taton D. , Gnanou Y. , Matmour R. , Angot S. , Hou S. , Francis R. , Lepoittevin B. , Moinard D. , Babin , Controlled polymerizations as tools for the design of star-like and dendrimer-like polymers *J. Polymer International*, 55, 1138-1145,(2006).
- [48] Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M., Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization *Chem. Rev.*, 101, 3689,( 2001) .
- [49] Matyjaszewski K., Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization *Chemical Reviews*, 101, 2921,(2001).
- [50] Barner-Kowollik C., Ed., *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim,(2008).
- [51] Hawker C. J., Bosman A. W., Harth E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations , *Chem. Rev.*, 101, 3661,( 2001).
- [52] Moad G. , Rizzardo E. , Thang S. H., The Emergence of RAFT Polymerization, *Australian Journal of Chemistry*, 59, 669-692, (2006).
- [53] David G. , Boyer C. , Tonnar J. , Ameduri B. , Lacroix-Desmazes P. , Boutevin B., use of Iodocompounds in Radical Polymerization; *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, 106, 3936-3962,(2006).
- [54] Wang J. ; Matyjaszewski K., Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes ,*J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5614-5615, (1995).
- [55] Loiseau J., Doërr N., Suau J. M., Egraz J. B., Llauro M. F., Lavadière C., Claverie J., Synthesis and Characterization of Poly(acrylic acid) Produced by RAFT Polymerization. Application as a Very Efficient Dispersant of CaCO<sub>3</sub>, Kaolin, and TiO<sub>2</sub> ,*Macromolecules*, 26, 3066-3077,(2003).
- [56] Lavadière C., Dörr N., Claverie J. P. , Controlled Radical Polymerization of Acrylic Acid in Protic Media ,*Macromolecules*, 34, 5370-5372,( 2001).
- [57] Garnier S., Laschewsky A., synthesis of New Amphiphilic Diblock Copolymers and Their Self-Assembly in Aqueous Solution, *Macromolecules*, 35, 7580-7592,(2005).
- [58] Zhu Y. J., Tan Y. B., Du X., Preparation and self-assembly behavior of polystyrene-block-poly (dimethylaminoethyl methacrylate) amphiphilic block copolymer using atom transfer radical polymerization ; *eXPRESS Polymer Letters* Vol.2, No.3, 214-225, (2008) .
- [59] Eudokia K. O., Elefterios K. P. , Georgios B. , Joannis K. K.s , Direct synthesis of amphiphilic block copolymers, consisting of poly(methyl methacrylate) and

- poly(sodium styrene sulfonate) blocks through atom transfer radical polymerization . *European Polymer Journal*, 44 ,1857–1864, (2008).
- [60] Mazzotti G., Benelli T., Lanzi M., Mazzocchetti L., Giorgini L., Straightforward synthesis of well-defined poly(vinyl acetate) and its block copolymers by atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal* ,77 ,75–87, (2016).
- [61] Zhu Yi-Feng, Feng-Jiao Jiang, Pan-Pan Zhang, Jiao Luo, Hua-Dong Tang; Atom transfer radical polymerization and copolymerization of isoprene catalyzed by copper bromide/2,20-bipyridine, *Chinese Chemical Letters*, 27 ,910–914, (2016).
- [62] Abbasian M., Esmaeily S., Bonab S., Shoaefar P., Entezami A., Synthesis and characterization of amphiphilic methoxypoly(ethylene glycol)-polystyrene diblock copolymer by ATRP and NMRP techniques, *Journal of Elastomers and Plastics March*, , vol. 44 no. 2 :205-220,(2012).
- [63] Perrier S., Takolpuckdee P., Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* , 43(22), 5347-5393,(2005).
- [64] Sordi M. L.T., Riegel I. C., Ceschi M. A., Müller A. H.E., Petzhold C. L. , Synthesis of block copolymers based on poly(2,3-epithiopropylmethacrylate) via RAFT polymerization and preliminary investigations on thin film formation.*European Polymer Journal* 46 ,336–344, (2010).
- [65] Nguyen M. N., Bressy C., Margailan A., Synthesis of novel random and block copolymers of tert-butyldimethylsilyl methacrylate and methyl methacrylate by RAFT polymerization. *Polymer* ,50 ,3086–3094, (2009).
- [66] Lambert B., Charreyre M.T., Chaix C., Pichot C., Poly(N-tert-butyl acrylamide-b-N-acryloylmorpholine) amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: *Polymer* ,48 ,437-447, (2007).
- [67] Moad G., Rizzardo E., Solomn D.H., *Polym.Bull.* , 6, 589,( 1982).
- [68] Moad G., Rizzardo E., Solomon D H., Selectivity of the reaction of free radicals with styrene. *Macromolecules*, 15(3), 909-914,(1982).
- [69] Fischer A., Brembilla A., Lochon P., Influence of initiator in controlled radical polymerization using nitroxide capping: the case of N,N-dimethylacrylamide. Synthesis of block copolymers of 4-vinylpyridine and N,N-dimethylacrylamide ,*European Polymer Journal* , 37 ,33-37, (2001).
- [70] Tatemoto H., *Int. Polym. Sci. Technol.*, 12, 85-91,(1985).
- [71] Tatemoto H., *Ed. Polymeric Materials Encyclopedia. Boca Raton: CRC Press;*. Vol. 5. , 3847-62,(1996).
- [72] M. Tatemoto, T. Nakagawa, Segmented polymers, , DE 2729671, (*Daikin Kogyo Co., Ltd., Japan*), (1978).
- [73] Tatemoto M., Suzuki T., Tomoda M., Furukawa Y., Ueta Y., Polymer containing fluorine, , DE 2815187, (*Daikin Kogyo Co., Ltd., Japan*),(1978).
- [74] David G., Boyer C., Tonnar J., Ameduri B., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B., Use of Iodocompounds in Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 106, 3936-62, (2006).
- [75] Barson C. A., Bevington J. C., Hunt B., *J. Polymer* , 37, 5699,(1996).
- [76] RAYEROUX D., polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP) : synthèse de copolymères amphiphiles, *thèse de doctorat, école nationale supérieure de chimie de montpellier (ENSCM)*, (2012).
- [77] Boyer C., Lacroix-Desmazes P., Robin J-J., Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*; 39; 4044-4053,(2006).

- [78] Lacroix-Desmazes, P. , Severac, R. , Otazaghine, B. , Boutevin B., *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 44,683-684,(2003).
- [79] Lacroix-Desmazes P., Severac R., Boutevin B., Bodard V., Kurowsky V., , FR2839724A1, (2003).
- [80] Lacroix-Desmazes P., Severac R., Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and *n*-Butyl Acrylate , *Macromolecules*, 38, 6299-6309, (2005).
- [81] Tonnar J., Lacroix-Desmazes P., *Soft Matter*, 4, 1255-1260,(2008).
- [82] Tonnar J., Lacroix-Desmazes P., *Angewandte Chemie*, , 47, 1294-1297,(2008).
- [83] Lacroix-Desmazes P., Tonnar J., in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, eds.M. Editors-in-Chief: Krzysztof;M. Martin, Elsevier, Amsterdam, 159-180,(2012).
- [84] Lacroix-Desmazes P. , Severac R. , Boutevin B., kurowski V., *solway société anonyme ;Belg.*) WO 2004094356, (2004).
- [85] Lacroix-Desmazes P. , Severac R. , Boutevin B., kurowski V., *solway SA ;Belg.*) WO 03097704, (2003).
- [86] Ford M. C. , Waters, W. A., *Journal of the Chemical Society, Abstracts*, 1851-1855, (1951).
- [87] Lacroix-Desmazes P. , Tonnar J. , Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) in Emulsion (pages 150–157), *Macromolecular Symposia*, 248, 150-157,( 2007).
- [88] Boutevin B., Otazaghine B. , Lacroix-Desmazes P., Dubreuil M., Bodart V., Fr Pat.2839725,(2003).
- [89] Patra B. N., Rayeroux D., Lacroix-Desmazes P. ,Synthesis of cationic amphiphilic diblock copolymers of poly(vinylbenzyl triethylammonium chloride) and polystyrene by reverse iodine transfer polymerization (RITP) , *Reactive & Functional Polymers*, 70, 408-413,(2010).
- [90] Rayeroux D., Lapinte V., Lacroix-Desmazes P., One-Pot Synthesis of Amphiphilic Diblock Copolymers of Poly(styrene) and Poly(2-methyl-2-oxazoline) by the Direct Combination of Reverse Iodine Transfer Polymerization(RITP) and Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Processes, *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, 50, 4589–4593,(2012).
- [91] Rayeroux D., Patra N. B., Lacroix-Desmazes P. ,Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) by reverse iodine transfer polymerization (RITP) in solution and emulsion, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 52, 715-716,(2011).
- [92] Clerc S., Tonnar J., Lacroix-Desmazes P., Controlled radical polymerization of 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate by reverse iodine transfer polymerization(RITP), *European Polymer Journal*, 49, 682–692,(2013).
- [93] Kuhn , *Kolloid Z.*; 76:258, (1936).
- [94] Flory P. *J principle of polymer chemistry. Corneli university press: Ithaca N.Y* (1953).
- [95] HEITZ C., *Thèse de Doctorat. France: Strasbourg; (1996).*
- [96] Choukchou-Braham E. *Thèse de Doctorat. Algérie: Tlemcen; (2007).*
- [97] Frish HL., Simha R., *The Viscosity of Colloïdal Suspension and Macromolecular Solutions, Academic Press. New York (1956).*
- [98] Edwards SF., *Proc Phys Soc London* , 265-88(1966).
- [99] Strauss, U.P. and E.G. Jackson, polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an *n*-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine , *J. Polym. Sci*, 5, 649-659, (1951).

- [100] Jackson, E.G. and U.P. Strauss, Polysoaps. II. Effect of added hydrocarbon on reduced viscosity of an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine, *J. Polym. Sci*, 5, 473-484, (1951).
- [101] Straus U.P. , and Gershfeld N.L., The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. I. Viscosity and Solubilization Studies on Copolymers of 4-Vinyl-N-ethylpyridinium Bromide and 4-Vinyl-N-n-dodecylpyridinium Bromide, *J. Phys. Chem.*, 58, 747-753, (1954).
- [102] Borisov O.V., Halperin A., Micelles of Polysoaps *Langmuir*, 11, 2911-2919, (1995).
- [103] Anton P., Koberle P., Laschewsky A., Recent Developments in the Field of Micellar Polymers, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 194(1), 1-27,(1993).
- [104] Strauss U.P. , Barbieri B.W., Estimation of the cooperative unit size in conformational transitions of hydrophobic polyacids, *Macromolecules*,15, 1347, (1982).
- [105] Barbieri B.W. , Strauss U.P., Effect of alkyl group size on the cooperativity in conformational transitions of hydrophobic polyacids, *Macromolecules*,. 18, 411-414, (1985).
- [106] Chu D.Y. , Thomas J.K., Photophysical characterization of polyelectrolytes in the form of polymerized micelles from an ionic surfactant with a terminal double bond , *Macromolecules*, 24, 2212-2216, (1991).
- [107] Anton P., Koberle P., Laschewsky A., Recent developments in the field of micellar polymers, *Makromol. Chem.*, 194, 1-27, (1993).
- [108] Morishima, Y., Tsuji, M., Kamachi, M., Hatada K., Photochromic isomerization of azobenzene moieties compartmentalized in hydrophobic microdomains in a microphase structure of amphiphilic polyelectrolytes ,*Macromolecules*, 25,4406-4410, (1992).
- [109] Morishima Y., *Trends in Polym. Sci.*, 2, 31, (1994).
- [110] Borisov O.V., Halperin A., Polysoaps: Extension and compression, *Macromolecules*, 30(15),4432-4444, (1997).
- [111] Dobrynin A.V., Rubinstein M., Hydrophobically modified polyelectrolytes in dilute salt-free solutions, *Macromolecules*, 33(21),8097-8105,(2000).
- [112] Monteux , *Langmuir c.*, *Web release* ,10 :1021(2003).
- [113] Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K., Interactions of surfactants with polymers and proteins, *CrC Press, Boca Ratoo* 1(1993).
- [114] Jones M N., *J Colloid Interface Sci*,23:36 (1967).
- [115] Richardson RM., Pelton R.,Cosgrove T., *J Zhang Macromolecules* ,33 :6269, (2000).
- [116] Nyström B., Kjoniksen A.L., Iversen C, Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity, *Adv. in colloids and Interface Sci.*, 79: 81-103,(1999).
- [117] Rager T.,Meyer,W., Wegner G.,Mathauer K.,Maechtle W.,Schrof W., procedure for production of aqueous polymer dispersions by radical aqueous emulsions polymerisation of unsaturated monomers, *De Patent* 19654168, (1998).
- [118] Hamley I. W. Block Copolymers in Solution ,San Francisco, (2005).
- [119]Holmberg, K. , Jönsson B. , Kronberg B. , Lindman B., Surfactants and Polymers in a queous solution, *2nd edition*, (2004).
- [120]Cameron N. S., Corbierre M. K., Eisenberg A. Can., *J. Chem.* , 77, 1311-1326, (1999).
- [121] Riess G., Micellization of block copolymers, *Prog Polym. Sci.* , 28, 1107-1170, (2003).
- [122] Förster S., Zisenis M., Wene E., Antonietti M., *J. Chem. Phys.* , 104, (1996).

- [123] Zheng Y., Won Y. Y., Bates F. S., Davis H. T., Scriven L. E., Talmon Y., Directly Resolved Core-Corona Structure of Block Copolymer Micelles by Cryo-Transmission Electron Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, 10331-10334, (1999).
- [124] Jain S., Bates F. S., Consequences of Nonergodicity in Aqueous Binary PEO-PB Micellar Dispersions, *Macromolecules*, 37, 1511-1523, (2004).
- [125] Lim Soo P., Eisenberg A., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 42, 923-938, (2004).
- [126] Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., Davis P., Dalton H. M., Amphiphilic Block Copolymers Based on Poly(2-acryloyloxyethyl phosphorylcholine) Prepared via RAFT Polymerisation as Biocompatible Nanocontainers, *Macromol. Biosci.*, 4, 445-453, (2004).
- [127] Kaya H., Willmer L., Allgaier J., Stellbrink J., Richter D., *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process.*, 74, 499-501, (2002).
- [128] Yang Z., Yuan J., Cheng S., Self-assembling of biocompatible BAB amphiphilic triblock copolymers PLL(Z)-PEG-PLL(Z) in aqueous medium *Eur. Polym. J.*, 41, 267-274, (2005).
- [129] Won Y. Y., Davis H. T., Bates F. S., Molecular Exchange in PEO-PB Micelles in Water, *Macromolecules*, 36, 953-955, (2003).
- [130] Förster S., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 101, (1997).
- [131] Bendejacq D., Ponsinet V., Joanicot M., Loo Y. L., Register R. A., Well-Ordered Microdomain Structures in Polydisperse Poly(styrene)-Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers from Controlled Radical Polymerization *Macromolecules*, 35, 6645-6649, (2002).
- [132] Rager T., Meyer W., Wegner G., Mathauer K., Maechtle W., Schrof W., procedure for production of aqueous polymer dispersions by radical aqueous emulsions polymerisation of unsaturated monomers, *De Patent* 19654168, (1998).
- [133] Majhi P. R., Moulik S. P., Energetics of Micellization: Reassessment by a High-Sensitivity Titration Microcalorimeter, *Langmuir*, 14 (15), pp 3986-3990, (1998).
- [134] Hamley I. W., *The Physics of Block Copolymers. Oxford University Press: Oxford*, (1998).
- [135] Hashidzume A., Noda T., Morishima Y. in McCormick, ed. C. (Ed.): Stimuli-responsive water soluble and amphiphilic polymers. *ed. A.S. Series*, 780, (2001).
- [136] Maining GS., *J Chemphys*, 51 -924, (1969).
- [137] Riess G., Micellization of block copolymers, *Prog Polym. Sci.*, 28, 1107-1170, (2003).
- [138] Rodriguez-Hernandez J., Chécot F., Gnanou Y., Lecommandoux S., Toward 'smart' nano-objects by self-assembly of block copolymers in solution, *Prog. Polym. Sci.*, 30, 691-724, (2005).

---

*Chapitre II :*

*Synthèse et caractérisation de polymères  
amphiphiles cationiques*

---

## II-1. Introduction :

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence, dans leur structure, de groupements hydrophiles et hydrophobes. En présence d'eau, ces derniers ont tendance à s'associer en domaines. Ces associations peuvent être intramoléculaires par repliement des macromolécules sur elles-mêmes créant des micro-domaines hydrophobes. Les polymères qui les génèrent constituent alors la catégorie de polysavons (polysoaps). Dans d'autres cas, les associations peuvent être intermoléculaires et donner selon la structure et la taille des macromolécules mises en jeu, des solutions visqueuses, des gels ou encore des micelles. L'objectif de cette étude est de synthétiser deux différents types de polymères amphiphiles polysavons et copolymères amphiphiles dibloc et étudier leurs comportements en solution.

## II-2. Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles :

Dans un travail antérieur, de nouveaux polymères amphiphiles cationiques ont été développés à partir de polyméthacrylamides comme le N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide (**DAPMA**) (groupement hydrophile) porteurs de groupements « alkyle » hydrophobe pendants C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> et C<sub>16</sub> [1,2] et synthétisés par polymérisation radicalaire classique. L'étude viscosimétrique et fluorimétrique de ces polymères, en milieu aqueux, a montré le type d'association intramoléculaire adopté par l'effet hydrophobe des chaînes alkyles qui ont tendance à se replier et former ainsi des agrégations en micro-domaines. La propriété d'auto-association intramoléculaire démontre leur comportement général correspond bien à celui des polysavons.

Ainsi, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux polymères amphiphiles cationiques (polyméthacrylamides) en peigne porteurs de groupements alkyle pendants C<sub>10</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>6</sub> [3,4] .

L'objectif de la synthèse est de préparer des polymères amphiphiles de type peigne dans le but d'étudier leurs propriétés physico-chimiques en solution et les comparer avec les polymères amphiphiles synthétisés précédemment. Pour cela, il est indispensable de suivre deux voies de synthèses différentes appliquées par Bezzaoucha et al. [1,2] :

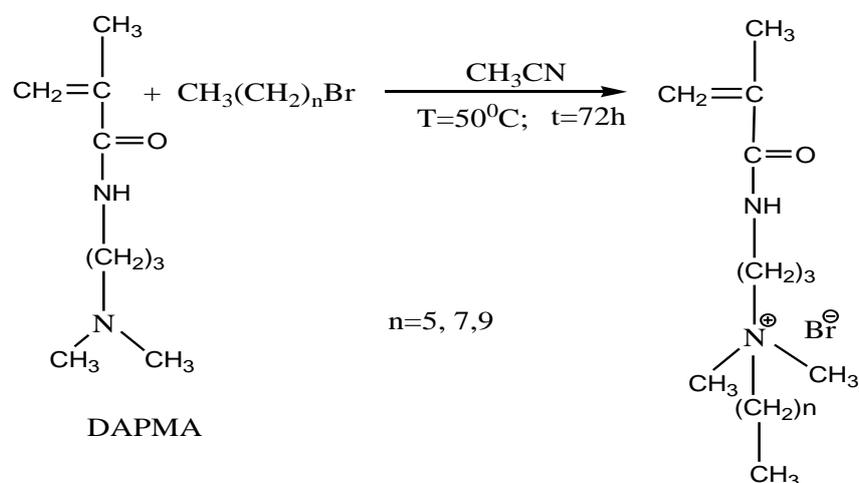
- La première voie consiste à polymériser de monomères quaternisés.
- La seconde voie consiste à préparer des polymères précurseurs suivis de leur quaternisation par les 1-bromoalkyles .

## 1. Synthèse de polymères amphiphiles cationiques en peigne :

La synthèse s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, le monomère précurseur est quaternisé par le 1-Bromoalcane en présence de l'acétonitrile comme solvant de la réaction dont la forte polarité favorise les substitutions nucléophiles et d'un antioxydant (Hydroquinone) pour éviter toute réaction de polymérisation. En opérant à 50°C pendant 72 h. Les monomères obtenus sont des liquides ioniques solubles dans l'eau ; leurs structures ont été caractérisées par IR (Figure II-4) et par RMN H<sup>1</sup> (Figure II-6 ; II-7).

Dans un second temps, les monomères amphiphiles ont été polymérisés par voie radicalaire en solution. La polymérisation est réalisée en présence de l'azobis-isobutyronitrile (AIBN) comme amorceur à température 60 °C. Les polymères sont purifiés par dissolution-précipitation dans le système (chloroforme - heptane). Il est à noter que les rendements de nos polymérisations sont bien quantitatifs (Tableau II-1). La structure de ces polymères a été caractérisée par IR (Figure II-5) et RMN H<sup>1</sup> (Figure II-8 ,9,11) et par RMN <sup>13</sup>C (Figure II-10).

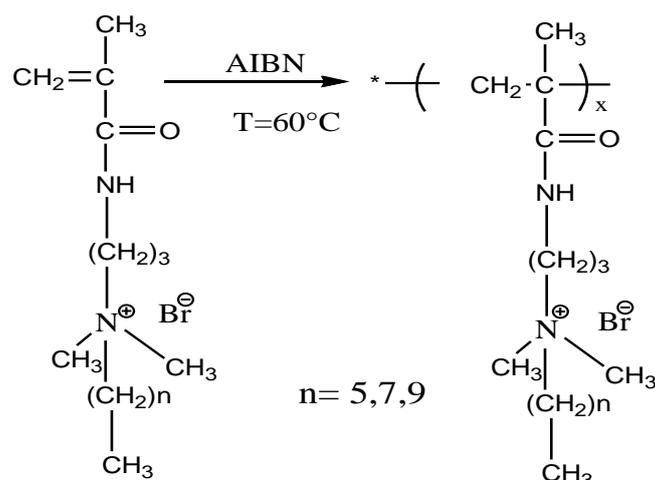
### 1) Première étape :



**DAPMA** : N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide

n=5 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>; n=7 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> ; n=9 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>

**Figure II-1.a** : Schéma de synthèse des monomères alkylés.

**2) Deuxième étape :****Figure II-1.b :** Schéma de synthèse des polymères amphiphiles en peigne.

Monomère : n=5 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>; n=7 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> ; n=9 : MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>

Polymère : n=5 : PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>; n=7 : PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> ; n=9 : PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>

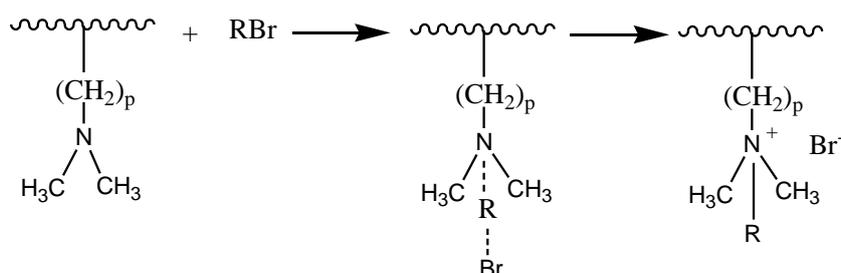
**Tableau II-1:** Taux de conversion des polymères

Monomère de départ	Solvant 10 %	Amorceur 1%	Température de polymérisation	Polymère obtenu	Purification Solvant/non solvant	Red %
MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub>	Toluène	AIBN	60°C	PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub>	CHCl <sub>3</sub> /heptane	86 [3]
MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub>				PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub>		86 [4]
MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub>				PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub>		78 [4]

**2. Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques en peigne :****a) Par modification chimique d'un pré-polymère :**

La réactivité d'un groupe fonctionnel pendant lié à la chaîne polymérique est affectée par de nombreux facteurs tels que les effets stériques , électrostatiques , les effets de polarité et de solvation ou les interactions.

La quaternisation d'une polyamine suit approximativement le même mécanisme d'une amine simple, elle suit une substitution nucléophile bimoléculaire (SN<sub>2</sub>) selon les schémas suivants:



Gramain et al. [5] ont étudié l'influence de la taille des agents alkylants sur la quaternisation du même polymère, ils ont constaté que la longueur de l'agent alkyl n'influe que très peu sur la réactivité et que les constantes de vitesse sont pratiquement identiques.

La quaternisation des polyamines par les halogénures d'alkyl s'effectue avec de bons rendements dans les solvants à constante diélectrique élevée (polaire) et de préférence aprotique, il doit également solubiliser le polymère neutre. Les solvants les plus couramment utilisés sont le diméthylformamide (DMF), le tétraméthylsulfone (TMS) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO), le sulfolane est le meilleur solvant utilisé pour la quaternisation, il permet d'éviter les réactions parasites obtenues avec les autres solvants.

Dizman et al. [6] ont mis en jeu des polymères de structures assez proches de celles de notre travail, ce sont des polyacrylamides portant des cycles pyridines quaternisés par des bromures d'alkyl (C12, C14, C16) en opérant dans un mélange très polaire acetonitrile-méthanol à 60°C, le degré de quaternisation dépasse 90%.

En utilisant la même méthode ; nous avons préparé des polymères amphiphiles avec des taux de quaternisation différents. Cette méthode comporte deux étapes:

- La première consiste à synthétiser des pré-polymères par une polymérisation radicalaire en solution du monomère précurseur.

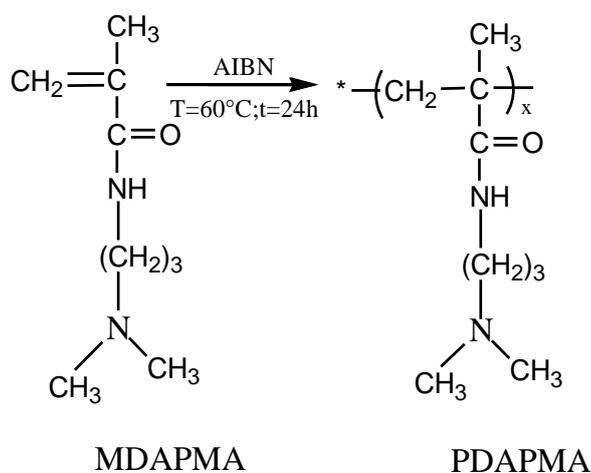
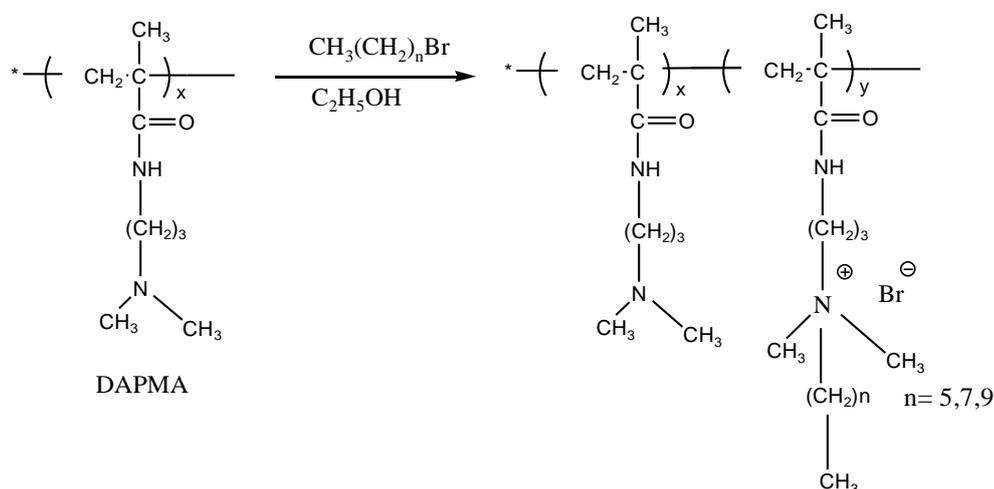


Figure II-2.a : Schéma de synthèse des prépolymères.

Ces prépolymères sont solubles dans beaucoup de solvants, notamment les aromatiques, les solvants chlorés et les alcools.

- Dans la deuxième étape, on obtient les polymères amphiphiles finaux par la quaternisation de la fonction amine tertiaire de polymères précurseurs par le 1-bromoalcane de taille appropriée.



**Figure II-2.b:** Schéma de modification des polymères.

n=5 : P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA), n=7 : P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DAPMA), n=9 : P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DAPMA).

La modification des prépolymères PDAPMA a été réalisée avec succès en utilisant un excès de dérivé bromé et en opérant dans l'éthanol absolu comme solvant de quaternisation pendant 72h. Les polymères obtenus sont purifiés par dissolution-précipitation dans le système (CH<sub>3</sub>Cl/Ether diéthylique). Les polymères obtenus présentent de bons rendements.

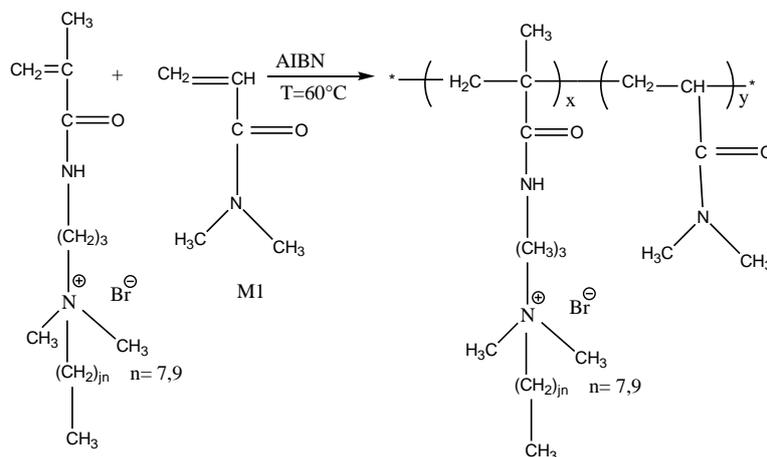
**Tableau II-2 :** Taux de conversion des polymères modifiés

Polymères Obtenus	Prépolymères utilisés	1.bromo-Alcane	Red %
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -co-DAPMA)	PDAPMA	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	83
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> -co-DAPMA)		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	90
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub> -co-DAPMA)	PDAPMA	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	%
	25	75	83
	50	50	76
	75	25	78

Cette méthode conduit à des polymères amphiphiles partiellement quaternisés.

**b) Par copolymérisation du monomère amphiphile MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>n</sub> avec N,N diméthylacrylamide:**

Cette méthode consiste à copolymériser en solution dans le toluène par voie radicalaire les monomères quaternisés MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> et MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub> avec le N,N-diméthylacrylamide (DMAA) conduisant à des copolymères statistiques dans les mêmes conditions opératoires précédentes **Tableau II-3** :



**Figure II-3:** Schéma de synthèse des copolymères amphiphiles

Lorsque :

n=7 : P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co- DMAA)

n=9 : P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co- DMAA)

**Tableau II-3 :** Mode de synthèse des copolymères amphiphiles cationiques en peigne

Monomère <sup>a)</sup> / %	Comonomère <sup>a)</sup> / %	amorceur 1%	purification Solvant/non solvant	Rendement %
MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> 50	DMAA 50	AIBN	CHCl <sub>3</sub> /heptane	69
MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> 40	DMAA 60			73
MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> 50	DMAA 50			78
MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> 40	DMAA 60			64

<sup>a)</sup> Pourcentage molaire

### II-3. Caractérisation spectroscopique des monomères et polymères synthétisés :

Les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses telles que la spectroscopie d'absorption AFIR, la résonance magnétique nucléaire RMN et la microanalyse élémentaire des rayons X (EDX) (Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

#### *1- spectroscopie IR :*

Les spectres Infrarouge du monomère MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> et du polymère PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> sont représentés sur les Figures (II-4, II-5). Les autres spectres des monomères et polymères sont représentés dans l'annexe. Tous les spectres ont été réalisés sur un spectromètre SCHIMADZU IRTF 8300.

Les fréquences des différentes bandes d'absorption caractéristiques apparaissent directement sur les spectres.

Nous avons relevés d'une façon générale les fréquences des fonctions caractéristiques communes pour tous nos composés dans le Tableau (II-4) ci-dessous.

**Tableau II-4:** Les fréquences des fonctions caractéristiques communes

Groupement ( $\delta$ )	Fréquences (Cm <sup>-1</sup> )
N-H	3200-3500
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CH <sub>3</sub>	2925 et 2854
CH <sub>3</sub> ; CH <sub>2</sub>	1350 et 1430
-CO-NH	1647

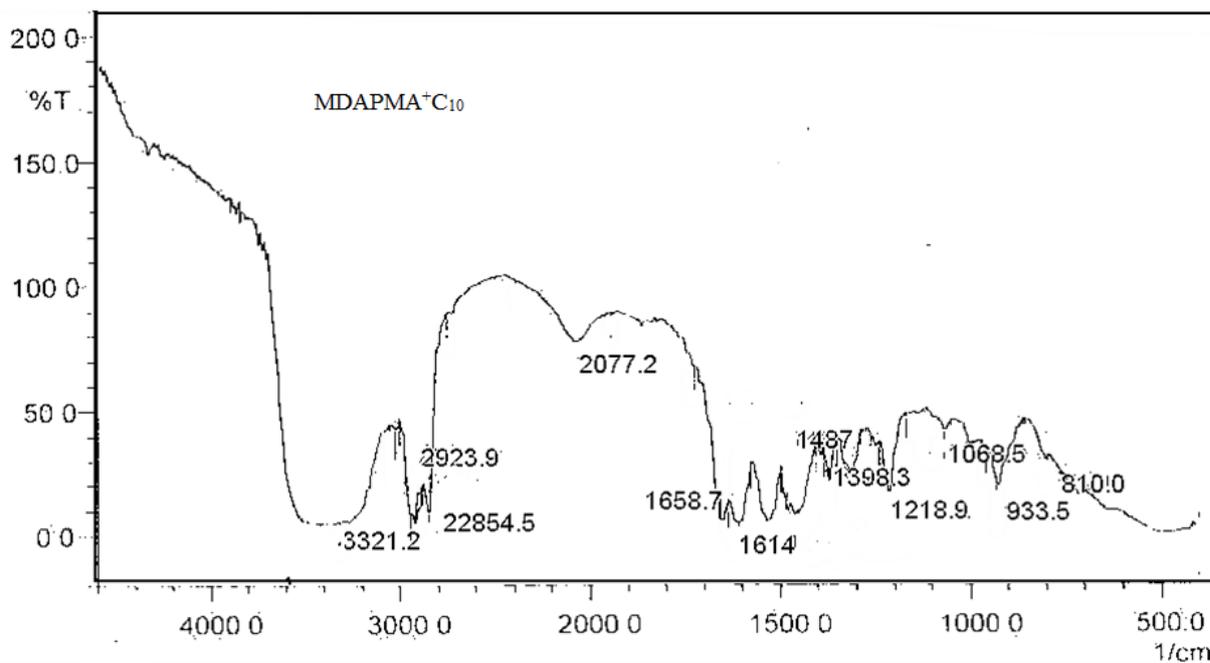


Figure II-4: Spectre IR du monomère MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>

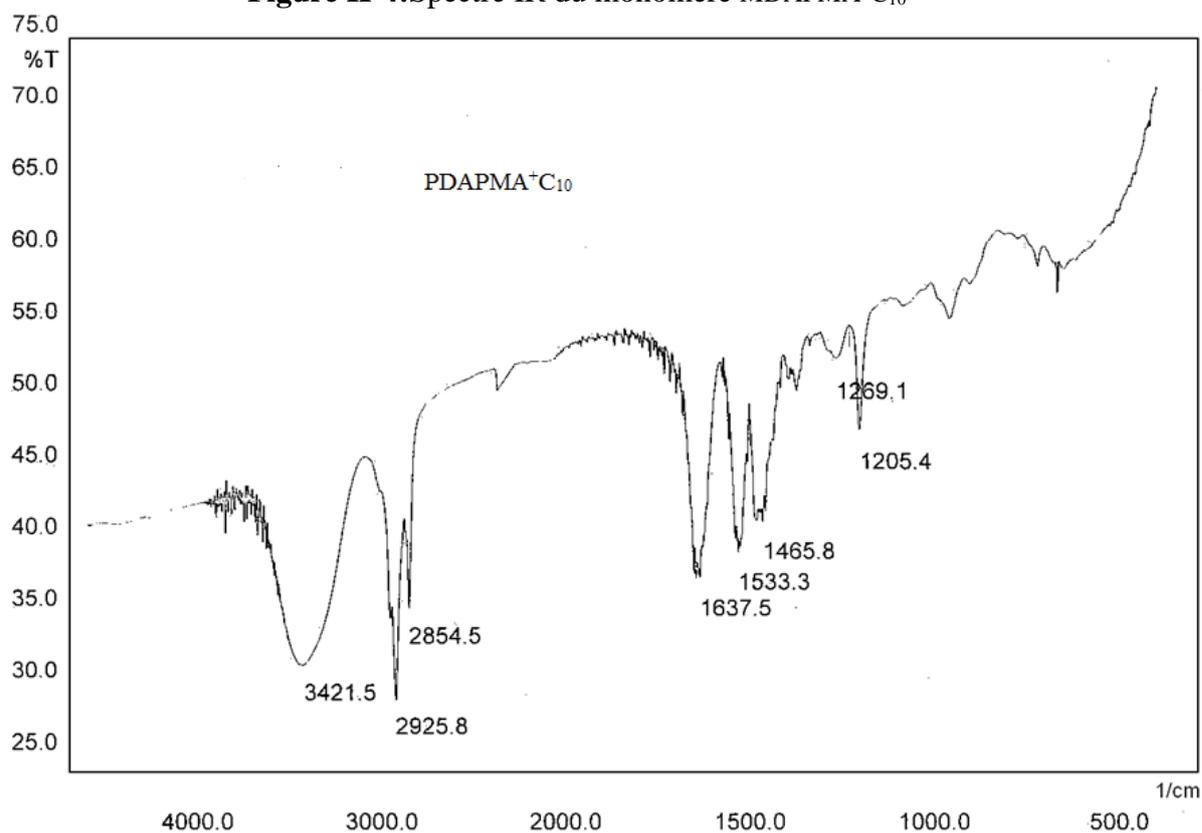


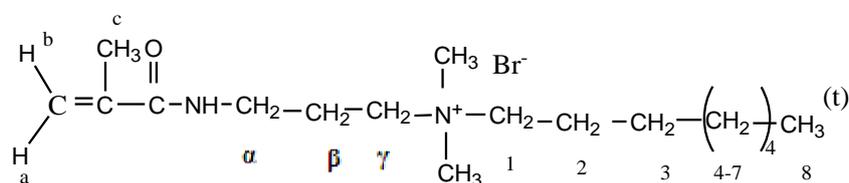
Figure II-5 : Spectre IR du polymère PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>

## 2- Spectroscopie RMN :

### a)- Caractérisation des monomères amphiphiles par RMN $^1\text{H}$ :

Les monomères quaternisés ont été caractérisés par un spectromètre RMN  $^1\text{H}$  Bruker « avance » (300 MHz) et (500 MHz), le traitement des spectres obtenus est effectué par le logiciel WIN NMR 6.1 de Bruker. Ces monomères sont des composés huileux souvent hygroscopiques qu'il faudra sécher sous vide à température modérée et les conserver à froid (au congélateur) en flacon étanche.

Les spectres des deux monomères  $\text{MDAPMA}^+\text{C}_8$  et  $\text{MDAPMA}^+\text{C}_{10}$  ont beaucoup de points communs, il ne diffèrent que par les taux d'intégration (Figure II-6,7) et les valeurs sont résumées dans le Tableau (II-5).



PDAPMA $^+\text{C}_{10}$

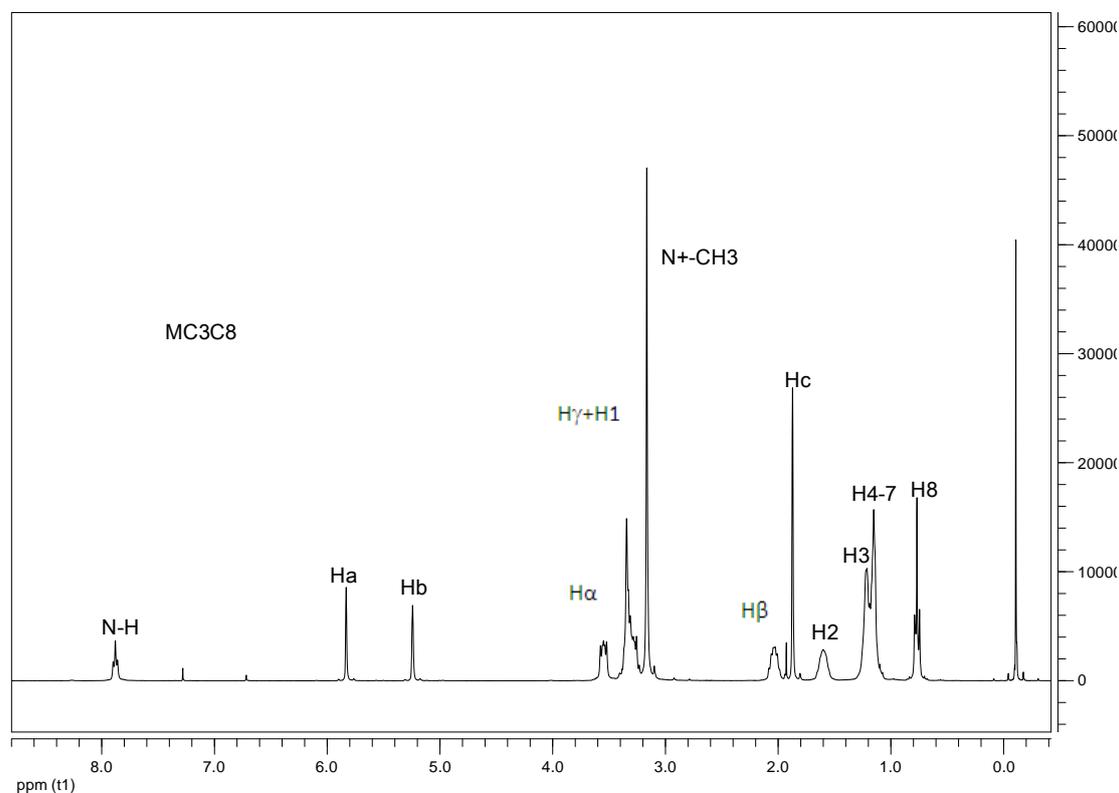


Figure II-6: Spectre RMN  $^1\text{H}$  du monomère  $\text{MDAPMA}^+\text{C}_8$

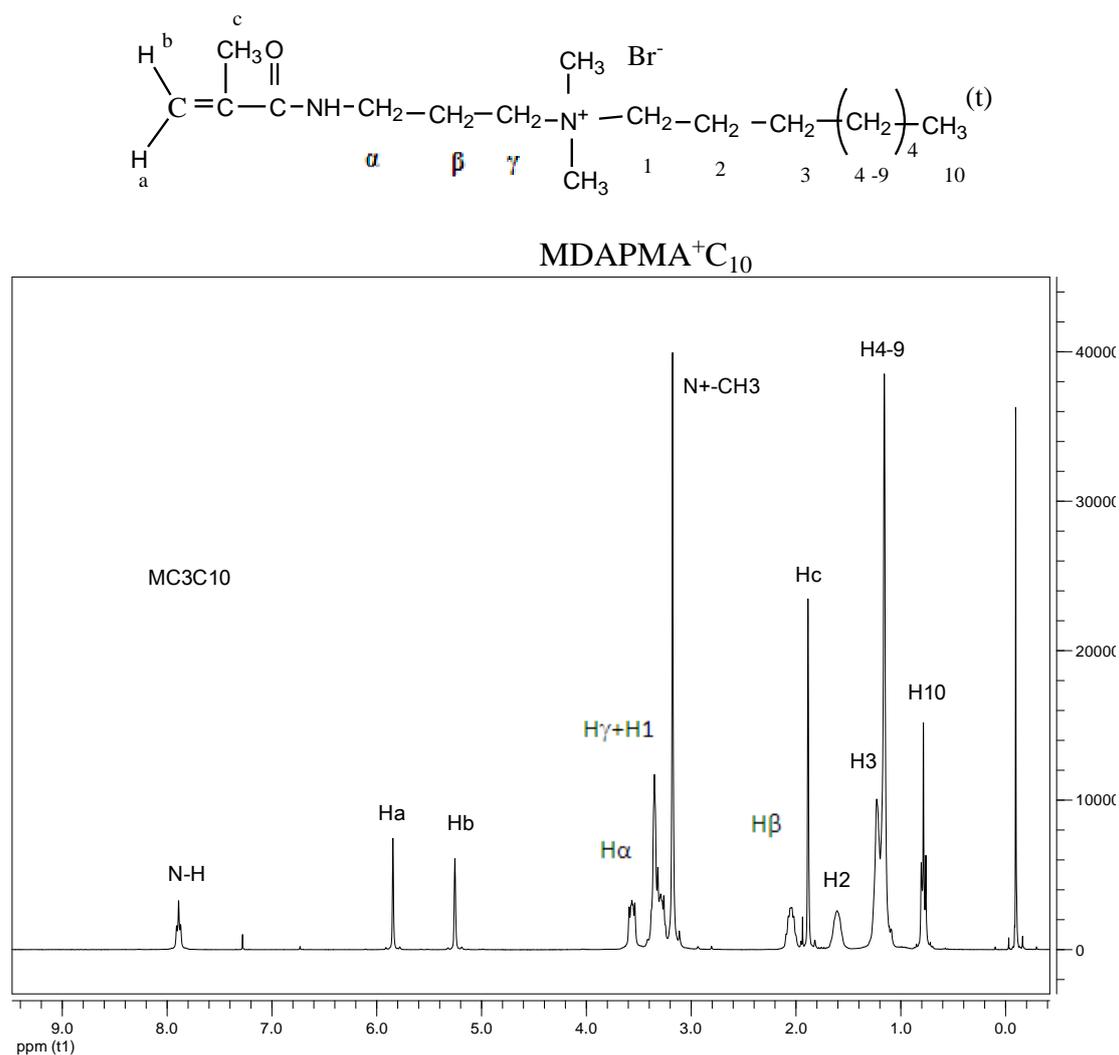
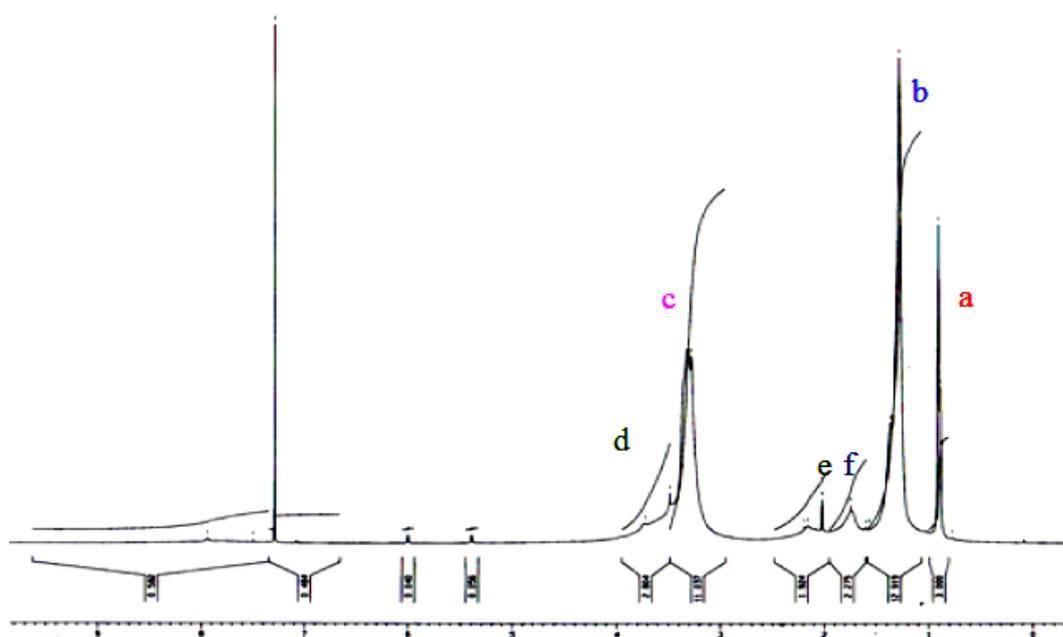
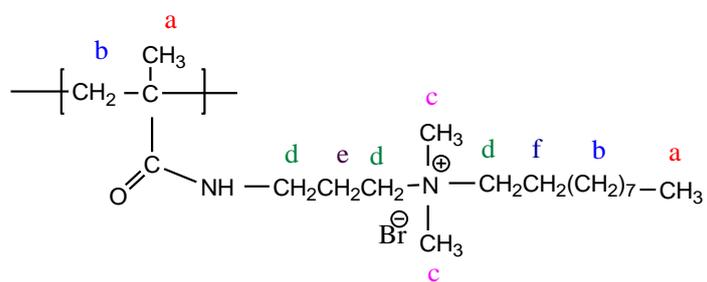
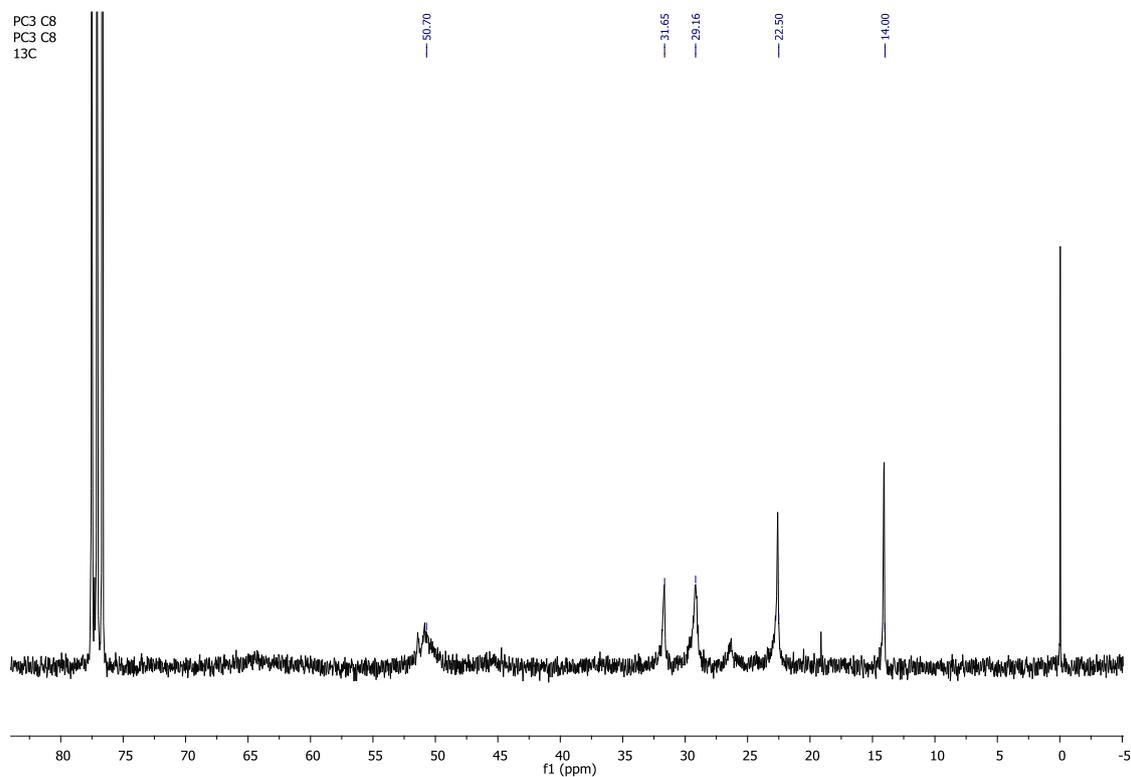
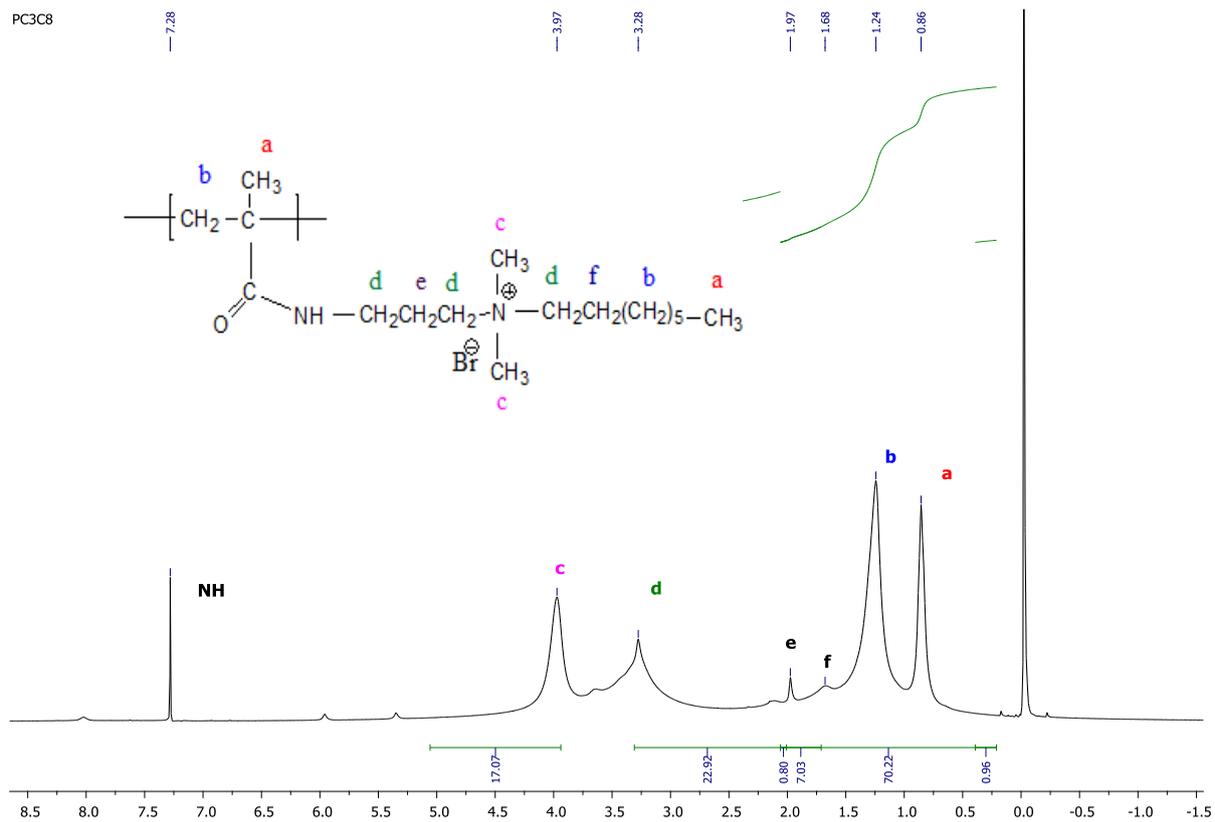


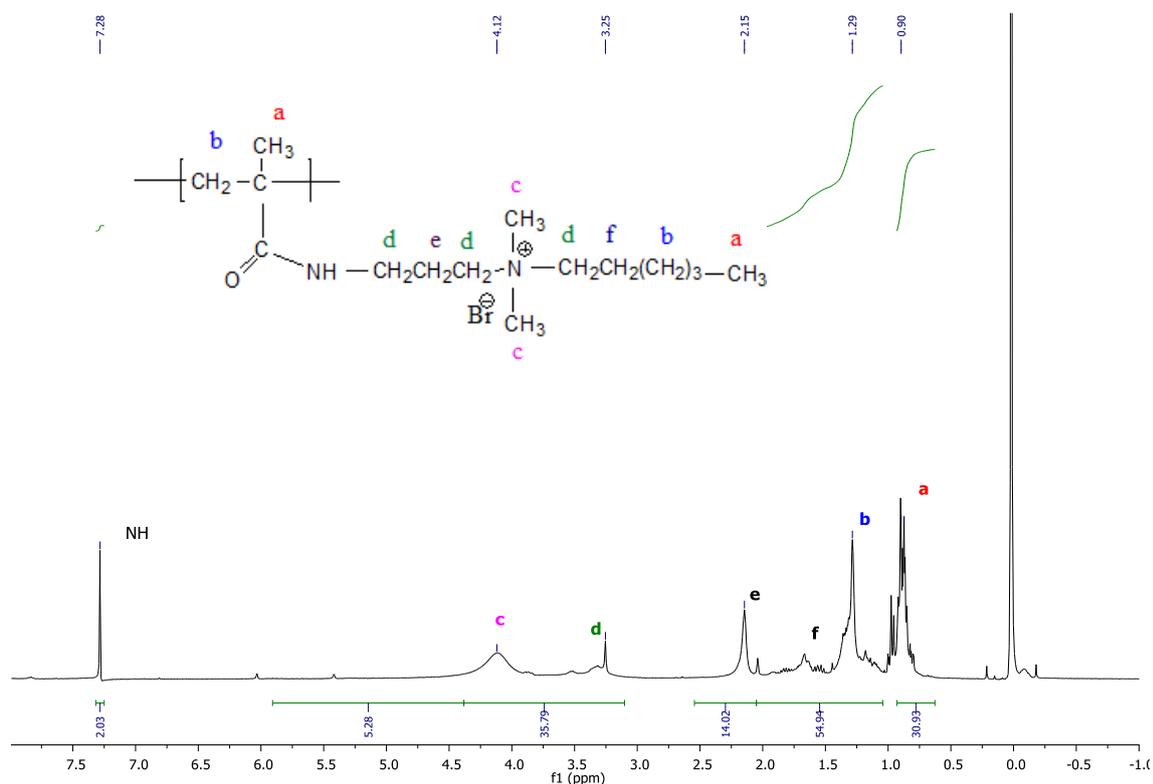
Figure II-7: Spectre RMN 1H du monomère MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>.

Tableau II-5 : Attribution des signaux RMN <sup>1</sup>H du monomères MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> et MDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>

Attribution	N-H	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>(4 ; n)</sub>	H <sub>(n+1) t</sub>
δ(ppm) MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub>	7,99	5,93	5,34	1,97	3,65	2,14	3,44	3,26	1,70	1,32	1,25	0,88
δ(ppm) MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub>	7,99	5,93	5,34	1,97	3,65	2,16	3,44	3,26	1,69	1,31	1,24	0,87

b) - Caractérisation des polymères amphiphiles par RMN  $^1\text{H}$  :Figure II-8: Spectre RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) du PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>.

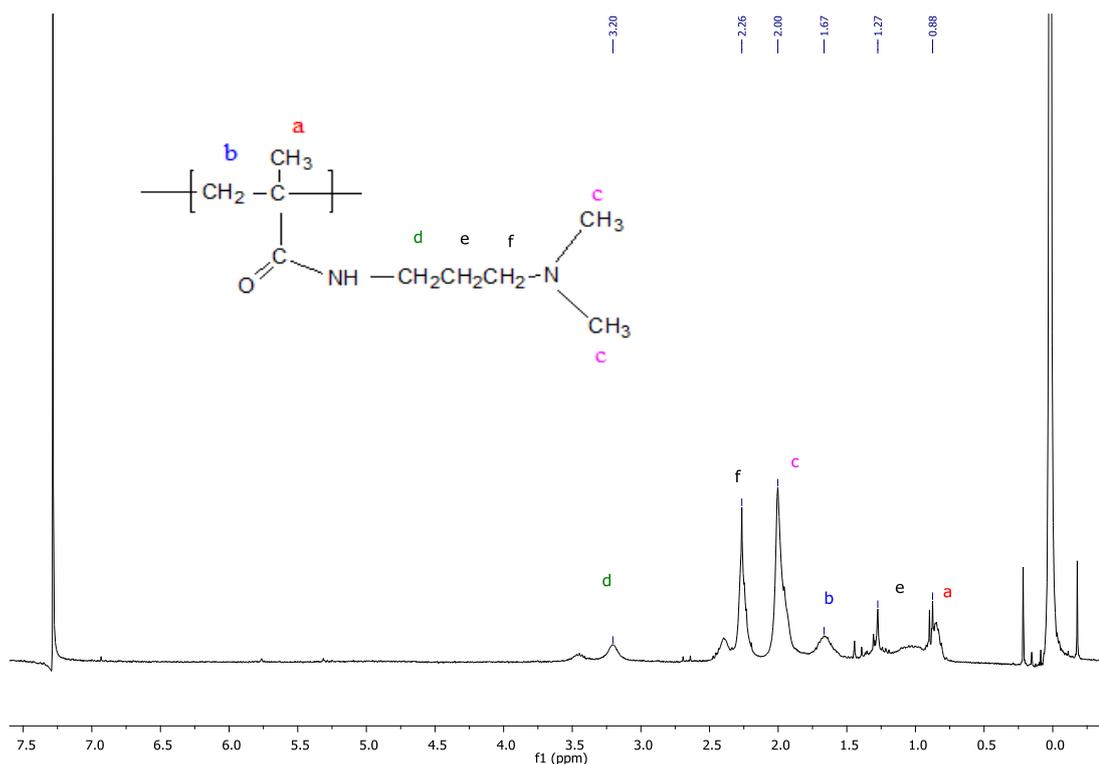




**Figure II-11:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du PDAPMA $^+\text{C}_6$

**Tableau II-6:** Attribution des signaux RMN  $^1\text{H}$  des polymères amphiphiles synthétisés

Protons caractéristique	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)
	PDAPMA $^+\text{C}_{10}$	PDAPMA $^+\text{C}_8$	PDAPMA $^+\text{C}_6$
a	0,95	0,85	0,90
b	1,30	1,24	1,29
c	3,50	3,97	4,12
d	3,33	3,28	3,25
e	2,00	2,00	2,15
f	1,80	1,97	1,67

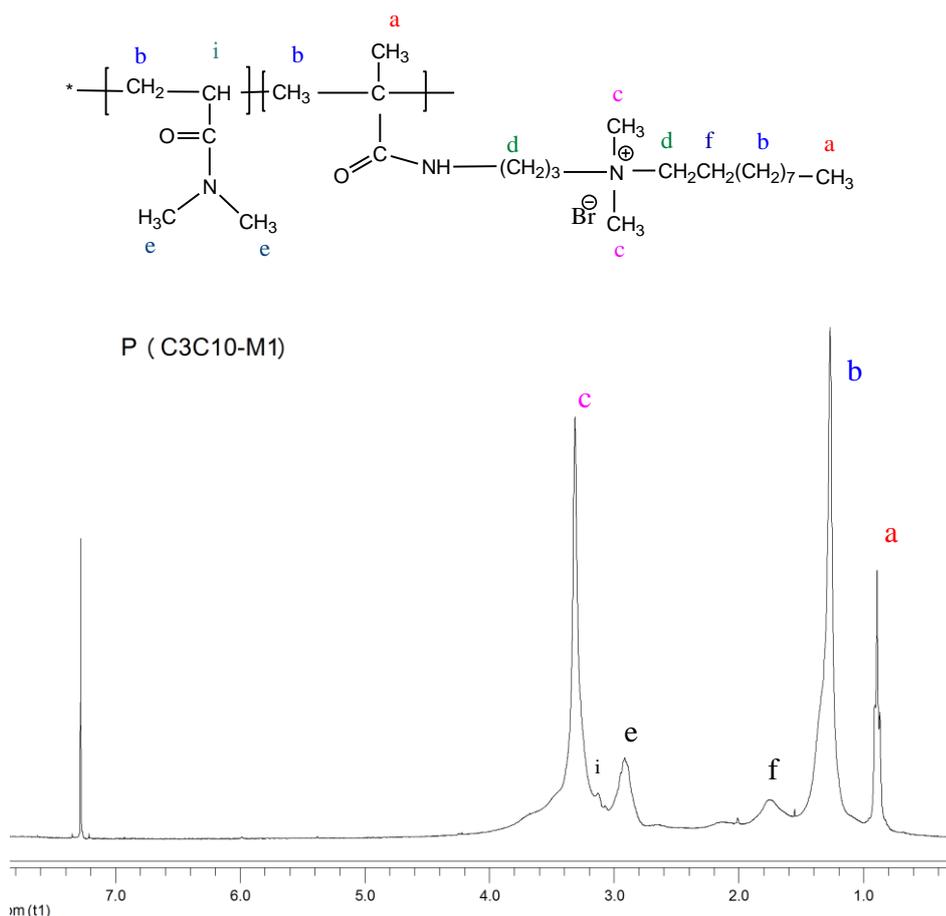


**Figure II-12:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère **PDAPMA**.

Le spectre **PDAPMA** a été réalisé dans  $\text{CDCl}_3$  ; il présente :

- Un pic entre 3,0 et 3,25 :  $-\text{N}(\text{CH}_2)_3$  propyle
- Un pic intense 2,3-2,4 :  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  les groupes méthyles.
- Un pic large 1,6-1,8 :  $-\text{CH}_2-$  de la chaîne principale.
- Un pic large 0,9-1,2 :  $-\text{CH}_3$  la chaîne principale.

Le spectre RMN $^1\text{H}$  du copolymère obtenu par action du monomère quaternisé **PDAPMA** $^+\text{C}_{10}$  avec le N, N-diméthylacrylamide (**DMAA**) ressemble aux homopolymères avec en plus des pics relatifs au **DMAA**. Les attributions des déplacements chimiques des protons correspondants sont présentées directement sur les spectres suivants :



**Figure II-13 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère P(DAPMA $^+\text{C}_{10}$ -co-DAPMA)

Les spectres du copolymère ressemblent à celui de l'homopolymère correspondant avec en plus des signaux relatifs aux méthyles ( $\text{CH}_3$ ) du comonomère Amide ( $\delta_e = 2,9\text{ppm}$ ).

#### II-4. Propriétés macromoléculaires :

##### *a- La solubilité :*

Les polymères amphiphiles cationiques sont solubles dans beaucoup de solvants organiques comme le chloroforme, le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile, dichlorométhane. Ces polymères sont insolubles dans : le Tetrahydrofurane, l'Ether diéthylique, l'Heptane, l'Acétone, le Dioxane, le Benzène et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dans l'eau, les polymères ne sont pas solubles mais nous remarquons qu'ils gonflent notamment quand on les laisse plusieurs jours dans l'eau. On note que les polymères amphiphiles quaternisés par le 1-bromohexane **PDAPMA $^+\text{C}_6$**  et **P(DAPMA $^+\text{C}_6$ -co-DAPMA)** sont hydrosolubles.

***b- Détermination de la masse moléculaire par viscosimétrie:***

L'étude viscosimétrique a été réalisée dans le chloroforme à (30°C±1), le mode opératoire détaillé est décrit dans l'annexe. En solution dans le chloroforme, tous les polymères ont un comportement viscosimétrique régulier dans un domaine de concentration allant de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-2</sup> g/mL.

Celui-ci est réalisée à partir des valeurs de  $\eta$  et  $M$  d'une série d'échantillons de masse molaire variable connue.

Les indices limites de la viscosité mesurée ont permis d'estimer les masses molaires moyennes de tous les polymères, en utilisant la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a \quad \text{Équation (II-1)}$$

Avec  $K = 1,08 \cdot 10^{-5}$  et  $a = 0,79$  à  $T = 30^\circ\text{C}$  [7].

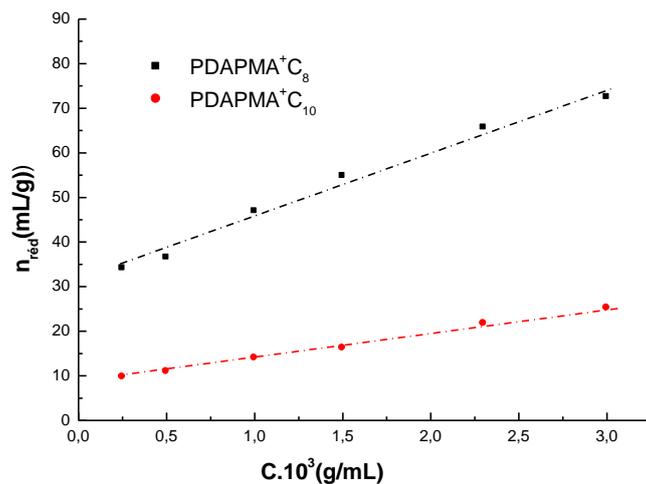
**K** et **a** sont des constantes spécifiques au couple polymère /solvant.

Donc l'équation (II-1) s'écrit:

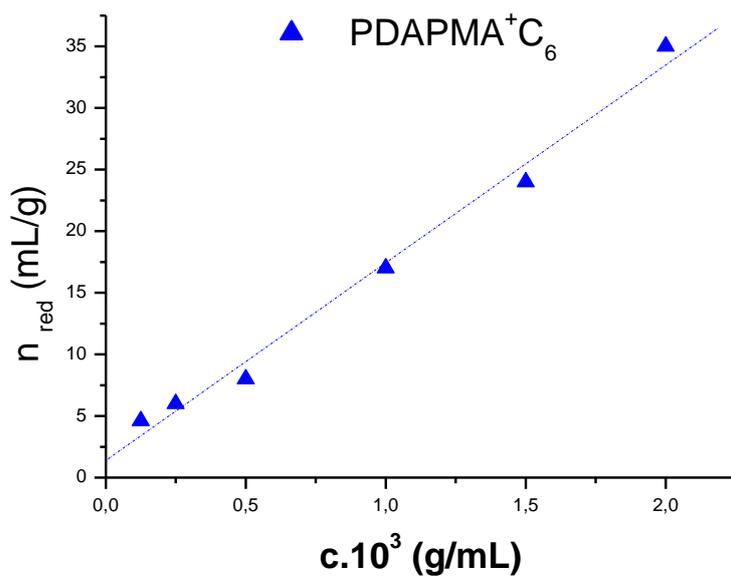
$$[\eta] \text{ (dL/g)} = 1,08 \times 10^{-5} M_v^{0,79} \quad \text{Équation (II-2)}$$

Nous avons alors déterminé expérimentalement les viscosités réduites de tous nos polymères et copolymères en fonction de leurs concentrations dans le chloroforme  $\eta_{\text{red}} = \text{fct}(C)$  (Figures II-14 à II-19). Les viscosités intrinsèques de tous les polymères ont été déterminées par extrapolation à concentration nulle des fonctions linéaires, puis calculer leurs masses molaires selon la relation de Mark-Houwink (Tableau II-7).

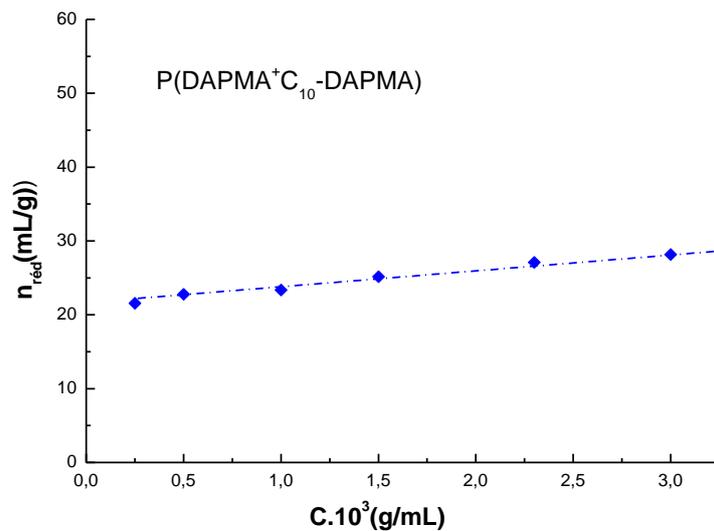
La masse molaire viscosimétrique à partir de cette relation correspond approximativement à la valeur en masse  $M_v = M_w$  [8]



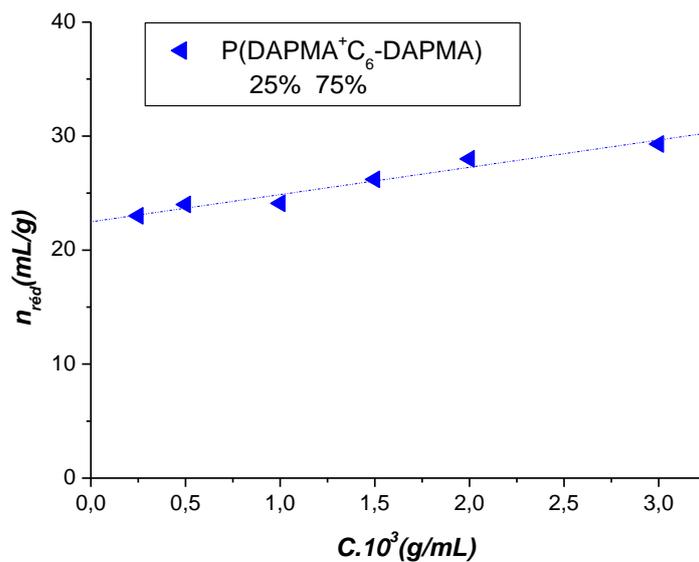
**Figure II- 14:** Evolution de la viscosité réduite des polymères amphiphiles PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> et PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub> en fonction de leurs concentrations.



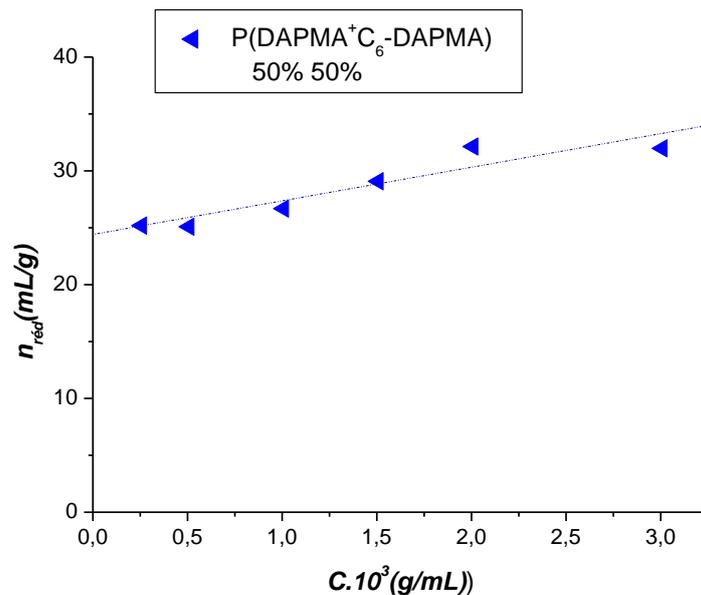
**Figure II-15 :** Variation de la viscosité réduite du PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub> dans le chloroforme



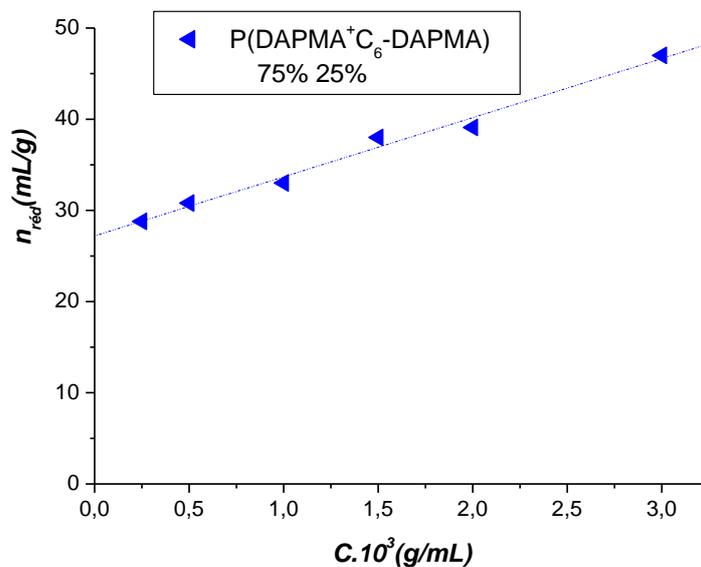
**Figure II-16 :** Evolution de la viscosité réduite du polymère amphiphile modifié P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DAPMA) en fonction de la concentration



**Figure II-17 :** Evolution de la viscosité réduite du polymère amphiphile modifié P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA) en fonction de la concentration



**Figure II-18** : Evolution de la viscosité réduite de polymère amphiphile modifié P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA) en fonction de la concentration



**Figure II-19** : Evolution de la viscosité réduite de polymère amphiphile modifié P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA) en fonction de la concentration

Le tableau suivant rassemble les viscosités intrinsèques et les masses molaires moyennes de nos polymères synthétisés.

**Tableau II-7** : Les masses molaires moyennes de polymères synthétisés

Polymères	$[\eta]$ (mL/g) <sup>(a)</sup>	$M_w$ . Daltons <sup>(b)</sup>
PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub>	10,39	8,61 10 <sup>4</sup>
PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub>	31,15	4,41 10 <sup>5</sup>
PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub>	8,18	8,12 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) 25% /75%	22,479	29,26 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) 50% / 50%	24,415	32,48 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) 75% /25%	27,202	37,24 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8-co</sub> -DAPMA)	21,45	27,5 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DAPMA)	21,26	27,2 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8-co</sub> - DMAA) (50/50)	64,602 <sup>(c)</sup>	11,1 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8-co</sub> - DMAA) (40/60)	78,462 <sup>(c)</sup>	14,2 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> - DMAA) (40/60)	37,862 <sup>(c)</sup>	56,5 10 <sup>4</sup>
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> - DMAA) (50/50)	29,884 <sup>(c)</sup>	41,8 10 <sup>4</sup>

<sup>a)</sup>  $[\eta]$  : la viscosité intrinsèque du polymère final mesurée dans le chloroforme à 30 °C.

<sup>b)</sup>  $M_w$  est calculée à partir de la relation de Mark-Houwink :

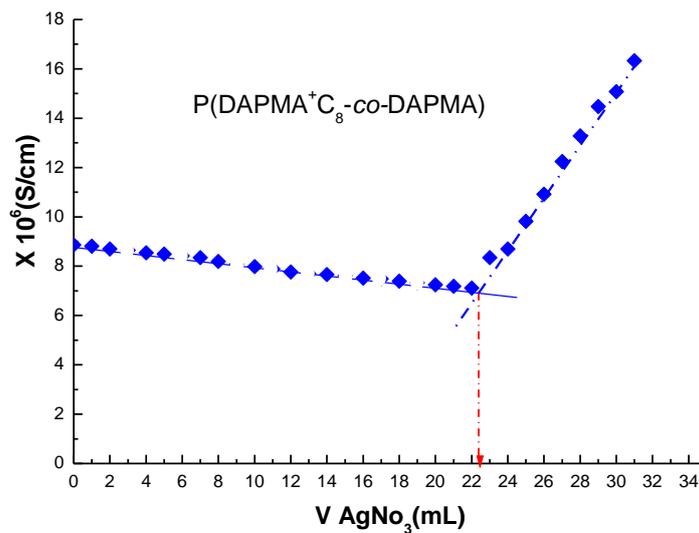
$$\text{Log} [\eta \text{ dLg}^{-1}] = - 4,966 + 0,79 \log M_w \text{ [7]}.$$

<sup>c)</sup> Détermine à partir du graphique  $n_{\text{réel}} = f(c)$  des copolymères P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8-co</sub>- DMAA) et P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10-co</sub>- DMAA) à différents pourcentages (voir annexe).

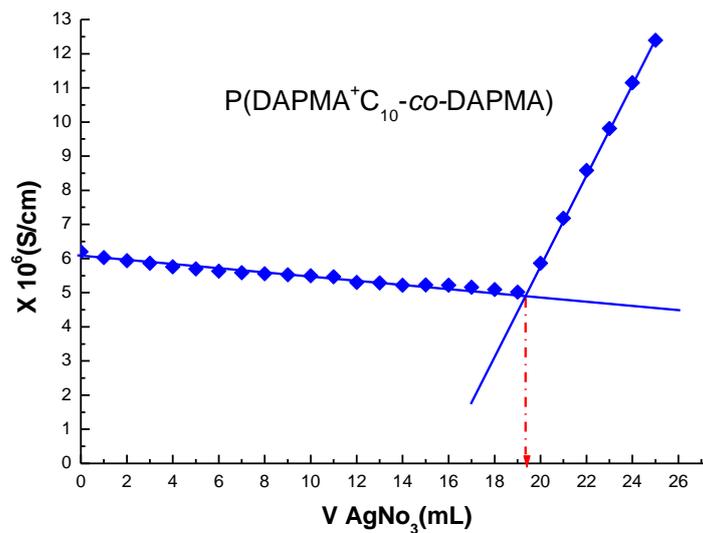
### **c. Détermination du taux de quaternisation (ou $\alpha$ ) par conductimétrie:**

Le taux de quaternisation des différents échantillons de polymères préparés a été estimé par conductimétrie. Il est possible de doser les polymères et les copolymères cationiques partiellement quaternisés par une solution titrée de nitrate d'argent et de réaliser un suivi par conductimétrie. En effet, les ions Ag<sup>+</sup> en solution précipitent le Brome se trouvant au niveau

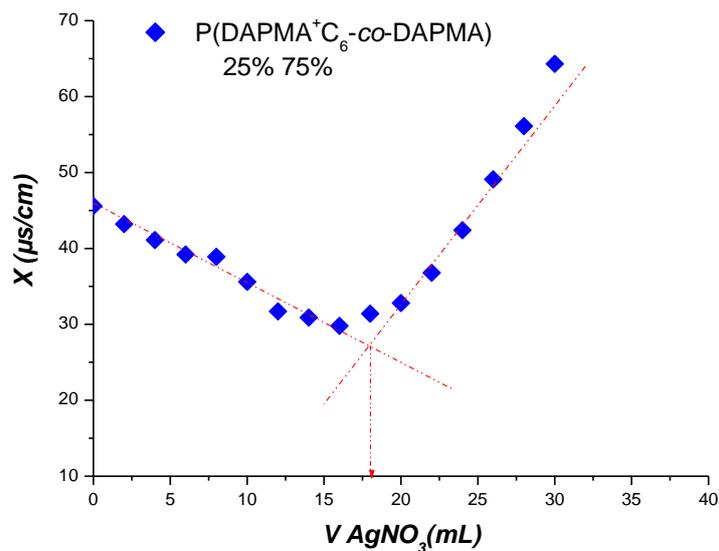




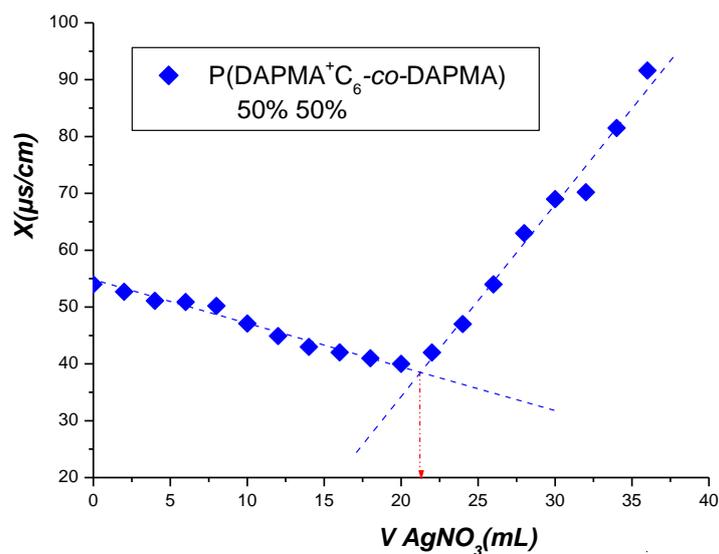
**Figure II-20 :** Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère  $P(DAPMA^+C_8-co-DAPMA)$  par le nitrate d'argent



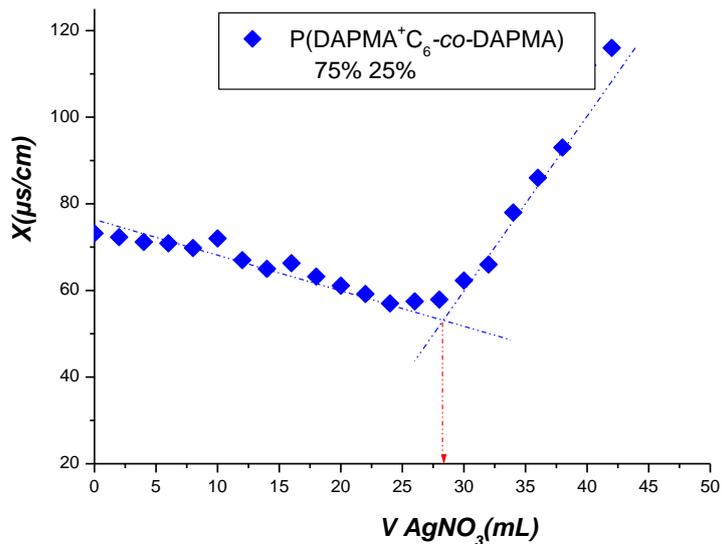
**Figure II-21 :** Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère  $P(DAPMA^+C_{10}-co-DAPMA)$  par le nitrate d'argent.



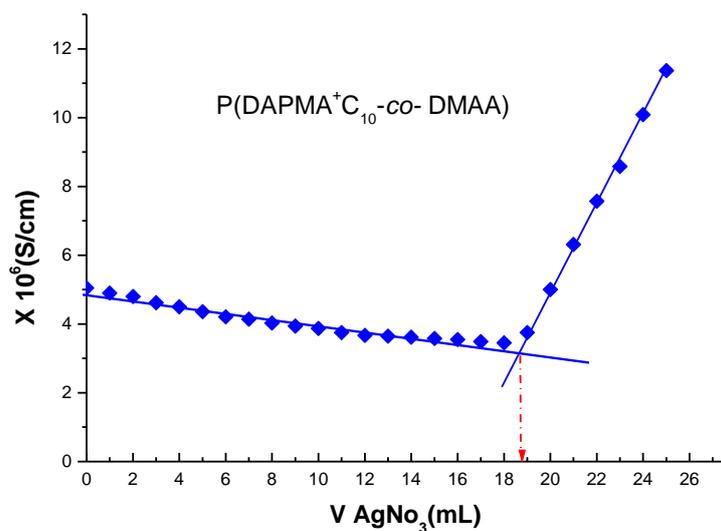
**Figure II-22 :** Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA) (25% /75%) par le nitrate d'argent



**Figure II -23 :** Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA) (25% /75%) par le nitrate d'argent



**Figure II-24 :** Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère  $\text{P(DAPMA}^+\text{C}_6\text{-co-DAPMA)}$  (75% 25%) par le nitrate d'argent



**Figure II-25:** Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère  $\text{P(DAPMA}^+\text{C}_{10}\text{-co-DMAA)}$  (40%/60%) par le nitrate d'argent

Les résultats de calculs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  pour les copolymères sont rassemblés dans le Tableau II-8.

**Tableau II-8:** Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  des polymères déterminés par conductimétrie

Polymères	$V_e^a$ (ml)	%Br <sup>-</sup>	$\alpha$	$\beta$
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8-co</sub> -DAPMA)	22,38	17,88	0,68	0,32
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DAPMA)	19,34	15,45	0,55	0,45
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) (25% / 75%)	17,80	14,22	0,42	0,57
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) (50%/ 50%)	21,22	16,95	0,55	0,45
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) (75% /25%)	29,62	23,66	0,87	0,13
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8-co</sub> - DMAA) (50%/50%)	27,00	21,57 <sup>(b)</sup>	0,93	0,07
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8-co</sub> - DMAA) (40%/60%)	25,55	20,41 <sup>(b)</sup>	0,76	0,24
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> - DMAA) (40%/60%)	18,74	14,97	0,40	0,60

(a) Volume équivalent ( $V_e$ ) déterminé à partir des Figures (II-20-25) (détails des calculs du  $\alpha$  et  $\beta$  se trouvent dans l'Annexe).

(b) Les  $V_e$  déterminés à partir des Courbes de dosage des ions Bromures dans le polymère par le nitrate d'argent sont présentés dans l'annexe.

## II-6. Détermination du taux de quaternisation (ou $\alpha$ ) par la microanalyse:

La microanalyse se caractérise essentiellement par le faible ordre de grandeur des volumes de solutions (inférieurs à 1 mL), des masses de substances (inférieures à 10 mg) ou des surfaces de matériaux (inférieurs à 1 cm<sup>2</sup>). Elle se base sur la proportion des principaux constituants de la matière organique : carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre.... Nous avons eu la possibilité de faire l'analyse élémentaire d'un seul échantillon de copolymère, celui du P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10-co</sub>-DMAA) (50 /50) à l'université de Rennes et ce afin de vérifier la validité des résultats obtenus par la méthode de dosage par conductimétrie.

Les pourcentages des atomes C, H, N et les résultats des calculs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont représentés dans le Tableau suivant :

**Tableau II-9 :** Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  des polymères trouvés par la microanalyse

Polymères	%C	%H	% N	$\alpha$	$\beta$
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DMAA) (50/50)	53,7	9,0	7,46	0,84 <sup>1)</sup>	0,15 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> calculer à partir de % N

#### d) Caractérisation du P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10-co</sub>-DAPMA) par analyse élémentaire EDX :

Le spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) (MEB-EDX Quanta 250) a été utilisé pour la détermination qualitative de la composition en éléments chimiques. Les analyses (EDX) ont été réalisées au (CRAPC-Bousmail).

Nous avons utilisé cette technique pour caractériser le polymère quaternisé P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10-co</sub>-DAPMA) qui est déjà traité par l'analyse conductométrique . Le tableau II-10 regroupe les différents pourcentages massiques et atomiques trouvés par l'EDX.

**Tableau II-10 :** Les moyennes des pourcentages massique et atomique des différents éléments trouvés dans P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10-co</sub>-DAPMA).

Elément	% massique <sup>(a)</sup>	% Atomique <sup>(a)</sup>
C	72,12	84,54
N	9,19	10,85
O	7,49	5,145
Br	14,23	2,52

<sup>(a)</sup> La moyenne de différentes mesures (voir annexe)

**Tableau II-11:** Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  des polymères déterminés par analyse élémentaire EDX

Polymères	%Br	$\alpha$	$\beta$
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DAPMA)	14,23	0,51	0,49

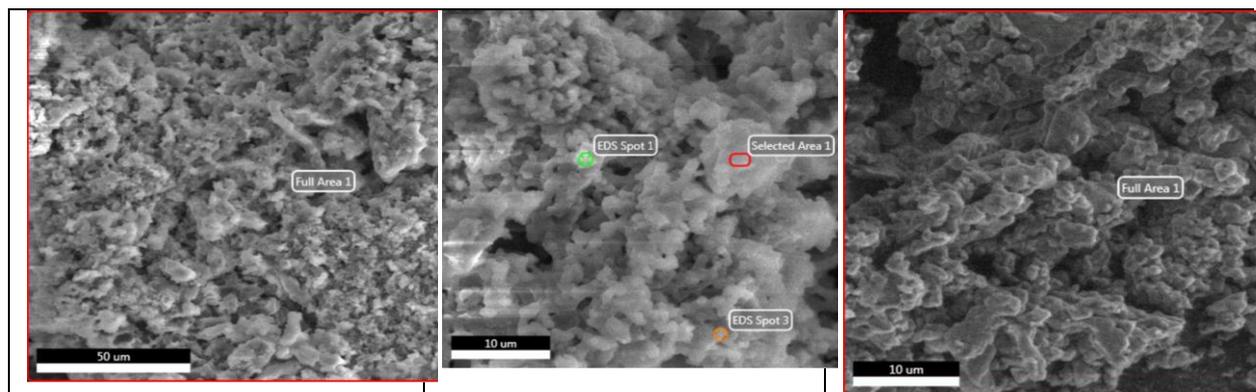


Figure II-26 : Cartographie chimique (EDX) du P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DAPMA)

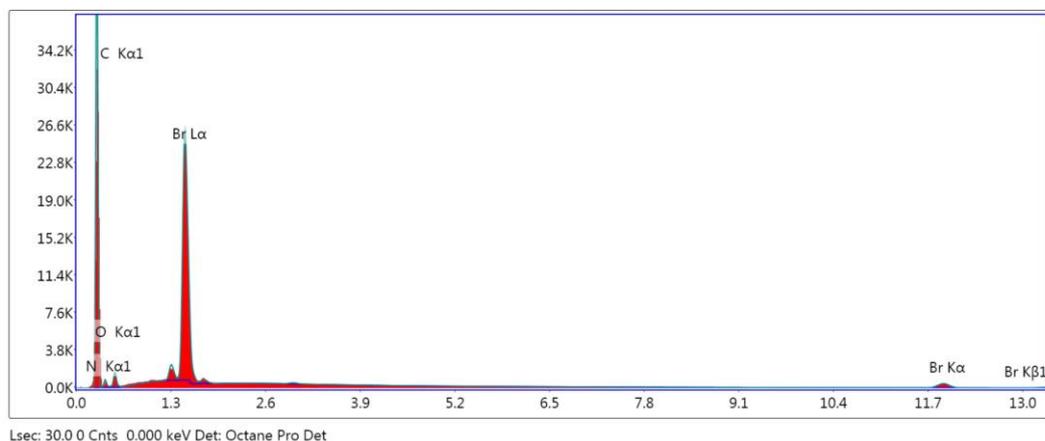


Figure II-27 : Spectre EDX du P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DAPMA)

14,23 % de brome indique qu'il y a 14,23 g d'équivalent azote dans un échantillon de 100 g , soit  $14,23/79=0,18$  mole.

La formule chimique de copolymère **P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DAPMA)** montre qu'il y a un atome de brome par molécule. Il y aura donc 0,18 mole de **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>** dans 100g de **P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DAPMA)** , soit  $0,18 \times 391,41 = 70,45$  g. Il restera donc  $100 - 70,45 = 29,54$  g de **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>**, c'est-à-dire  $29,54/170,23 = 0,17$  mole.

- La fraction molaire en **DAPMA β** sera égale à :  $\alpha = 0,17/0,18 + 0,17 = 0,495$
- La fraction molaire en **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub> α** sera égale au complément à 1 soit 0,504.

D'après ce résultat, l'analyse est proche par rapport à celui obtenu par conductimétrie.

## **II-5. Conclusion :**

Cette partie a concerné la synthèse de polymères amphiphiles cationiques de taille des chaînes latérales variant de C6, C8 et C10 dont les propriétés physico-chimiques vont être étudiées dans la partie suivante. Deux méthodes ont été expérimentées pour obtenir ces polymères amphiphiles, dans le but de voir l'effet de la structure sur les propriétés physico-chimiques. La première méthode consiste synthétiser directement des polymères amphiphiles cationiques à partir de monomères amphiphiles, cette méthode conduit à la synthèse de polymères totalement quaternisés. La deuxième méthode comporte la synthèse des polymères précurseurs, puis la quaternisation du site amine tertiaire à l'aide du 1-bromoalcanes de tailles différentes. Les polymères obtenus par cette méthode sont partiellement quaternisés

D'autres part, nous avons copolymérisé les mêmes monomères amphiphiles avec le comonomère : N,N-diméthylacrylamide dont le but de voir son effet du comonomère sur le comportement des polymères amphiphiles en solution.

Ces trois méthodes permettent de préparer une famille de macroamphiphiles cationiques en peigne variant par la taille de la chaîne alkyle latérale.

Tous les polymères synthétisés sont caractérisés par leur grande solubilité dans beaucoup de solvants organiques et leurs rendements sont bien importants.

Pour tous les composés étudiés, une large utilisation des techniques IR et RMN <sup>1</sup>H a permis de confirmer avec précision leurs structures chimiques. Le comportement régulier en solution dans le chloroforme des polymères synthétisés permet de les caractériser en tant que macromolécules. Une étude supplémentaire par conductimétrie a permis de bien caractériser la structure des copolymères et de vérifier la présence des charges sur la chaîne de polymère. Une étude complémentaire réalisée par EDX a permis de déterminer le pourcentage massique et atomique des éléments chimiques dans les copolymères synthétisés.

**Références Bibliographiques:**

- [1] Bezzaoucha F., Lochon P., Jonquières A., Fischer A., Brembilla A., Ainad-Tabet D., New Amphiphilic Polyacrylamides: Synthesis and Characterisation of Pseudo-micellar Organisation in Aqueous Media, *European Polymer Journal*, 43, 4440-4452, (2007).
- [2] Bezzaoucha F., Lochon P., Jonquières A., Fischer A., Brembilla A., Ainad-tabet D., Properties of new cationic amphiphilic polymers in hydro-alcoholic media, *polymer international*, 58, 1390,(2009).
- [3] Chaibi W., Guemra K., Bezzaoucha F., Synthesis of Amphiphilic Polyelectrolyte and Study of Their Association Behavior in Hydroalcoholic Media, *J. Chem. Chem. Eng.* 6, 574-583,(2012).
- [4] Chaibi W., Ziane A., Benzehaim Z., Bennabi L., Guemra K., Synthesis and Characterization of Cationic Poly(N-[3-Hexyldimethyl-Aminopropyl] Methacrylamide Bromide) Water-Soluble Polymer ,*Materials Science and Applied Chemistry*, 33,40-44,(2016).
- [5] Gammain. P., Narrao Rodriguez. D., Frere. Y., *J.Polym Sci, Polym.Chem.ed*, 30, 2589 (1992).
- [6] Dizman.B., Elasri. M.O., Matias. L.J., Synthesis and characterization of Antibacterial and Temperature Responsive Methacrylamide Polymers, *Macromolecules*, 39, 5738-5746,(2006).
- [7] Nagai K., Ohishi Y., polymerization of surface-active monomer. II. Polymerization of quaternary alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate with a different alkyl chain length. *Journal of Polymer Science, Part A: polymer Chemistry*, 25, 1-14, (1987).
- [8] Ehrenstein. G.W., Materiaux polymers. *Hermes Sciences Publication, Paris* (2000).

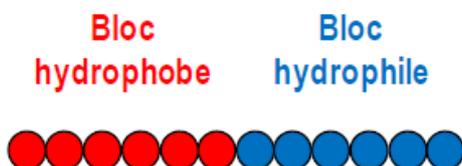
---

*chapitre III :*  
*Synthèse et caractérisation*  
*de copolymères diblocs*  
*amphiphiles*

---

### III-1. Introduction :

Les copolymères diblocs amphiphiles ont une structure similaire à celle des tensioactifs. Ils sont constitués d'un bloc hydrophobe et d'un bloc hydrophile (Figure III-1).

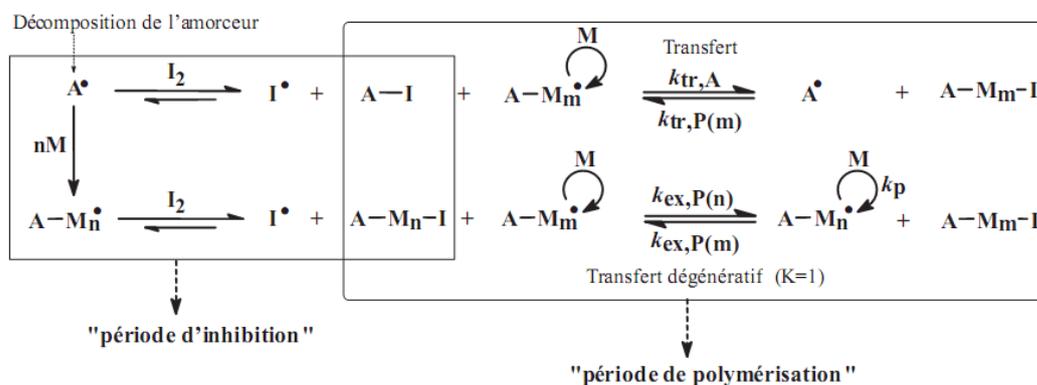


**Figure III-1 :** Structure générale d'un copolymère diblocs amphiphile

La synthèse de copolymères à blocs peut être réalisée selon différentes techniques de polymérisation et plus particulièrement la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les différentes méthodes de synthèse des copolymères amphiphiles à bloc. Parmi les techniques de polymérisation, nous avons choisi la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) qui permet de contrôler la croissance des chaînes. Il est donc impératif de trouver de nouvelles voies de synthèse : efficaces et économiquement viables dans l'optique d'une alternative aux méthodes PRC actuelles.

### III-2. La polymérisation par transfert à l'iode en mode inverse (RITP) :

Le principe de la RITP repose sur la génération *in-situ* de l'agent de transfert iodé R-I. Ce dernier est formé par le biais de la réaction entre l'iode moléculaire  $I_2$  ou ses précurseurs et les espèces radicalaires, ce qui permet de s'affranchir de la synthèse, souvent complexe, des agents de transfert utilisés en ITP classique. La RITP (Figure III-2) comprend une période d'induction (ou d'inhibition) pendant laquelle  $I_2$  est consommé dans le milieu réactionnel. Pendant cette période, des agents de transfert iodés sont obtenus à partir des radicaux issus de l'amorceur. Il faut noter que le monomère n'est presque pas consommé pendant cette période d'induction [1].



**Figure III-2 :** Mécanisme de la RITP.

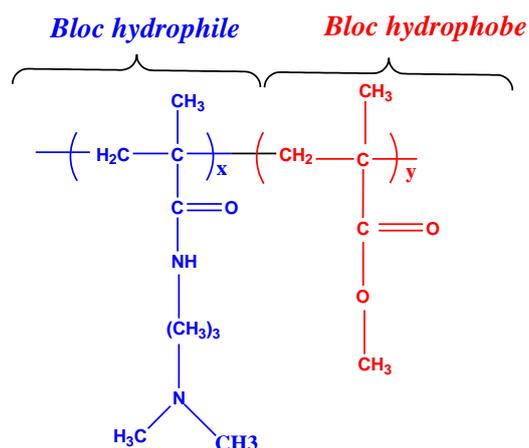
### III-3. Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs amphiphiles :

La RITP est une technique de PRC simple qui permet la polymérisation d'une large gamme de monomères [1,2]. Elle est très bon marché, facile à mettre en œuvre et peu coûteuse comparée aux autres méthodes de polymérisations radicalaires contrôlées.

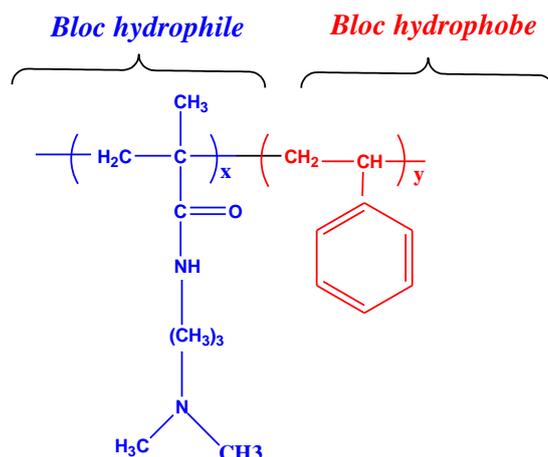
Nous avons donc choisi cette méthode de polymérisation pour synthétiser des copolymères diblocs constitués d'un premier bloc hydrophobe et d'un second bloc hydrophile.

Ainsi, ce chapitre nous a permis de maîtriser la synthèse par RITP de précurseurs de polymères hydrophiles (ou hydrophobes) en vue de la préparation de copolymères amphiphiles.

Nous nous sommes donc attachés, à la synthèse de copolymères amphiphiles possédant un bloc hydrophobe polyméthylméthacrylate (*PMMA*) ou le polystyrène (*PS*) et un bloc hydrophile poly (N, N-3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide) (*PDAPMA*) dans le but d'étudier leurs propriétés physico-chimiques et leurs comportements en solution afin d'envisager en milieu aqueux la formation de systèmes micellaires dynamiques.



**Figure III-3** : Schéma de structure de copolymères amphiphiles synthétisés poly[N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide]-*b*- polyméthylméthacrylate.



**Figure III-4 :** Schéma de structure de copolymères amphiphiles synthétisé poly[N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide]-*b*-polystyrène.

### III-3.1. Synthèse d'Homopolymère par RITP:

La synthèse de polymères par RITP à partir de monomères dits activés (styrène, MA et MMA) a été abordée [3]. Dans ce travail, nous avons appliqué cette méthode de synthèse sur le N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide (*DAPMA*), afin d'examiner les performances de la RITP sur le *DAPMA* en tant que technique PRC.

#### 1-a- Synthèse de poly N,N diméthylaminopropylméthacryamide (Macroamorceur) (*PDAPMA-I*) :

Le but de ces expériences est d'évaluer les limites de la RITP pour la synthèse de polymères *PDAPMA*. Nous avons effectué une polymérisation en solution dans le toluène avec des rapports molaires ( $[AIBN]/[I_2]$ ) différents et des températures variables pendant des temps de réactions spécifiques.

- **Mode opératoire :**

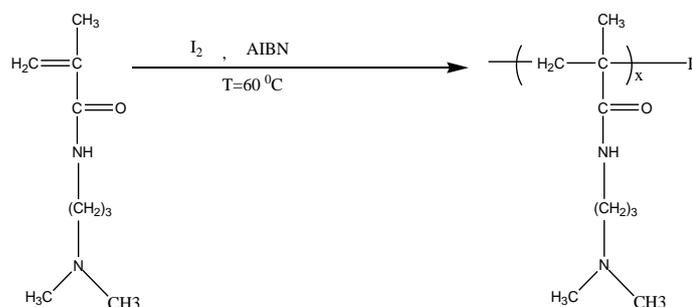
La synthèse de l'homopolymère à caractère hydrophile *PDAPMA-I* est effectuée par RITP en solution dans le toluène. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un barreau aimanté, on ajoute de *DAPMA* 1g ( $5,87 \cdot 10^{-3}$  mole), 2 mL du toluène, 0,029g ( $1,82 \cdot 10^{-4}$  mmol) d'AIBN et 26,8 g ( $1,05 \cdot 10^{-4}$  mol) du  $I_2$  ( $[AIBN]/[I_2]=1,7$ ). Cette solution subit un dégazage pendant 10mn. Le mélange réactionnel est chauffé à  $80^\circ C$  durant 24 heures. L'homopolymère *PDAPMA-I* est récupéré par dissolution dans le chloroforme et précipitation dans l'heptane. Après filtration, le polymère est séché à  $50^\circ C$  durant une nuit. Le rendement de la polymérisation est de 95%. Le *PDAPMA-I* a été caractérisé par les méthodes spectroscopiques IR et RMN  $^1H$  (300MHz) (Figure III-7,8).

On applique l'équation suivante pour déterminer le  $\overline{M}_n$  :

$$\overline{M}_{n,\text{théorique}}(\text{homopolymère}) = (\text{masse du monomère}) / (\% \text{ conv.}) / (2 \cdot nI_2) + M_{A-I} \quad \text{Equation (III.1)}$$

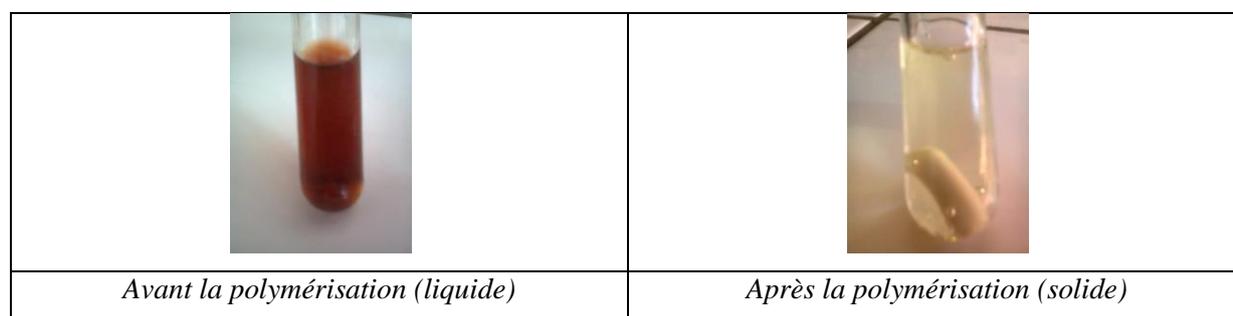
Où  $M_{AI} = 195 \text{ g mol}^{-1}$ , ( $M_{AI}$  : La masse des extrémités des chaînes  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}-(M_n)-\text{I})$ ). Après application numérique, on trouve :

$$\overline{M}_{n,\text{théorique}}(\text{PDAPMA-I}) = 4718.80 \text{ g/mol.}$$



**Figure III-5 :** Schéma de synthèse des poly( N, N- 3-Diméthyl aminopropyl Méthacrylamide) (PDAPMA-I).

La première remarque est la disparition de la couleur brune qui prouve la consommation de l'iode au cours de la polymérisation.



**Figure III-6 :** Décoloration de la solution après la polymérisation du PDAPMA en présence de l'iode :  $[\text{AIBN}]/[\text{I}_2]=1,7$  ,  $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=24\text{h}$ .

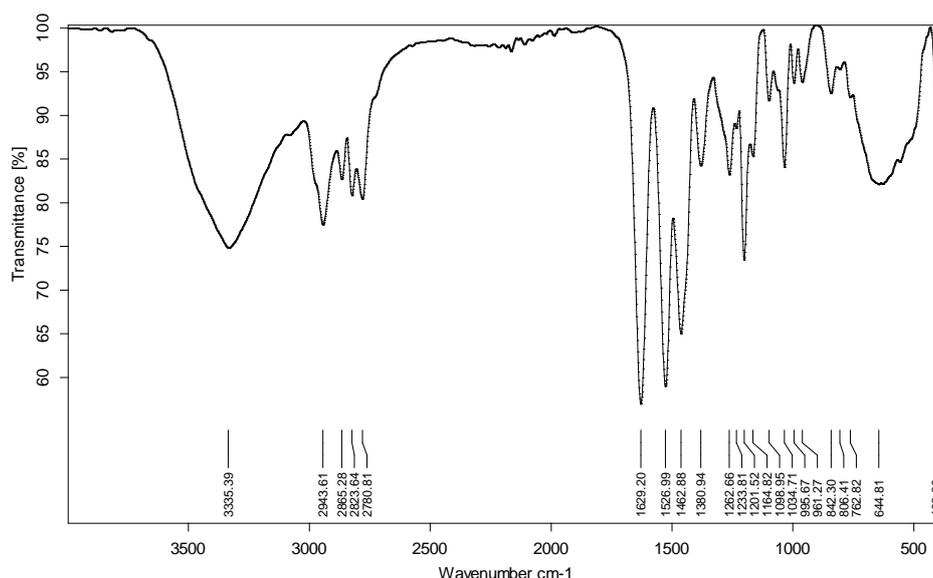
### 1-a. Caractérisation structurale du polymère PDAPMA synthétisé :

Les polymères synthétisés ont été caractérisés à l'état solide par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) et par résonance magnétique nucléaire du proton dans le chloroforme deutéré comme solvant.

#### a)- Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Tous les spectres ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Alpha FT-IR spectrometer (équipé avec Alpha's Platinum ATR single reflection diamond ATR module).

Les fréquences des différentes bandes d'absorption caractéristiques apparaissent directement sur les spectres :



**Figure III-7:** Spectre FTIR du homopolymère PDAPMA-I

Les principales bandes d'adsorption observées pour le PDAPMA-I à partir du spectre de la Figure III-7, sont regroupées dans le tableau III-1 :

**Tableau III-1 :** Principales bandes d'adsorption caractéristiques du polymère PDAPMA-I

Bande	Valeur (cm <sup>-1</sup> )
N-H	3306
CH <sub>3</sub> ; CH <sub>2</sub>	2780-2943
C=O (amide)	1629
-C-N-	1462

A partir du tableau III-1, nous observons les principales bandes d'absorption :

- Une bande d'absorption large à 3306 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison N-H.
- Une bande d'absorption à 1629 cm<sup>-1</sup> appartenant au groupe carbonyle C=O du groupement amide.
- Une bande à 2800 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison C-H des groupes CH<sub>3</sub>.
- Une bande à 2900 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison C-H des groupes CH<sub>2</sub>.

**b)- Analyse par résonance magnétique nucléaire proton RMN <sup>1</sup>H :**

Nous avons également caractérisé le polymère synthétisé par un spectromètre (RMN <sup>1</sup>H) Brucker « Avance » (300 Mhz), le traitement du spectre obtenu est effectué par logiciel MestReNova de Brucker . Nous avons utilisés le chloroforme deutérié comme solvant car il est parfaitement soluble et surtout disponible à tout moment. La Figure III-8 illustre un exemple du spectre RMN <sup>1</sup>H du **PDAPMA** synthétisé.

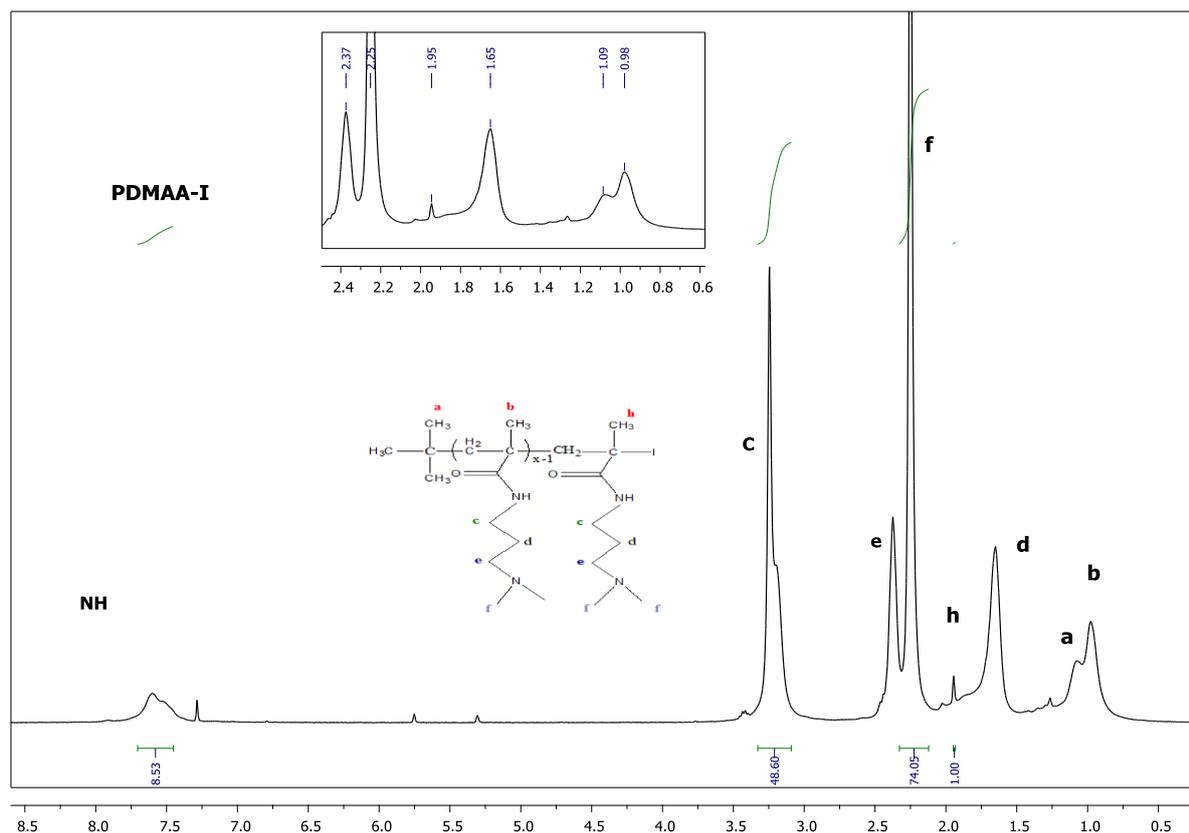


Figure III-8: Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) du PDAPMA-I

Le spectre RMN <sup>1</sup>H relève, ainsi, la présence des principaux signaux relatifs au produit synthétisé ; les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-2: Attribution des signaux RMN <sup>1</sup>H du polymère

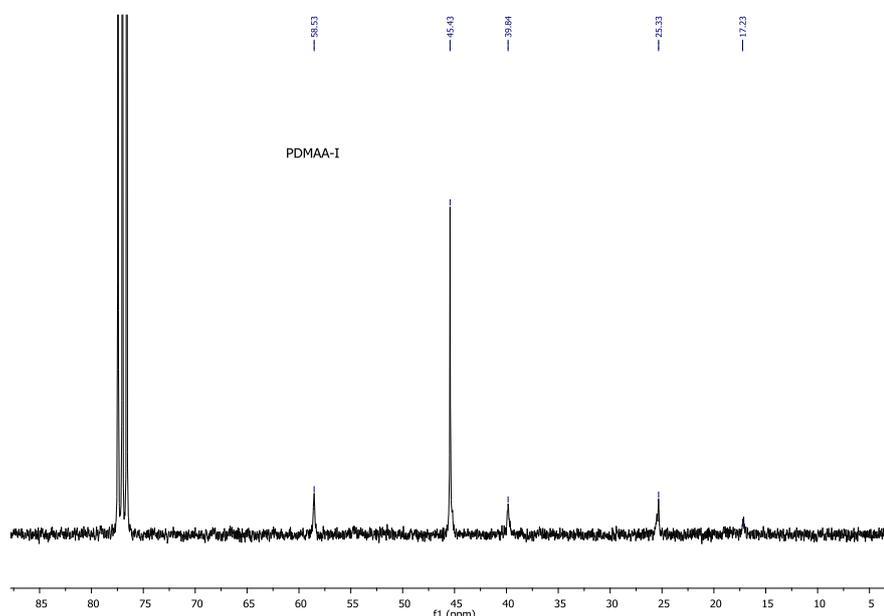
Déplacement chimique δ (ppm)	Protons caractéristiques
1,09	<b>a</b>
0,98	<b>b</b>
3,25	<b>c</b>
1,65	<b>d</b>
2,37	<b>e</b>
2,25	<b>f</b>
1,94	<b>h</b>
7,58	NH

Nous avons observés ainsi les signaux et les déplacements chimiques relatifs aux différents types d'atomes d'hydrogène :

- Un pic large entre 2,37: -N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> propyle
- Un pic intense 2,25 : -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> les groupes méthyles.
- Un pic large 0,98 : -CH<sub>3</sub> de la chaîne principale.
- Un pic à 1,09 ppm correspond au -CH<sub>3</sub>.
- Un pic à 7,58 ppm correspond au proton du NH.

On remarque l'apparition d'un pic supplémentaire vers 1,95 ppm caractéristique au CH<sub>3</sub>-C-I qui n'apparaît pas dans le spectre du polymère *PDAPMA* (Chapitre II, Figure II-12).

**c) Analyse par résonance magnétique nucléaire carbone (RMN <sup>13</sup>C) :**



**Figure III-9:** Spectre RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) du PDMAA-I

Le spectre RMN <sup>13</sup>C du PDMAA montre la présence des principaux signaux relatifs aux groupements d'atomes de carbone suivants :

- Un signal situé à 58 ppm correspond au carbone CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>.
- Un signal situé à 45 ppm correspond au carbone CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>.
- Un signal situé à 39 ppm correspond au carbone -C-N.
- Un signal situé à 25 ppm correspond au carbone CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>.
- Un signal situé à 17 ppm correspond au carbone CH<sub>3</sub>-C.

On note que la quantité de l'échantillon analysé n'était pas suffisante pour avoir un bon spectre.

**C)- Détermination de la masse des polymères par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup>H) :**

D'une manière générale, la RMN est une technique quantitative. Dans le cas des polymères, la concentration d'un ou des groupements terminaux est mesurée par RMN <sup>1</sup>H puis, à partir de la structure connue du polymère, la valeur du paramètre  $\overline{Mn}$  peut être calculée. Expérimentalement, la démarche consiste dans un premier temps à identifier et distinguer les protons des bouts de chaîne de ceux appartenant aux unités monomériques. Une intégration précise de l'aire de tous les signaux est alors effectuée. Puisque la structure du polymère est connue, la comparaison des populations protoniques issues des groupements terminaux à celles caractérisant la chaîne polymérique permet le calcul de la valeur de  $\overline{Mn}$  (en supposant toutefois que le composé est seul en solution). Cette méthodologie est communément appelée « analyse des groupements terminaux par RMN <sup>1</sup>H » [3,4]. Prenons l'exemple d'un poly N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide (PDAPMA) de masse moléculaire inconnue possédant le groupement terminal (iode) I est un groupement terminal.

$$\overline{M}_{n,RMN} = DP_{n,RMN} \times M_{PDAPMA} + M_{A-I} \quad \text{Equation (III.2)}$$

Où:

$M_{PDAPMA}$  : La masse moléculaire du monomère

$M_{A-I}$  : La masse moléculaire des bouts de chaîne ( $M(CH_3)_2-C-CN + M(I) = 68 + 126,90 = 195,01$ )

$DP_n = n$  : calculé à partir du spectre RMN <sup>1</sup>H.

Au vu de la structure du polymère (PDAPMA) et en utilisant le spectre RMN <sup>1</sup>H (Figure III-8), il est possible de formaliser la proportion relative de protons méthyléniques (CH<sub>3</sub>) (h) par rapport au N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (f) méthyléniques des unités répétitives par cette relation:

$$\frac{If(CH_3)}{6} = n \times \frac{Ih(CH_3)}{3}$$

Où  $I$  représente la valeur de l'intégrale du signal RMN correspondant.

Après attribution et intégration des signaux, il nous est donc possible de déterminer dans un premier temps le nombre d'unités monomériques  $n$  ( $DP_n$  : degré de polymérisation) dans le polymère. Après application numérique, on obtient un degré de polymérisation  $n$  égal à 37, ce qui nous permet de calculer dans un deuxième temps la valeur de  $Mn$  de ce polymère.

$$Dpn = n = \frac{3 \times 74,05}{6 \times 1} = 37$$

On remplace dans l'équation (III.2):  $\overline{M}_n = 37 \times 170,29 + 195,01 = 6495,74$  g/mol.

D'après l'équation (III.1) :  $\overline{M}_{n, théorique} (PDAPMA-I) = 4718,80$  g/mol.

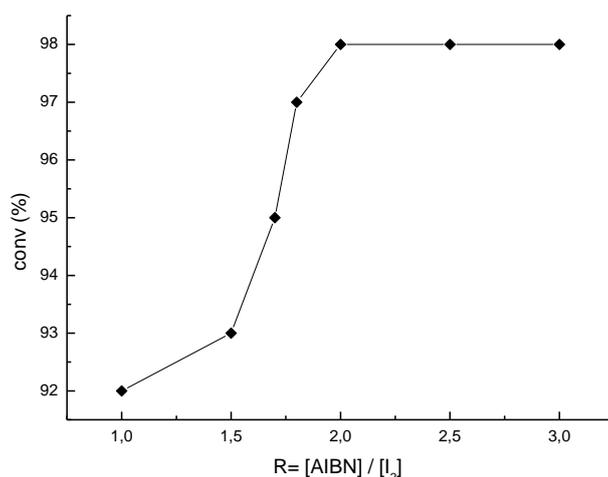
En comparant les deux valeurs trouvées, on remarque que la masse molaire obtenues par RMN,  $\overline{M}_{n,RMN}$  est en accord avec la masse molaire théorique  $\overline{M}_{n,theo}$ .

**1-a. Effet du rapport  $R = [AIBN]/[I_2]$  :**

Nous avons voulu déterminer l'effet du rapport molaire  $[AIBN]/[I_2]$  sur le contrôle de la polymérisation. Au cours de ces expériences, la quantité d'AIBN est maintenue constante afin de voir l'effet d' $I_2$ .

L'ajout d'une quantité d' $I_2$  dans le milieu réactionnel permet de limiter les réactions de terminaison irréversibles qui se produisent en début de polymérisation. L'iode  $I_2$  diminue également la concentration en centre actifs pendant la polymérisation et par conséquent la vitesse de polymérisation.

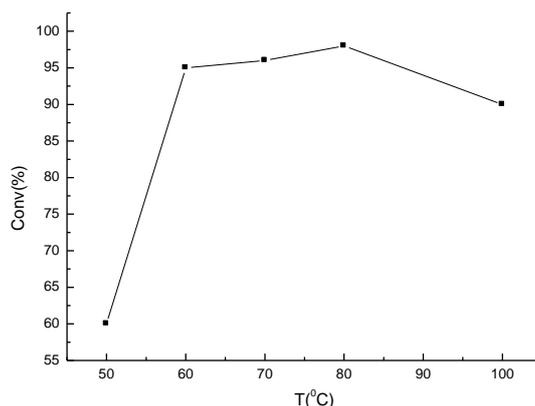
La Figure III-10 montre l'influence du rapport  $[AIBN]/[I_2]$  sur la polymérisation du polymère **PDAPMA** . Comme nous pouvons le voir, le taux de conversion reste constant à partir d'un rapport  $[AIBN]/[I_2] = 1,8$



**Figure III-10 :** Variation de la conversion du polymère **PDAPMA-I** en fonction du rapport molaire  $R = [AIBN] / [I_2]$  : Temps(h)= 24h ; Température=80 °C

**1-b. Effet de la température :**

La Figure III-11, représente la variation de la conversion du PDAPMA en fonction de la température de la polymérisation. Nous avons choisi le rapport  $[AIBN] / [I_2] = 1,8$  correspondant au maximum de conversion pour une température fixe. Cette dernière montre qu'il y a une augmentation de la conversion jusqu'à atteindre un état presque d'équilibre. La température nécessaire pour atteindre ce dernier est 80 °C. On constate qu'au delà de la température 80 °C, il y'aura une diminution de la conversion.



**Figure III-11 :** Variation de la conversion en fonction de la température :  $R = [AIBN]/[I_2] = 1,8$  ; Temps(h)= 24h

**1-c. Effet du temps de polymérisation:**

Expérimentalement, on vérifie le caractère contrôlé de la polymérisation en suivant la cinétique de la réaction.

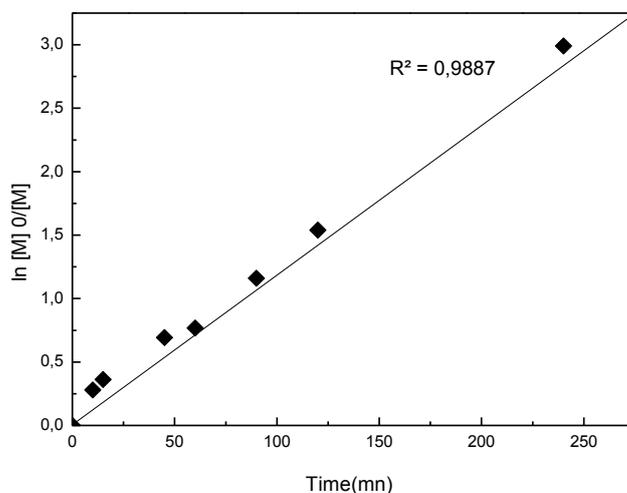
**Tableau III-3 :** Cinétique de réaction de l'homopolymérisation de PDAPMA à 80 °C dans le toluène avec  $[AIBN]/[I_2] = 1,8$ .

Temps (mn)	% Conv.	Ln ( $M_0/M_t$ )	$M_n$ (g/mol)	$M_{n,RMN}$ (g/mol)
5	10,00	0,1053	1041,038	1170,76
10	24,65	0,2830	2280,48	--
15	30,47	0,3634	2772,87	2097,99
20	42,56	0,5544	3795,73	4512,54
30	48,29	0,6595	4280,51	--
60	53,56	0,7670	4726,37	--
90	68,93	1,1689	6026,73	--
120	78,59	1,5413	6844,01	--

$\overline{M}_n$  (homopolymère) = (masse du monomère) / (%conv.)/(2 .  $nI_2$ ) + MAI, ou MAI = 195 g mol<sup>-1</sup> , (MAI :la masse des extrémités des chaînes (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N-(M<sub>n</sub>)-I)

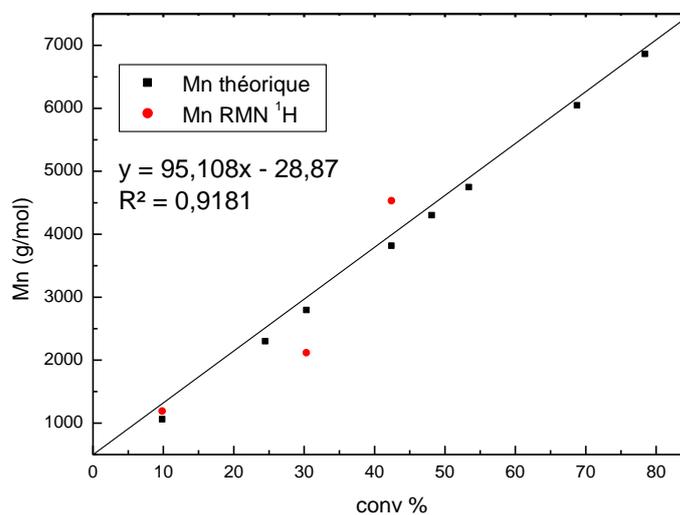
- L'évolution du rapport entre la concentration initiale en monomère  $[M]_0$ , et au temps  $t$ ,  $[M]_t$ , représentée en échelle semi-logarithmique,  $LnM_0/M_t$  en fonction du temps  $t$  doit être linéaire, ce qui indique une concentration constante en radicaux (cinétique du premier ordre). Ceci implique que les réactions de terminaison sont négligeables si toutes les chaînes actives sont présentes dès le début de la réaction (Figure III-12). Comme représenté sur la Figure III-12, une évolution linéaire du  $LnM_0/M_t$  du temps. Ces résultats démontrent

l'absence de réaction de terminaison et de transfert dans ces conditions, ce qui traduit un certain contrôle de polymérisation.



**Figure III-12:** L'évolution de  $\ln([M]_0/[M])$  en fonction temps de PDAPMA homopolymère à 80 °C dans le toluène avec  $[AIBN]/[I_2] = 1,8$ .

- L'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales  $\overline{M}_{n,exp}$  en fonction de la conversion doit être linéaire et proche de la droite théorique ce qui indique des réactions de transfert négligeables.



**Figure III-13:** L'évolution de Mn en fonction de la conversion de l'homopolymère PDAPMA-I à 80 °C dans le toluène avec  $[AIBN]/[I_2] = 1,8$ .

### III-3.2. Synthèse du bloc à caractère hydrophobe PMMA-I et PS-I :

Nous avons employé la RITP pour la synthèse simultanée du PMMA et le styrène (blocs hydrophobe) avec le **PDAPMA** (bloc hydrophile) de masses molaires contrôlées. Les synthèses par RITP du polystyrène (PS) [5,6] et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [1,7,8] ont déjà été décrites dans la littérature.

#### a- Synthèse du macro-agent de transfert PMMA-I par RITP :

En vue de préparer des copolymères diblocs amphiphile à base de MMA comme bloc hydrophobe, nous avons fait l'étude de variation de rapport molaire  $R=[AIBN]/[I_2]$  allant de 0,5 à 2,5 (Figure III-14), pour une température de 70°C.

			
PMMA <sub>2</sub> : R=0,5	PMMA <sub>3</sub> : R=1	PMMA <sub>4</sub> : R=1,5	
			
PMMA <sub>5</sub> : R= 1,7 96%	PMMA <sub>6</sub> : R=1,8 98%	PMMA <sub>7</sub> : R=2 97%	PMMA <sub>8</sub> : R=2,5 98%
T=70°C;		t=24h;	
$R=[AIBN]/[I_2]$			

**Figure III-14** : Polymérisation du MMA en fonction du  $R=[AIBN]/[I_2]$  à  $T=70^{\circ}C$  et  $t=24h$ .

Cette étude a montré qu'à partir de  $R=1,7$  la polymérisation de MMA a été effectuée. Le but de ces expériences est d'évaluer les limites de la RITP pour la synthèse de polymères de PMMA avec de bons rendements et de faibles masses molaires. En effet, dans l'optique de la préparation de copolymères amphiphiles facilement solubles/dispersables dans l'eau, il est important de disposer d'un bloc hydrophobe court.

Pour la synthèse du PMMA par RITP en solution dans le toluène, les conditions opératoires sont :  $M_{MMA} = 2g$ ,  $T=80^{\circ}C$ ,  $t=24 h$  et  $[AIBN]/[I_2]=2$ , le polymère est précipité dans le

méthanol, et de masse molaire  $M_n=5318.62 \text{ g.mol}^{-1}$  (déterminer par RMN<sup>1</sup>H (Figure III-17) .  
Le PMMA-I synthétisé a été caractérisé par IR, RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C (Figure III-16, 17,18).

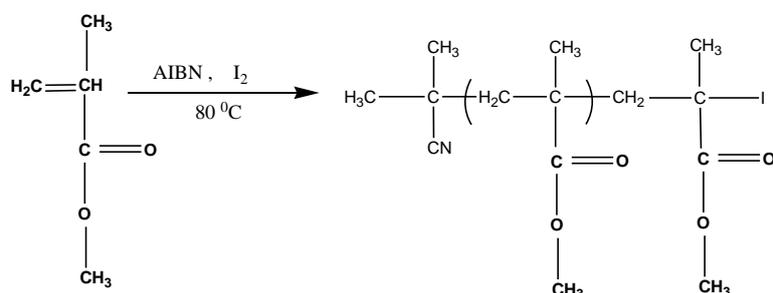


Figure III-15 : Schéma de synthèse du polymère PMMA-I.

### 1) Spectroscopie Infrarouge :

Le spectre Infrarouge du polymère est représenté sur la Figure (III-16). Les fréquences des différentes bandes d'absorption caractéristiques apparaissent directement sur les spectres. Les principales bandes d'adsorption observées pour le PMMA à partir du spectre de la Figure III-16, sont regroupées dans le tableau suivant :

Bande	Valeur (Cm <sup>-1</sup> )
C-O-C	1150-1250
C=O	1732
C-H	950-650

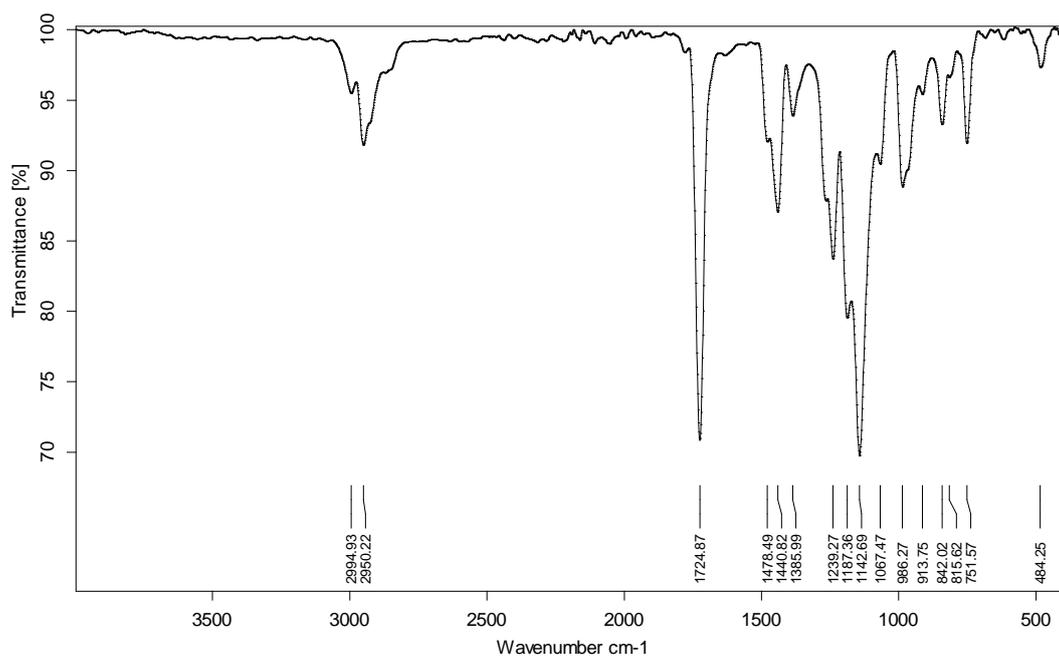


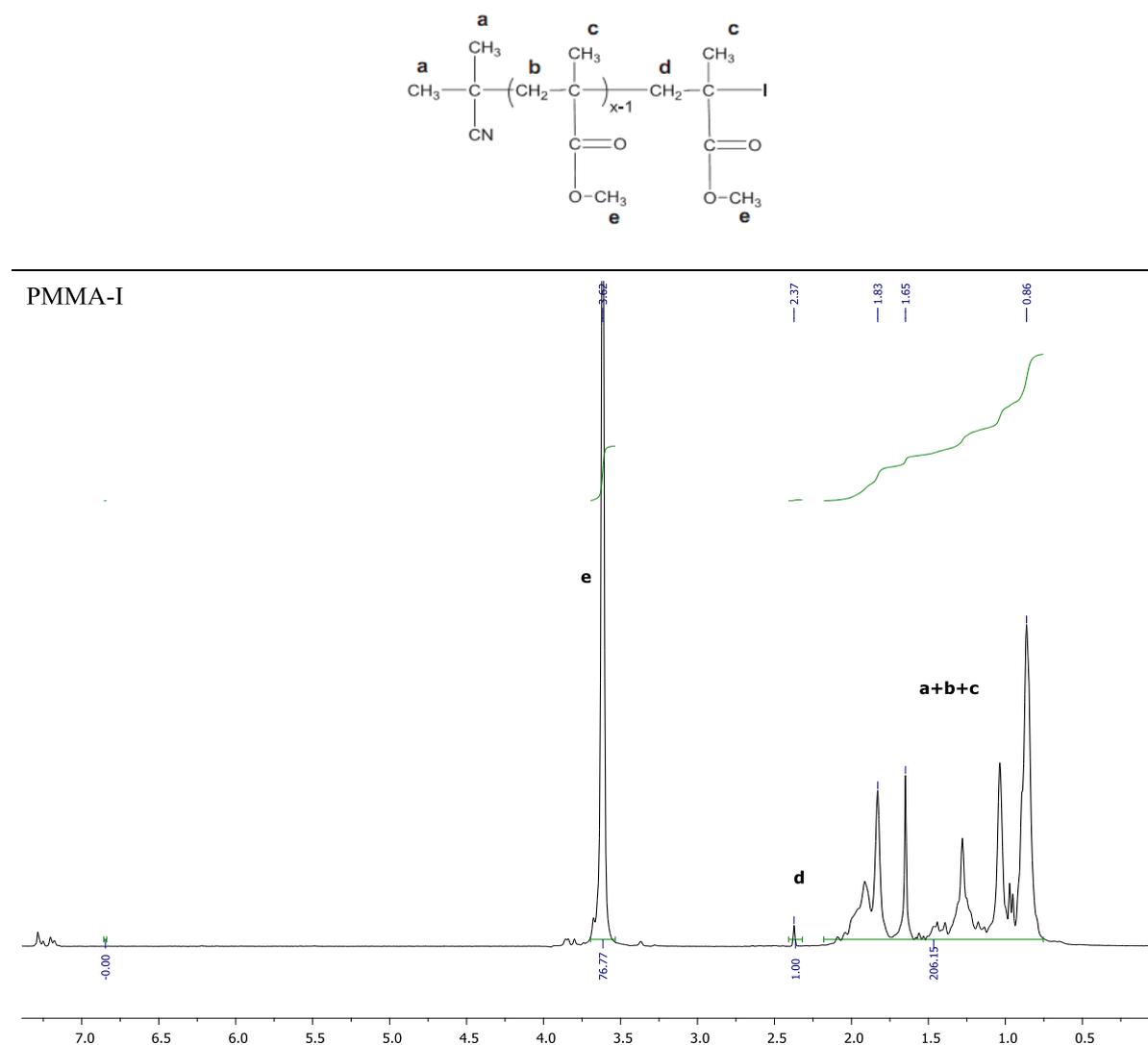
Figure III-16 : Spectre FTIR du homopolymère PMMA-I

## 2) Spectroscopie RMN :

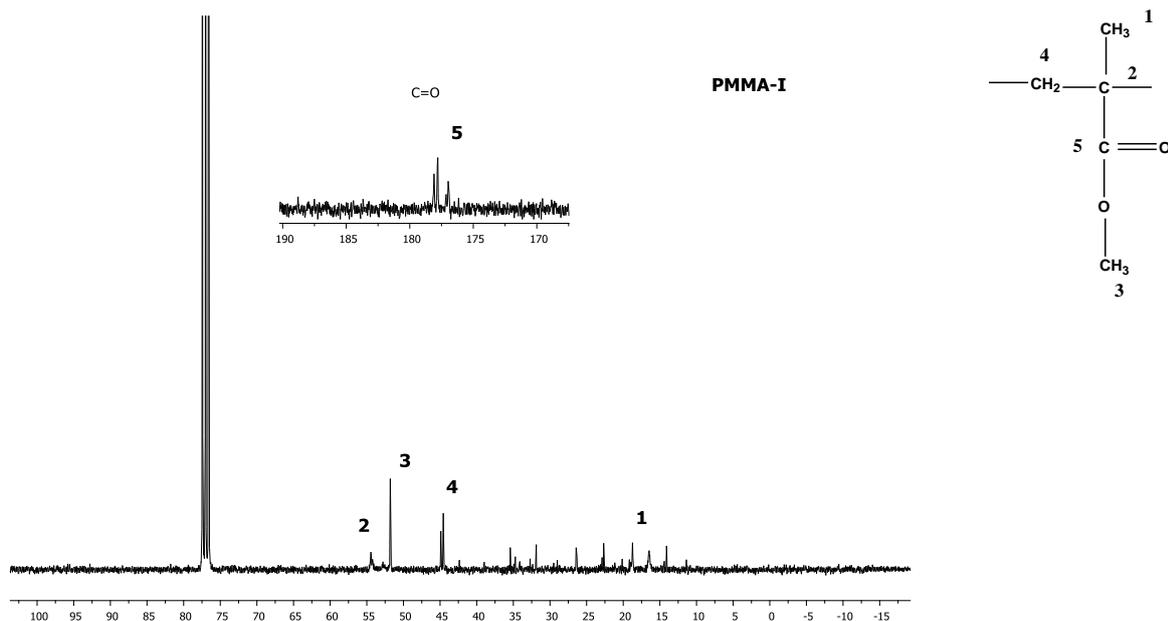
Le PMMA a été caractérisé par un spectromètre RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  Bruker « avance » (300 MHz), le traitement des spectres obtenu est effectué par logiciel MestReNova de Bruker.

Les deux protons méthyléniques correspondants à l'extrémité de chaîne en  $\omega$  (position en bêta de l'atome d'iode) ( $\text{H}_d$ ) sont attribués à un déplacement chimique autour de 2,37 ppm. Entre 0,5 et 2,1 ppm, nous associons les signaux correspondant aux protons aux extrémités de chaîne  $\text{H}_a$ , aliphatiques  $\text{H}_b$  et méthyléniques  $\text{H}_c$ . Les protons ester méthylique  $\text{H}_e$  donnent un signal vers 3,5-3,7 ppm. Le rapport  $2I_e / 3I_d$  avec  $I_e$  et  $I_d$  se référant aux intégrales des protons  $\text{H}_e$  et  $\text{H}_d$ , donne la valeur du  $\text{DP}_n$  ( $I_e / 3 = \text{DP}_n \times I_d / 2$ ) ( $\text{DP}_n = 51.18$ ,

$\text{Mn}_{\text{RMN}} = \text{DP}_{n,\text{RMN}} \times \text{M}_{\text{MMA}} + \text{M}_{\text{A-I}} = 51.18 \times 100,11 + 195 = 5318.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



**Figure III-17 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PMMA-I**



**Figure III-18** : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PMMA-I.

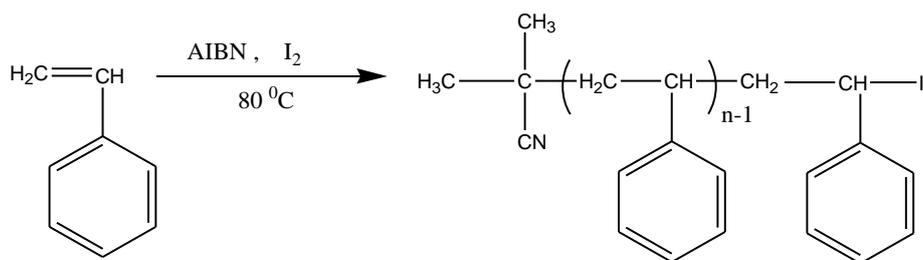
Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PMMA montre la présence des principaux signaux relatifs aux groupements d'atomes de carbone suivants :

- Un signal situé à 177 ppm correspond au carbone  $\underline{\text{C}}=\text{O}$ .
- Un signal situé à 55 ppm correspond au carbone  $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$ .
- Un signal situé à 51 ppm correspond au carbone  $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{O}$ .
- Un signal situé à 44 ppm correspond au carbone  $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ .
- Un signal situé à 19 ppm correspond au carbone  $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}$ .

### 3- Synthèse du macro-agent de transfert polystyrène PS-I par RITP [4] :

Dans un ballon de 50 mL, on introduit :  $\text{I}_2$  (0,226g,  $8,90 \cdot 10^{-4}$  mol) et de l'AIBN (0,292 g,  $1,77 \cdot 10^{-3}$  mol) avec un rapport molaire  $[\text{AIBN}]/[\text{I}_2]=2$ , et du styrène (5 g, 49,43mmol). Un cycle d'azote est administré au mélange réactionnel pour le dégazage.

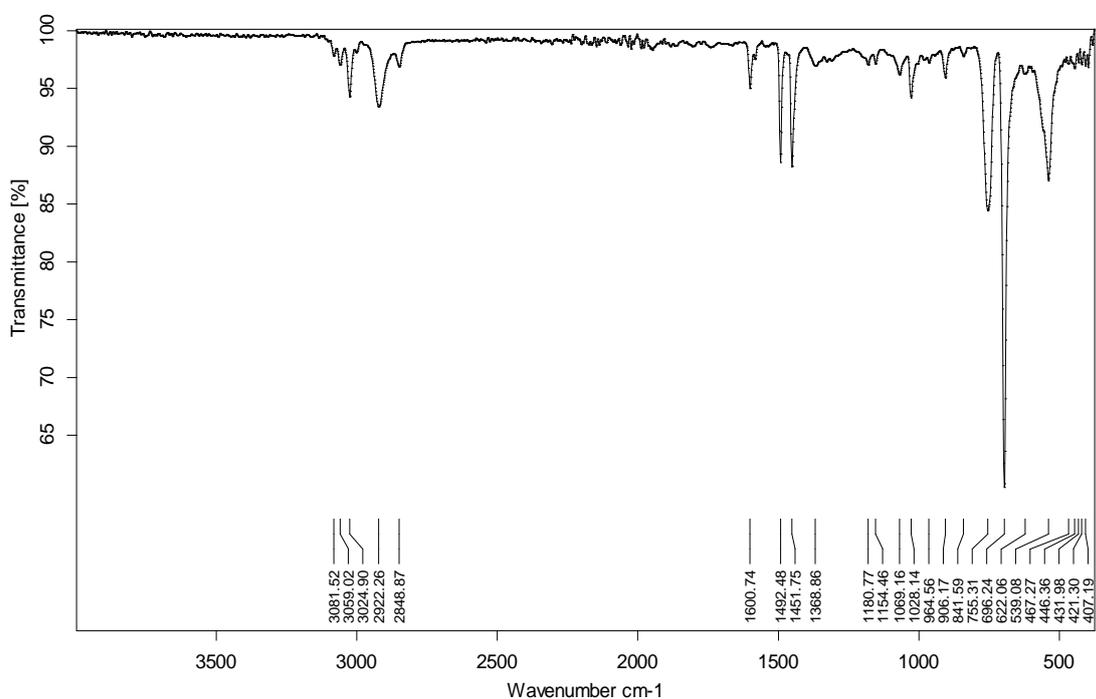
Le milieu est ensuite chauffé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 18 h, à l'abri de la lumière. Ce dernier est dissout dans du chloroforme et ensuite précipité dans du méthanol à froid (trois fois). Le produit précipité est séché à  $40^\circ\text{C}$  pendant une nuit. On obtient de bon rendement 98% en produit pur. L'homopolymère a été analysé par IR et RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figure III- 19:** Synthèse de l'homopolymère PS-I

**a) Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) :**

La Figure III-20 représente un spectre FTIR du PS-I synthétisé précédemment. On trouve sur le spectre les bandes caractéristiques du polymère **PS-I**.



**Figure III-20 :** Spectre FTIR du homopolymère PS-I

Les principales bandes d'adsorption observées pour le polystyrène PS-I à partir du spectre de la Figure III-20, sont représentés ci-dessous:

3081,52 -3024,9  $\text{cm}^{-1}$  C-H aromatique

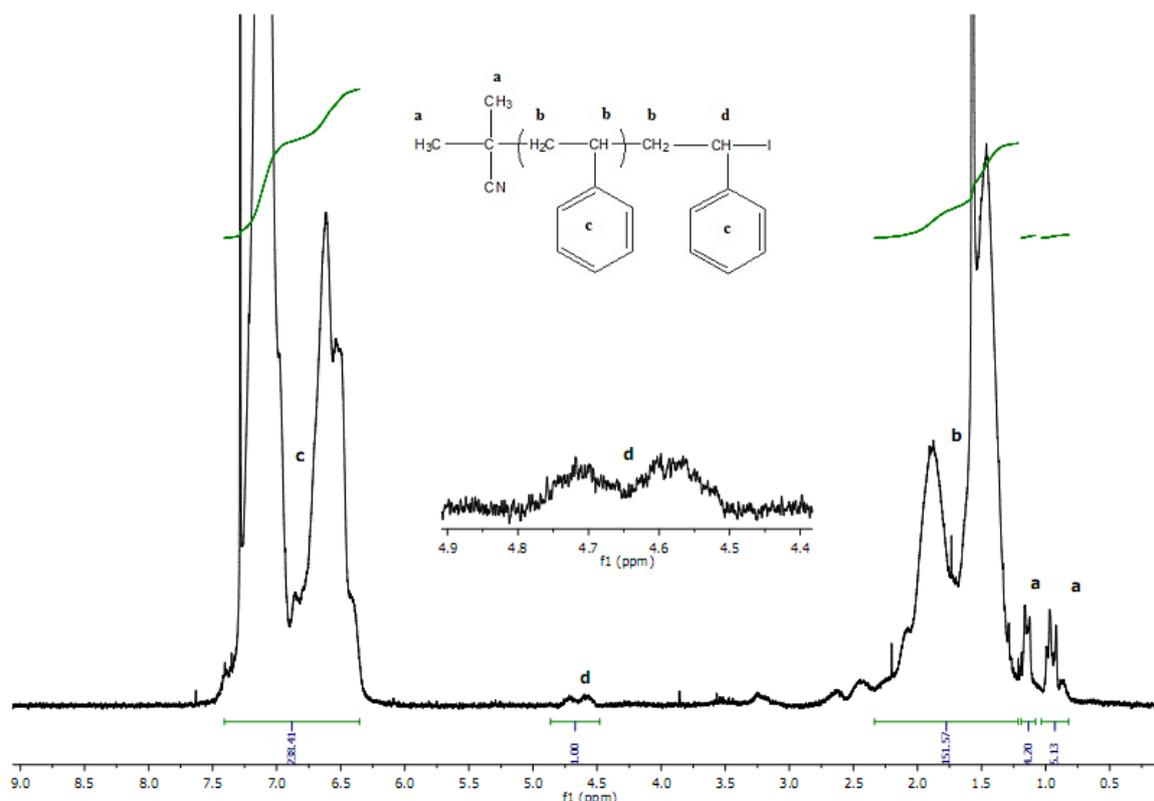
2922,2 et 2848,8  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CH}_2$  asymétrique et symétrique

1451,7  $\text{cm}^{-1}$  déformation  $\text{CH}_2$  + C = C du cycle aromatique;

1069,1  $\text{cm}^{-1}$  C-H dans le plan.

**b) Analyse par RMN du polystyrène PS-I:**

La Figure III-21 illustre un exemple du spectre RMN  $^1\text{H}$  du PS-I synthétisé en masse par RITP de (polymère dissout dans le chloroforme et précipité dans le méthanol).



**Figure III-21:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du PS-I.

La figure III-21 indique la présence des principaux signaux et déplacement chimiques relatifs aux atomes d'hydrogène :

- Un signal vers 0,96 ppm qui correspond aux groupements  $-\text{CH}_3$  (a).
- Un signal situé à 1,66 ppm  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  (b).
- Un signal situé à 7,28 ppm qui caractérise les protons du benzène (C)
- Un signal vers 4,7 ppm qui correspond aux groupements  $\text{CH-I}$  (d) .

**c) Détermination de la masse moléculaire du polystyrène PS-I :**

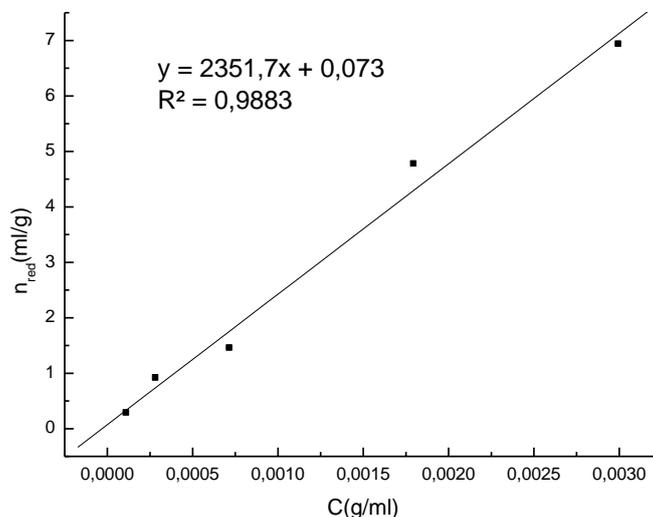
**1. Détermination de la masse molaire par RMN  $^1\text{H}$  :**

D'après ce spectre, l'attribution du proton en extrémité de chaîne ( $\text{H}_d$ ) est aux alentours de 4,7 ppm et celles des protons en extrémité de chaîne en  $\alpha$  ( $\text{H}_a$  et  $\text{H}_a'$ ) sont entre 0,75 et 1,1 ppm. Les protons aromatiques ( $\text{H}_c$ ) ont un déplacement chimique entre 6,5 et 7,5 ppm alors que les protons aliphatiques ( $\text{H}_b$ ) sont entre 0,5 et 2,50 ppm. Un degré de polymérisation ( $\text{DP}_n$ ) de 48 est calculé en faisant le rapport  $I_c/5I_d$ . où  $I_c$  et  $I_d$  sont les intégrales associées aux protons  $\text{H}_c$  et  $\text{H}_d$  respectivement.

Une masse molaire déduite par RMN est alors calculée :

$$M_{n,RMN} = DP_{n,RMN} \times M_{sty} + MA-I = 48 \times 104,15 + 195 = 5194,2 \text{ g.mol}^{-1}.$$

## 2. Détermination de la masse molaire par viscosimétrie :



**Figure III-22:** Evolution de la viscosité réduite de polymère polystyrène PS-I en fonction de la concentration.

Les mesures viscosimétriques entreprises en milieu THF ont pour but de déterminer la viscosité intrinsèque du polystyrène car il a un comportement régulier dans ce solvant.

Nous avons alors déterminé expérimentalement les viscosités réduites du polystyrène en fonction de leurs concentrations dans le THF  $\eta_{red} = fct(C)$  (Figure III-22). La viscosité intrinsèque du polystyrène a été déterminée par extrapolation à concentration nulle de la fonction linéaire, puis calculée la masse molaire selon la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = 0,001700 M_v^{0,428}$$

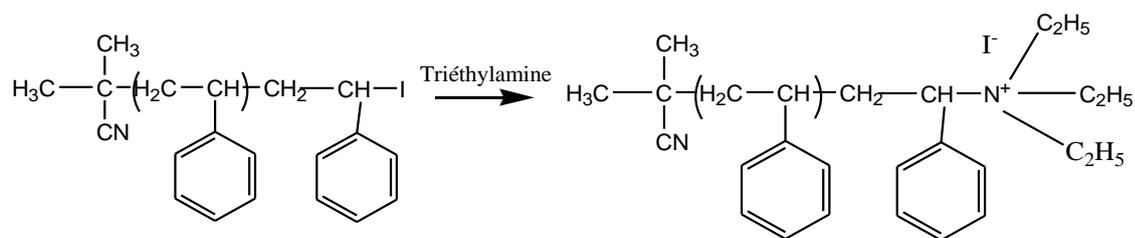
Avec  $K = 0,001700$  et  $a = 0,428$  à  $T = 30^\circ C$  [9]. (Polystyrene Low  $M_w$  in THF)

$M_v$  est calculée à partir de la relation de Mark-Houwink :  $M_v = 6533 \text{ g/mol}$ .

## 3. Détermination de la masse molaire par modification et dosage de l'extrémité :

### 1- Modification de l'extrémité :

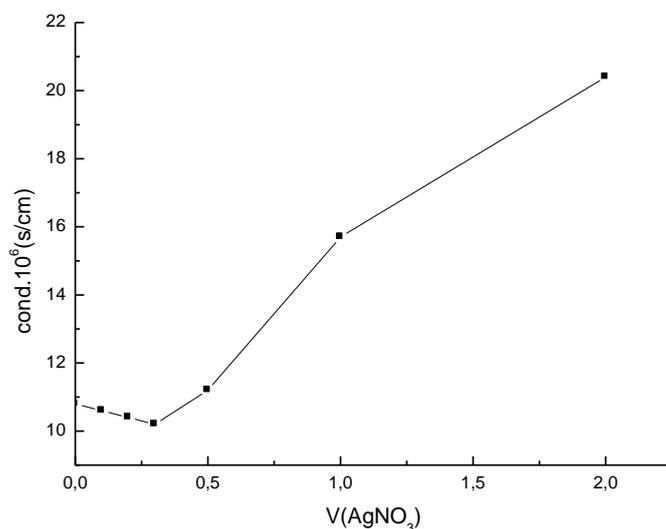
On dissout 0,5 g PS-I dans 14 mL de dichlorométhane et on ajoute un excès de triéthylamine et en opérant à température ambiante pendant 48 heures. Le polymère modifié a été précipité dans le méthanol.



**Figure III-23 :** Quaternisation des extrémités des chaînes du PS-I.

## 2- Dosage par $\text{AgNO}_3$ et suivi par conductimétrie :

Une suspension de polymère modifié de masse 0,05 g est dispersée dans 20 mL de mélange (eau /acétone). On dose les ions iodures par une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  ( $5,10^{-3}$  mole). L'étude conductimétrique à été réalisée à ( $25^\circ\text{C}\pm 1$ ). On trace la courbe de la conductivité en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté :  $\chi = f(V_{\text{AgNO}_3})$  (Figure III-24).



**Figure III-24 :** Courbe de dosage des ions iodures dans le polymère PS-I quaternisé par le nitrate d'argent

**Tableau III-4 :** Les masses molaires moyennes de polystyrène synthétisé PS-I:

La méthode		La masse (g/mol)
Par RMN $^1\text{H}$ :	$M_n$	5194
Par viscosimétrie :	$M_v$	6533
Par dosage des extrémités :	$M_n$	3333

D'après le tableau ci-dessus, et de manière générale, on remarque une légère différence dans les résultats de masses trouvées par les différentes techniques

Nous avons utilisé la RTIP pour la synthèse de différents macro-amorceurs dans le but de préparer des copolymères diblocs amphiphiles.

Le tableau ci-dessous rassemble les différents macroamorceurs synthétisés et leurs masses moléculaires.

**Tableau III-5 :** Les différents macro-amorceurs utilisés pour la synthèse des copolymères :

Polymère	% conversion	AIBN/I <sub>2</sub>	M <sub>n,théo</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	M <sub>n,RMN</sub> (g/mol)
PMMA-I	92	2,0	5902,19	5318,62
PS-I	98	2,0	2948,0	5194,00
PDAPMA-I	95	1,7	4718,80	6495,74

$$^aM_{n,théo} = (\text{masse de monomère}) \times (\text{conversion en monomère}) / (2 \times nI_2) + MA-I = 195$$

### III-3. Synthèse des copolymères diblocs amphiphiles :

Nous avons démontré que la RITP permet la synthèse de polymères à partir de monomères de natures différentes. Avec une bonne maîtrise de la synthèse de ces homopolymères par RITP, la perspective de synthèse d'une large gamme de copolymères amphiphiles est ainsi accessible.

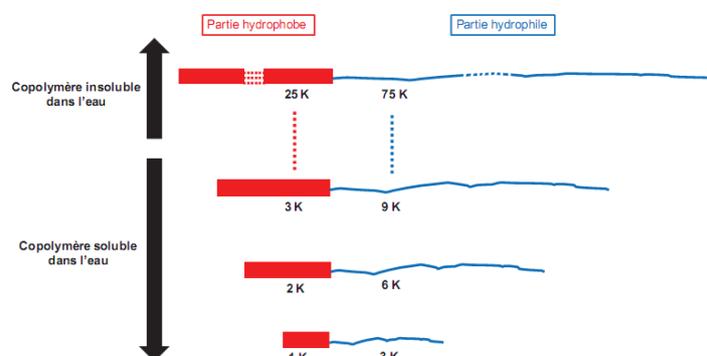
La stratégie de notre étude consiste à synthétiser des copolymères diblocs M<sub>1</sub>-b-M<sub>2</sub> en partant du premier monomère pour générer un macro-amorceur M<sub>1</sub>-I par RITP pour ensuite poursuivre la polymérisation radicalaire par ajout d'unités M<sub>2</sub>.

Le monomère **DAPMA** a été choisi comme monomère de synthèse commun vu son caractère hydrophile. Dans le but de préparer un bloc hydrophobe de faibles masses molaires en vue de la préparation de copolymères amphiphiles de composition peu ou solubles dans l'eau, nous nous sommes intéressés à la synthèse du polystyrène de faibles masses molaires.

Le choix de la longueur de la partie hydrophobe des copolymères amphiphiles est fondamental si nous aspirons à l'auto-organisation de ces derniers en phase aqueuse. En effet, la masse molaire de la partie hydrophobe doit être inférieure à celle de la partie hydrophile. De plus, la masse molaire de la partie hydrophobe ne doit pas être trop élevée sinon le copolymère amphiphile risque d'être insoluble dans l'eau.

La Figure III-25 schématise le cas de l'augmentation de la masse molaire de la partie hydrophobe d'un copolymère amphiphile à rapport massique (bloc hydrophile)/(bloc hydrophobe) constant et égale à trois. Pour de faibles à très faibles masses molaires de la partie hydrophobe, le copolymère amphiphile est soluble dans l'eau. Pour des masses molaires plus élevées de la partie hydrophobe, le copolymère amphiphile devient

difficilement soluble dans l'eau, voire insoluble, i.e. il n'est pas directement dispersable dans l'eau. Ainsi, il est important de bien maîtriser la longueur des chaînes hydrophobes pour la conception des copolymères amphiphiles.

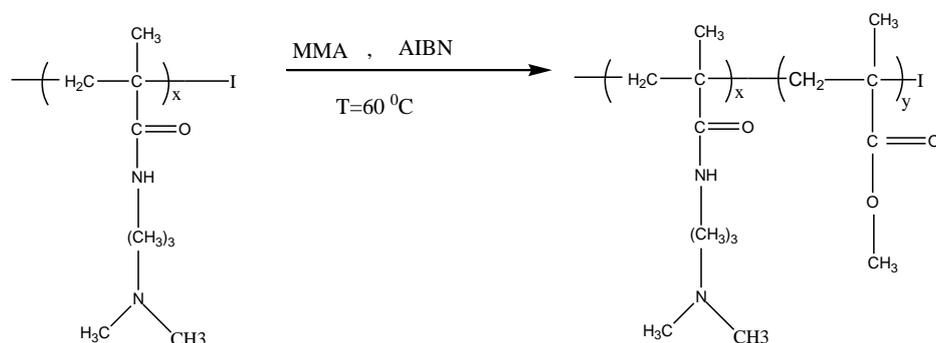


**Figure III-25 :** Variation de la solubilité d'un copolymère amphiphile avec l'augmentation de la masse molaire de la partie hydrophobe [3].

### 1- Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles *P(DAPMA-*b*- MMA)*:

La synthèse du copolymère à blocs *P(DAPMA-*b*- MMA)* est effectuée par ITP en utilisant le PDAPMA-I comme macro-agent de transfert décrit ci-dessus. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un barreau aimanté, on ajoute 0,84 g du PDAPMA-I brut synthétisé par RITP solubilisé dans 10mL du toluène à 80°C, 0,3 g de MMA et 0,005g d'AIBN.

Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 18 h à l'abri de la lumière. Le produit obtenu brut est purifié trois fois par dissolution dans du chloroforme et le précipité dans de l'éther éthylique afin d'éliminer les réactifs inactifs et/ou les produits secondaires éventuellement présents.

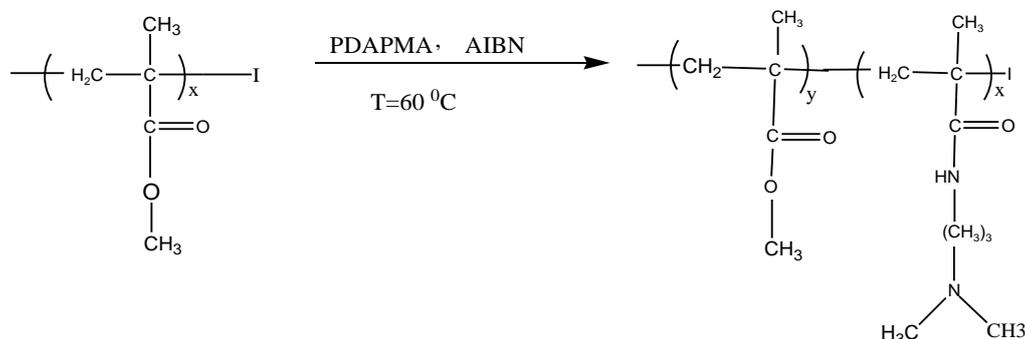


**Figure III-26 :** Synthèse du poly[N, N-3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide-*b* polyméthacrylate de méthyl] *P(DAPMA-*b*-MMA)*.

## 2- Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles P(MMA-*b*-DAPMA):

Le même protocole de synthèse a été effectué pour la synthèse du P(MMA-*b*- DAPMA) :

$m_{\text{PMMA-I}} = 1 \text{ g}$ ,  $m_{\text{AIBN}} = 0,005 \text{ g}$  (0,0304 mmol),  $m_{\text{DAPMA}} = 0,5 \text{ g}$ , 10 ml du toluène.

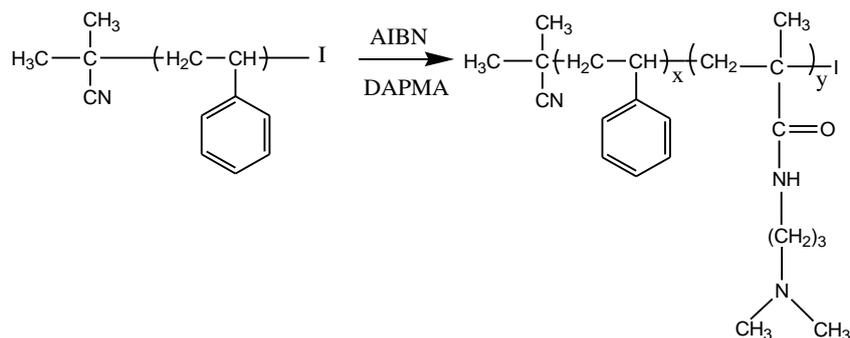


**Figure III-27 :** Synthèse du poly[méthacrylate de méthyl-*b*- N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide] P(MMA -*b*-DAPMA).

## 3- Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles P(S-*b*- DAPMA) :

La synthèse du copolymère à blocs P(S-*b*- DAPMA) est effectuée par ITP en solution dans le toluène en utilisant le PS-I comme macro-agent de transfert décrit ci-dessus. L'AIBN est utilisé comme source de radicaux. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un barreau aimanté sont ajoutés 1 g du PS-I brut synthétisé par RITP ( $1,298 \cdot 10^{-4}$  mol de PS-I calculé par  $M_{n,NMR}$ ), 5 g (0,02930 mol) de DAPMA, 0,05g ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol AIBN) et 10 mL du toluène.

Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 24 h à l'abri de la lumière. Le produit obtenu brut est purifié en trois fois par dissolution dans du chloroforme et précipitation dans de l'heptane afin d'éliminer les réactifs inactifs. Le rendement est de 94%.



**Figure III-28 :** Synthèse du poly(styrène -*b*-N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide) P(S -*b*-DAPMA).

Le copolymère diblocs P(S-*b*-DAPMA) est soluble dans beaucoup de solvant tels que : le  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF et l'acétone, et insolubles dans : Ether diéthylique et l'Heptane.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau suivant :

Polymères de départs	Copolymères obtenus	Conversion %
PDAPMA-I (6495,74 g/mol)	P(DAPMA- <i>b</i> - MMA)	83
PMMA-I (5318,62 g/mol)	P(MMA- <i>b</i> - DAPMA)	84
PS-I (5194,00 g/mol)	P(S- <i>b</i> - DAPMA)	94

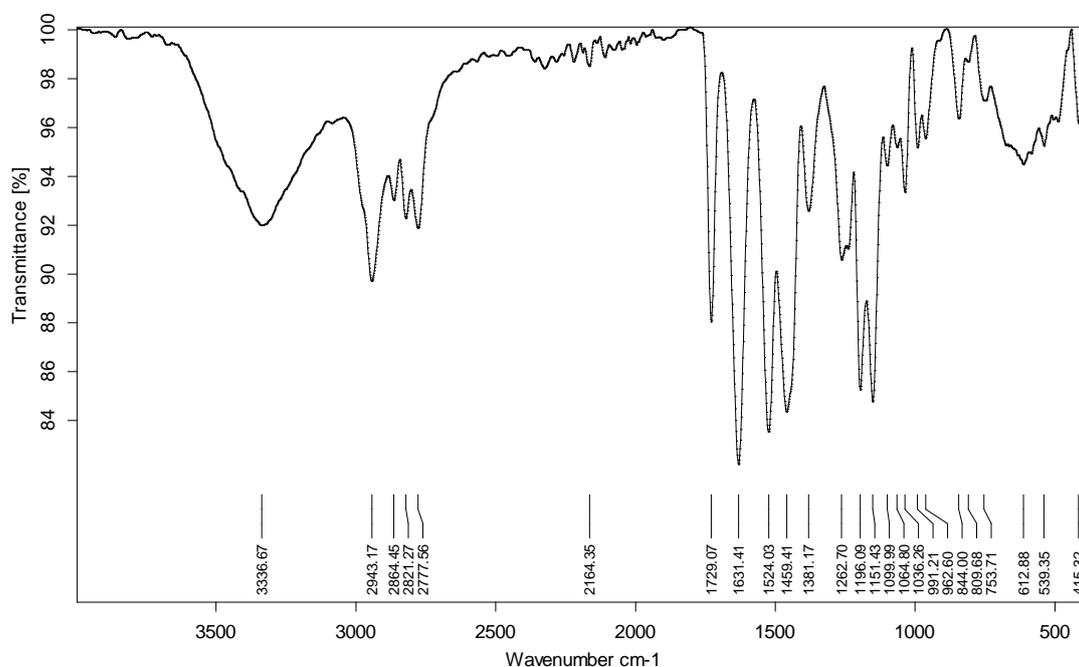
### III-4. Caractérisation des copolymères diblocs amphiphiles synthétisés:

Les polymères obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses telles que la spectroscopie FTIR-ATR, la résonance magnétique nucléaire (RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C) et la microanalyse EDX).

#### 1-Identification du copolymère diblocs amphiphile P(DAPMA-*b*-MMA) par IR, RMN <sup>1</sup>H et EDX:

##### a)- Analyse par spectroscopie d'adsorption IR du P(DAPMA-*b*-MMA):

L'analyse par spectroscopie infrarouge du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA) a donné lieu à un spectre représenté par la Figure III-29 :



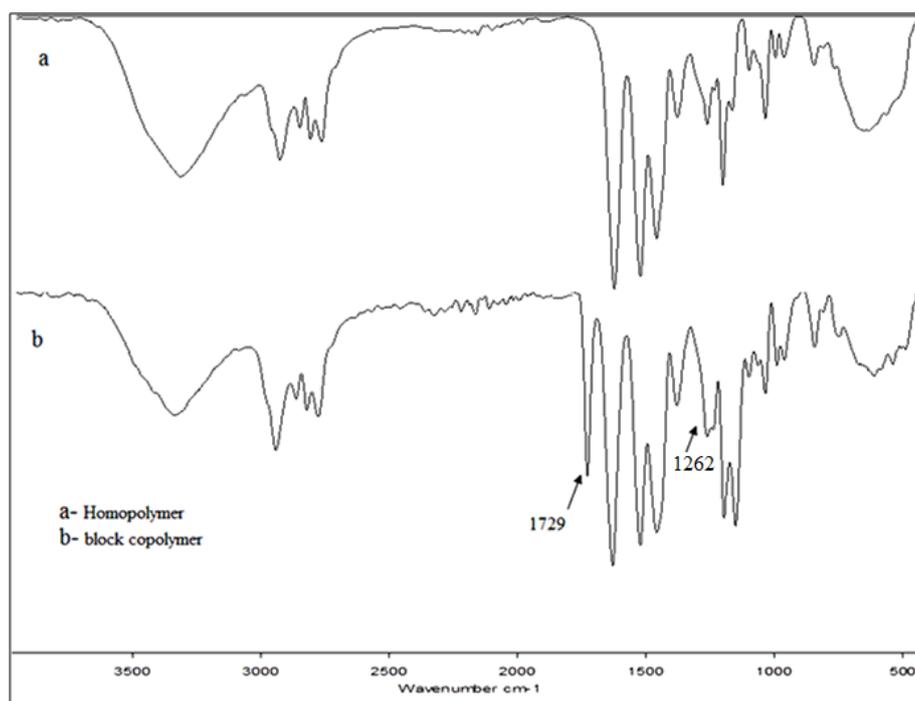
**Figure III-29:** Spectre FTIR du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA)

Les fréquences des différentes bandes d'absorption caractéristiques du **P(DAPMA-*b*-MMA)** apparaissent directement sur les spectres.

FT-IR (diamond):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3336$  [ $\nu(\text{N-H})$ ], 2777-2943 [ $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $\nu_{\text{CH}_2}$ ], 1631 [ $\nu(\text{C=O})$ , amide ], 1524 [ $\nu(\text{N-H})$ , amide], 1459 [ $\nu_{\text{C-N}}$ ], 1729 [ $\nu(\text{CO})$ , ester], 1262 [ $-\text{C-O-C}$ , ester].

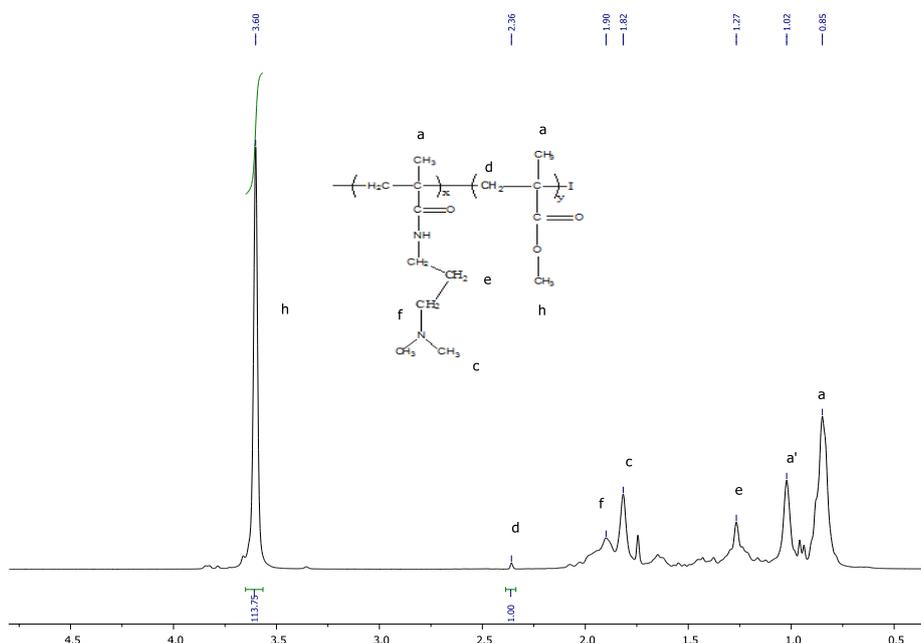
Le spectre fait apparaître en particulier une bande intense supplémentaire à  $1729 \text{ cm}^{-1}$  de la fonction C=O du méthacrylate de méthyle.

La Figure suivante représente un spectre superposé de l'analyse spectroscopie IR du prépolymère **PDAPMA-I** et du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA).



**Figure III-30** : Spectre FTIR superposé du homopolymère PDAPMA et copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA).

**b)- Analyse par RMN <sup>1</sup>H du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA) :**

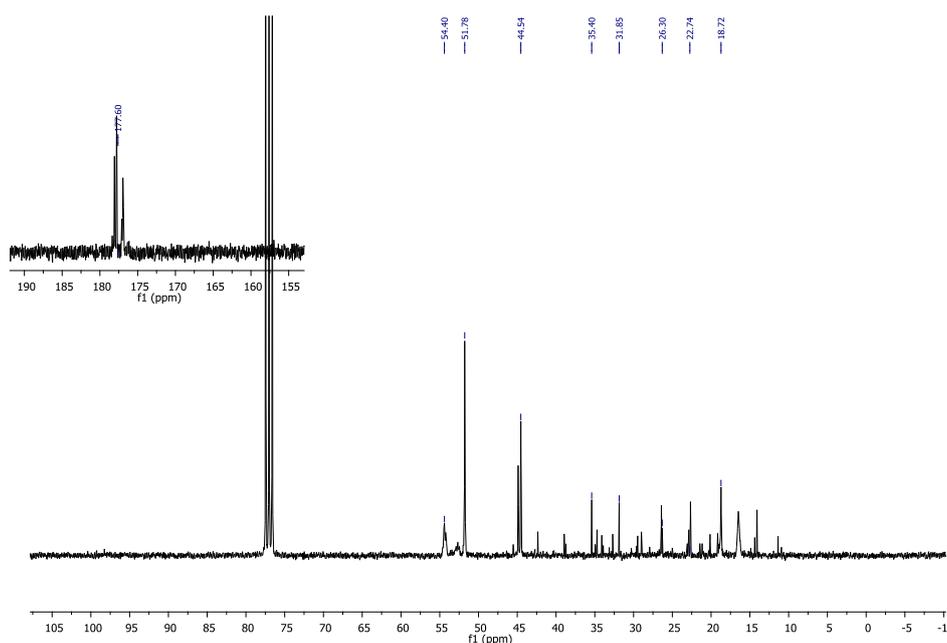


**Figure III-31 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA).

Le spectre du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA) ressemble à celui de l'homopolymère correspondant avec des signaux supplémentaires du méthoxy (OCH<sub>3</sub>) (h = 3,60 ppm), les signaux (a') correspondant aux CH<sub>3</sub> des extrémités des chaînes.  $M_n = M_{n(PMMA, RMN)} + DP_n \times M_{PDAPMA}$  ( $DP_n (MMA, RMN) = (3I_f / 6I_1) = (2 \times 113,75 / 3)$ )

$$M_{n, RMN} = 6495,74 + 75,83 \times 100,11 = 14087,41 \text{ g.mol}^{-1}$$

**c)- Analyse par RMN <sup>13</sup>C du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA) :**



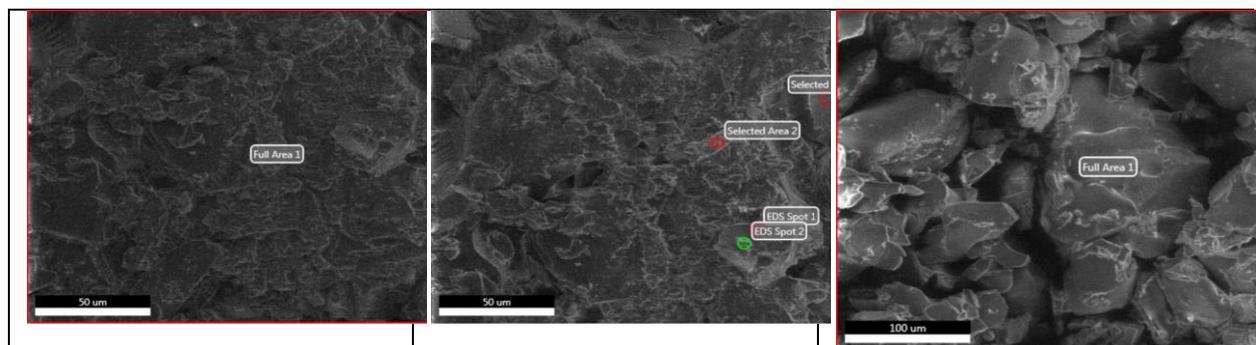
**Figure III-32 :** Spectre RMN <sup>13</sup>C du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA).

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA) montre la présence des principaux signaux relatifs aux groupements d'atomes de carbone suivants :

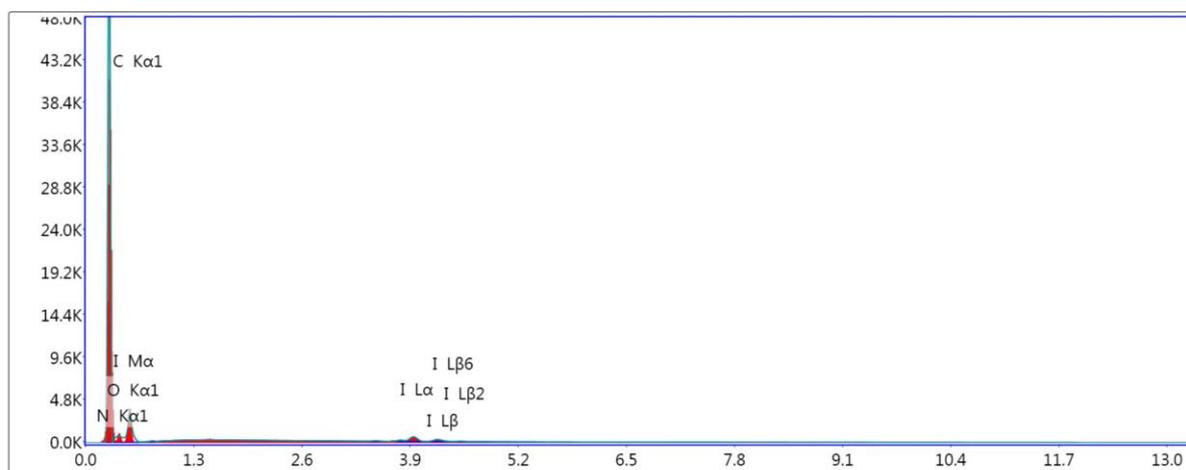
- Un signal situé à 177 ppm correspond au carbone  $\text{C}=\text{O}$  de l'ester.
- Un signal situé à 176,5 ppm correspond au carbone  $\text{C}=\text{O}$  de l'amide.
- Un signal situé à 51 ppm correspond au carbone  $\text{CH}_2\text{-N}$ .
- Un signal situé à 44 ppm correspond au carbone  $\text{CH}_3\text{-O}$ .
- Un signal situé à 55 ppm correspond au carbone  $\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$ .
- Un signal situé à 18 ppm correspond au carbone  $\text{CH}_3\text{-C}$ .
- Un signal situé à 26 ppm correspond au carbone  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ .

*d)- Analyse par microanalyse EDX du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA) :*

Les microanalyses effectuées sont regroupés dans le tableau III-6 :



**Figure III-33.a :** Cartographie chimique (EDX) du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA).

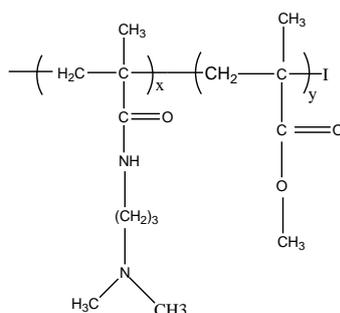


Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

**Figure III-33.b :** Spectre EDX du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA)

**Tableau III-6:** Les moyennes des pourcentages massiques et atomiques des différents éléments trouvés dans le copolymère diblocs P(DAPMA-*b*- MMA)

Elément	% poids	% Atomique
C	75,63	80,15
N	11,36	10,31
O	11,83	9,41
I	1,16	0,11



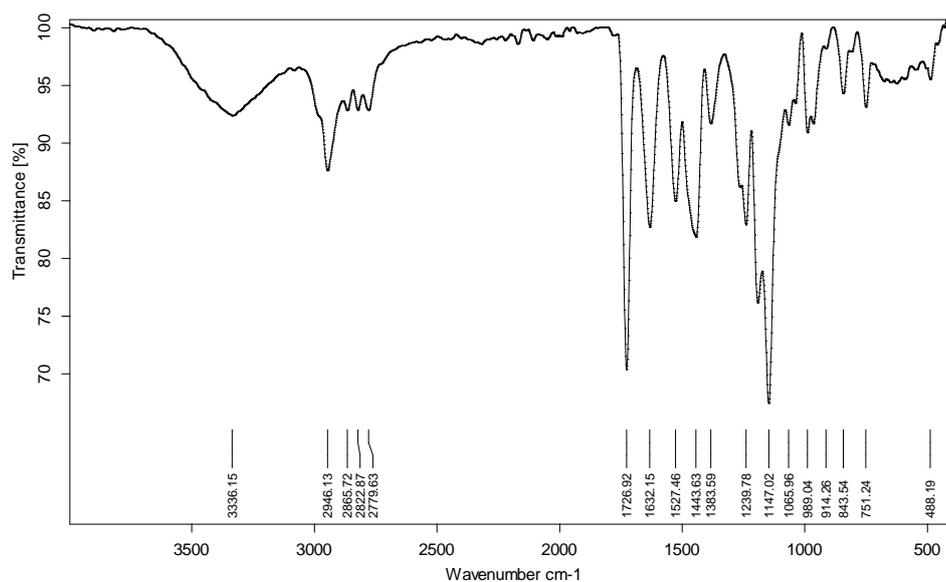
**Schéma III-2 :** Structure du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*- MMA)

En utilisant la formule chimique du copolymère P(DAPMA-*b*-MMA), les taux d'incorporation  $x$  et  $y$  du copolymère sont calculés à partir des microanalyses de l'azote N% obtient :  $x = 0,57$  et  $y = 0,43$

## 2-Identification du P(MMA-*b*- DAPMA) par IR, RMN $^1\text{H}$ et EDX:

### a)- Analyse par spectroscopie d'adsorption IR du P(MMA-*b*- DAPMA):

La figure III-34 représente le spectre IR du copolymère diblocs P(MMA-*b*- DAPMA) :

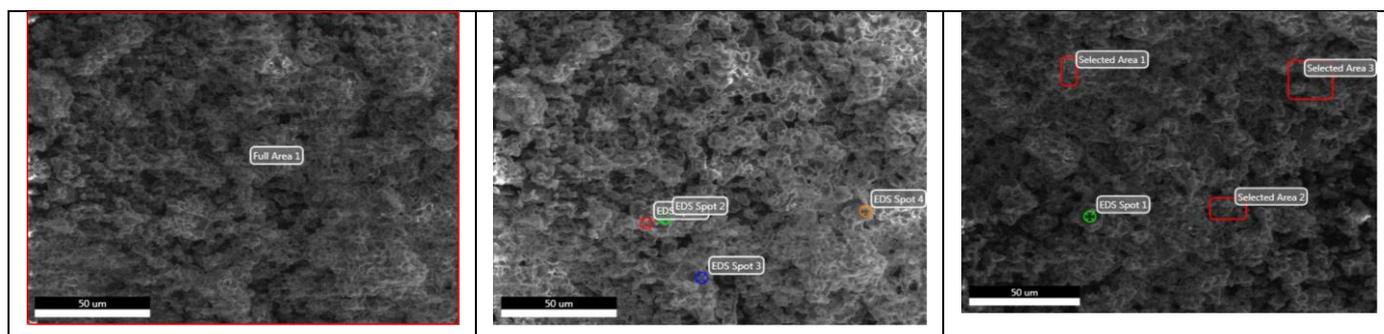


**Figure III-34 :** Spectre FTIR du copolymère diblocs P(MMA-*b*-DAPMA).

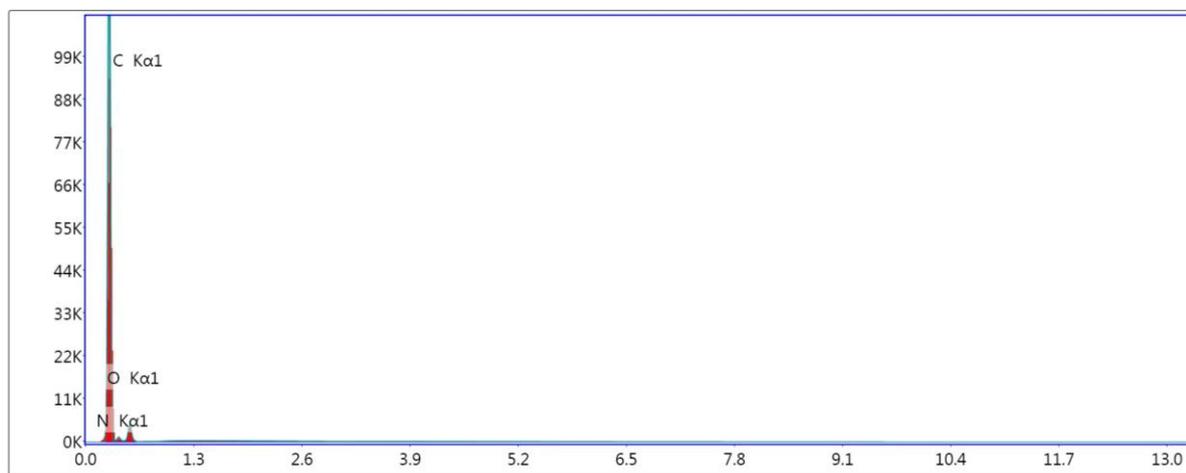
En comparant le spectre du P(MMA-*b*-DAPMA) avec celui de son précopolymère PMMA-I , on remarque l'apparition des bandes supplémentaire du PDAPMA caractéristiques aux:

- Une bande d'absorption large à  $3336\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison N-H.
- Une bande d'absorption à  $1632\text{ cm}^{-1}$  appartenant au groupe carbonyle C=O du groupement amide.
- Une bande d'absorption à  $1524\text{ cm}^{-1}$  du [(N-H), amide]
- Une bande d'absorption à  $1726\text{ cm}^{-1}$  appartenant au C=O du MMA.

**b)- Analyse par microanalyse EDX du copolymère diblocs P(MMA-*b*- DAPMA):**



**Figure III-35.a :** Cartographie chimique (EDX) du copolymère diblocs P(MMA-*b*-DAPMA)

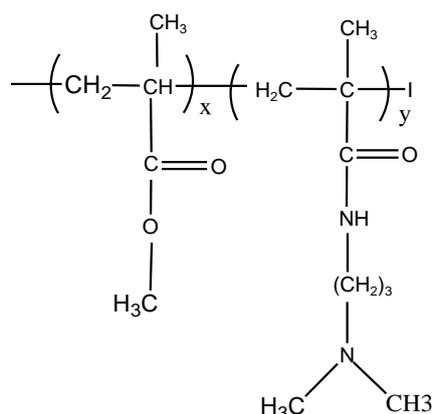


Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

**Figure III-35.b :** Spectre EDX du copolymère diblocs P(MMA-*b*-DAPMA)

**Tableau III-7 :** Les moyennes des pourcentages massiques et atomiques des différents éléments trouvés dans le copolymère diblocs P(MMA-*b*-DAPMA)

Elément	% poids	% Atomique
C	83,44	86,64
N	3,68	3,29
O	12,87	10,07



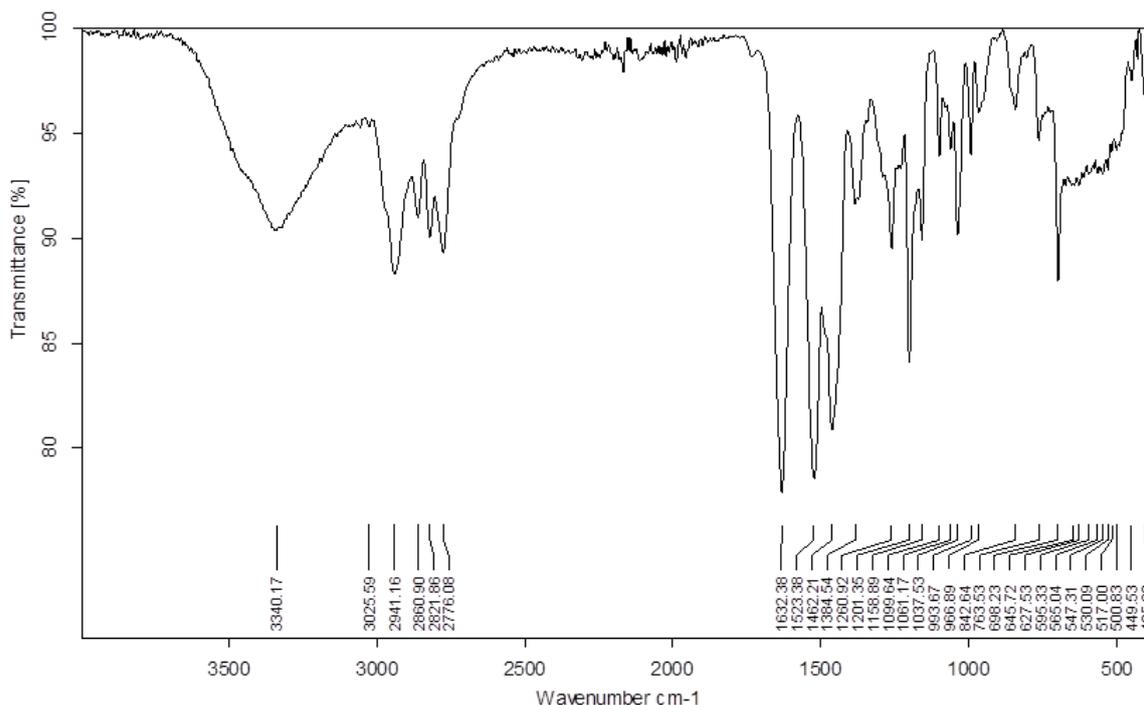
**Schéma III-3 :** Structure du copolymère diblocs P(MMA -*b*-DAPMA).

En utilisant la formule chimique du copolymère P(MMA-*b*-DAPMA), les taux d'incorporation  $x$  et  $y$  du copolymère sont calculés à partir des microanalyses de l'azote N% obtient :  $x = 0,86$  et  $y = 0,14$ .

### 3- Identification du P(S -*b*-DAPMA) par IR, RMN $^1\text{H}$ et EDX:

#### a)- Analyse par spectroscopie d'adsorption IR du P(S -*b*-DAPMA):

L'analyse par spectroscopie d'adsorption IR du P(S -*b*-DAPMA) donne lieu à un spectre représenté par le Figure III-36:



**Figure III-36 :** Spectre IR du polystyrène -*b*- N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide P(S -*b*-DAPMA).

L'examen du spectre nous a permis d'observer les principales bandes d'absorption caractéristiques relatives aux différents groupes d'atome présents dans le P(S -*b*-DAPMA).

Les principales bandes d'adsorption observées pour le polystyrène à partir du spectre de la Figure III-36, sont représentés ci-dessous:

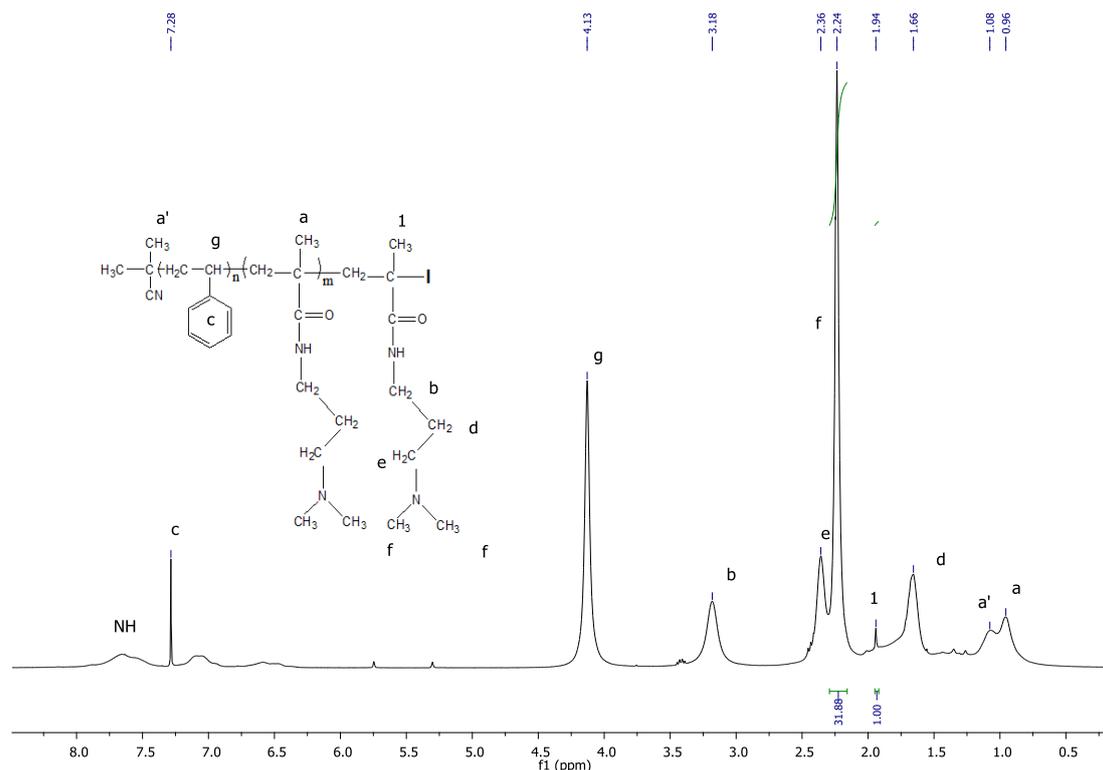
- Deux bandes d'absorption à  $3025\text{ cm}^{-1}$  correspond à C-H aromatique
- Une bande d'absorption à  $1523\text{ cm}^{-1}$  et à  $1600\text{ cm}^{-1}$  d'élongation C = C du cycle aromatique.

On observe en plus les bandes caractéristiques du PDAPMA:

- Une bande d'absorption large à  $3330\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison N-H.
- Une bande d'absorption à  $1632\text{ cm}^{-1}$  appartenant au groupe carbonyle C=O de la fonction amide.
- Une bande d'absorption à  $1523\text{ cm}^{-1}$  du [(N-H), amide].

***b*- Analyse par RMN  $^1\text{H}$  :**

Afin de procéder à l'identification structurale du copolymère obtenu, le P(S -*b*-DAPMA) a été soumis à l'analyse par RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre obtenu est porté sur la Figure III-37 :



**Figure III-37 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly(styrène -*b*- N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide) P(S -*b*-DAPMA).

La Figure III-37 indique la présence des principaux signaux et déplacement chimiques relatifs aux atomes d'hydrogène :

- Deux signaux vers 0,96 et 1,15 ppm qui correspondent aux groupements  $-\text{CH}_3$  (a) et (a').
- Un signal vers 3,18 ppm qui correspond aux groupements  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$ (b) .
- Un signal situé à 1,66ppm  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (d).
- Un signal situé à 2,36 ppm qui caractérise  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (e).
- Un signal situé à 2,24 ppm qui caractérise  $\text{N}-\text{CH}_3$  (f).
- Un signal situé à 4,13 ppm qui caractérise les protons CH lié au noyau aromatique (g).
- Un signal situé à 7,28 ppm qui caractérise les protons du noyau aromatique.
- Un pic vers 1,95 ppm caractéristique au  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{I}$  du groupement terminal (1).

A partir du spectre présenté ci-dessous nous calculons une  $M_{n,\text{RMN}}$  du polymère à blocs P(S -*b*-DAPMA) :

$$M_n = M_n(\text{PS}) + DP_n(\text{PDAPMA, RMN}) \times M_{\text{PDAPMA}} \quad (DP_n(\text{PDAPMA, RMN}) = (3I_f/6I_1) = (3 \times 31,88/6))$$

$$M_{n,\text{RMN}} = 5194,00 + 15,93 \times 170,27 = 7906,4 \text{ g.mol}^{-1}$$



A partir des résultats trouvés de pourcentages massiques et atomiques des différents éléments, nous pouvons déterminer x et y.

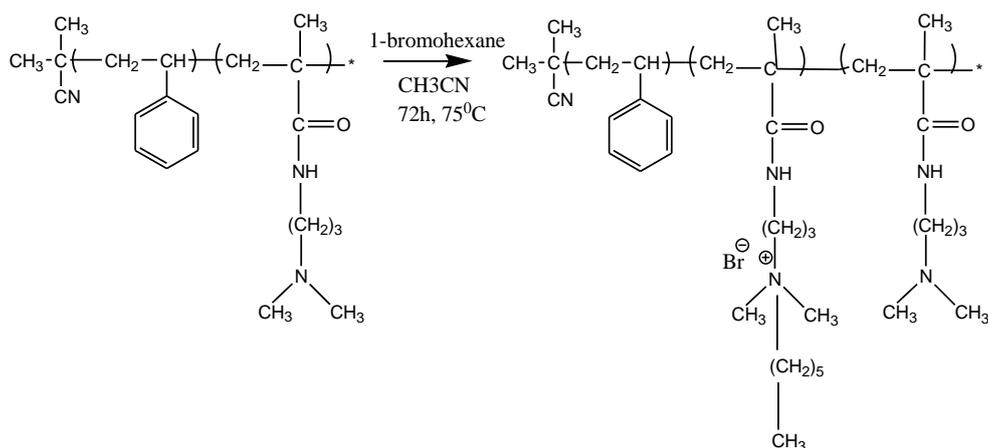
Où x est la fraction molaire en premier bloc PS et y la fraction molaire en deuxième bloc (PDAPMA) dans le copolymère P(S-*b*-DAPMA) : x=0,63 et y=0,37

#### III-4. Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs amphiphiles cationiques par quaternisation:

La quaternisation est une autre voie de transformation chimique de copolymères précurseurs en copolymères amphiphiles cationiques.

On obtient les copolymères diblocs amphiphiles cationiques par la quaternisation de la fonction amine tertiaire par le 1-bromohexane .

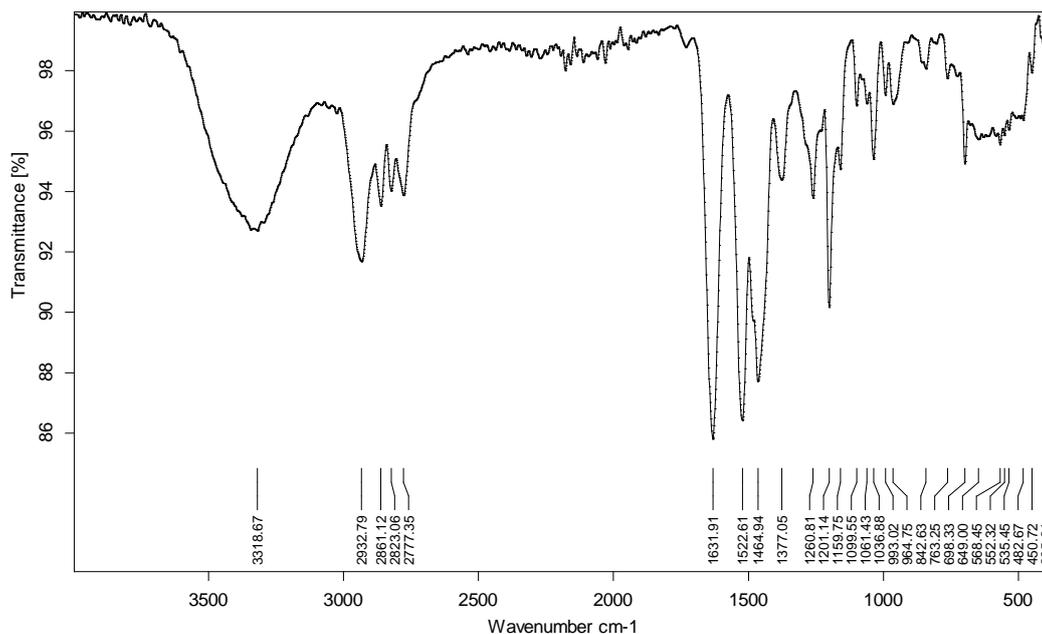
La quaternisation des copolymères précurseurs est réalisée en utilisant un excès du 1-bromohexane et en opérant dans l'acétonitrile comme solvant de quaternisation à 75 °C pendant 72h.



**Figure III-39 :** Schéma de synthèse poly(styrène -*b*- N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide) quaternisé P(S -*b*-DAPMA<sup>+</sup>).

#### a)- Analyse par spectroscopie d'absorption AFTR-IR :

La Figure ci-dessous représente le spectre IR du copolymère quaternisé : poly(styrène -*b*- N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide) quaternisé P(S-*b*-DAPMA<sup>+</sup>)

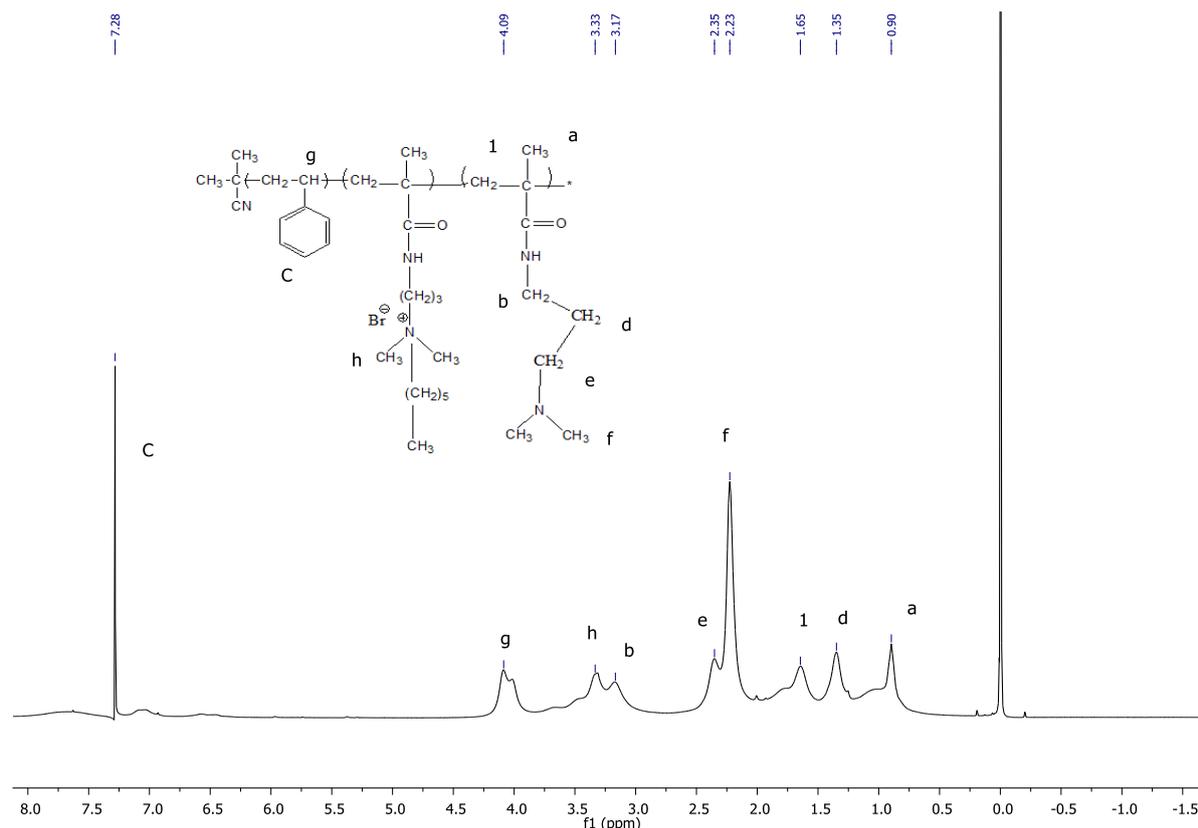


**Figure III-40:** Spectre IR du poly(styrène -*b*- N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide) quaternisé P(S -*b*-DAPMA<sup>+</sup>).

FT-IR (diamond):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3336 [\nu(\text{N-H})]$ ,  $2943 [\nu_{\text{C-H}}]$ ,  $2777.5\text{-}2943 [\nu_{\text{CH}_2}, [\nu_{\text{CH}_3}]]$ ,  $1631 [\nu(\text{C=O}), \text{amide}]$ ,  $1524[\delta(\text{N-H}), \text{amide}]$ ,  $1459 [\delta_{\text{C-N}}]$ ,  $3025 \text{ cm}^{-1}[\nu_{\text{C-H}}, \text{aromatique}]$ ,  $1451,7 \text{ cm}^{-1}$  déformation  $\text{CH}_2 + \text{C} = \text{C}$  du cycle aromatique. Le spectre IR ressemble à celui de la Figure III-36 (p111) avec une légère amplification des groupes  $\text{CH}_2$  supplémentaires à  $2930 \text{ cm}^{-1}$ .

**b)- Analyse par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H :**

Le spectre présenté par la Figure III-44, montre la présence des principaux signaux relatifs au poly(styrène-*b*-N,N-3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide) quaternisé P(S-*b*-DAPMA<sup>+</sup>).



**Figure III-41:** Spectre RMN <sup>1</sup>H du poly(styrène-*b*- N, N- 3-Diméthylaminopropyl Méthacrylamide) quaternisé P(S -*b*-DAPMA<sup>+</sup>).

Le spectre du copolymère quaternisé P(S-*b*-DAPMA<sup>+</sup>) ressemble à celui du P(S-*b*-DAPMA) avec en plus :

- Apparition d'un pic supplémentaire : -N<sup>+</sup> CH<sub>3</sub> à 3,33 ppm (h).
- La réapparition du pic -N-CH<sub>3</sub> à 2,35 ppm indique que le copolymère est partiellement quaternisé (f).

### III-5. Conclusion:

Dans ce chapitre, la synthèse de polymères par RITP à partir de monomères (DAPMA, styrène et MMA) a été traitée. La RITP de chacun de ces monomères activés comprend des particularités à prendre en compte afin d'avoir des architectures contrôlées.

Tous les polymères synthétisés sont facilement caractérisés pour leur grande solubilité dans beaucoup de solvants organiques et avec des rendements très quantitatifs.

Pour tous les composés étudiés, la large utilisation des techniques IR, RMN <sup>1</sup>H, analyse élémentaire et EDX a permis de vérifier et caractériser avec précision leur structure chimiques.

**Références bibliographiques:**

- [1] Boyer C., Lacroix-Desmazes P., Robin J-J., Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*; 39; 4044-4053,(2006).
- [2] Patra B. N., Rayeroux D., Lacroix-Desmazes P., Synthesis of cationic amphiphilic diblock copolymers of poly(vinylbenzyl triethylammonium chloride) and polystyrene by reverse iodine transfer polymerization (RITP). *Reactive & Functional Polymers*, 70, 408–413, (2010).
- [3] David RAYEROUX, Thèse de Doctorat, polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP) : synthèse de copolymères amphiphiles,(2012).
- [4] Tonelli, A. E., *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*. Wiley- VCH: New York, (1989).
- [5] Lacroix-Desmazes P., Severac R., Otazaghine B., Boutevin B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 44, 683-684,(2003).
- [6] Lacroix-Desmazes P., Severac R., Boutevin B., Bodart V., Kurowski V., *Wo Pat.* 2004094356, (2004).
- [7] Tonnar, J., Lacroix-Desmazes, P., Controlled Radical Polymerization of Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate by Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) in Miniemulsion: Use of Hydrogen Peroxide as Oxidant, *ACS Symp. Ser.*, 1024, 65-79,(2009).
- [8] Villa-Hernandez, A. M.; Enrique-Medrano, F. J.; Guerrero-Santos, R.; Lacroix-Desmazes, P., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* , 52, 590-591,(2011).
- [9] American Polymer Standards Corporation (<http://www.ampolymer.com/Mark-HouwinkParameters.html>).

---

---

*Chapitre IV :*

*Etude des propriétés d'auto-assemblage  
des polymères en solution aqueuse*

---

---

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

### **I- Introduction :**

Les polymères amphiphiles ont attiré les chercheurs pour les propriétés qui en découlent et leurs applications potentielles. Ces polymères sont capables de s'auto-organiser en présence d'eau, dans des structures ayant des tailles allant à l'échelle nanométrique.

Pour caractériser le comportement des polymères amphiphiles et la structure des organisations en solution. Une large étude en viscosimétrie est réalisée pour déterminer le type de conformation adoptée par les polymères amphiphiles lorsqu'ils sont mis en solutions aqueuses.

Lorsque les polymères amphiphiles sont utilisés en milieux aqueux, une propriété très étudiée est leur caractère associatif, conséquence de l'effet hydrophobe s'exerçant sur leurs parties peu ou non polaires, principalement des chaînes hydrocarbonées. L'agrégation de ces chaînes se manifeste alors de manière intermoléculaire (macrosurfactants) ou intramoléculaire (polysavons). Les structures macromoléculaires mises au point dans ce travail ont la particularité de présenter des amphiphiles en peigne et des copolymères amphiphiles diblocs, leur permettant de se comporter comme des polysavons "polysoaps" et des macrosurfactants. L'influence de différents paramètres tels que : la longueur de la chaîne hydrophobe, le taux de quaternisation et également le type du comonomère des copolymères envisagés seront étudiés dans cette partie.

Ensuite, une étude tensiométrique a été réalisée pour déterminer la concentration d'agrégation critique de ces polymères amphiphiles. La tension superficielle a été mesurée par la méthode de la plaque avec un tensiomètre numérique TDS Gibertini et la méthode de la goutte pendante. Toutes les solutions de polymères ont été préparées et maintenues à 25°C. La taille des particules a été examinée à l'aide d'une technique complémentaire telle que le Zetamètre (Zetasizer Nano de Malvern Instruments) ensuite l'étude du potentiel zéta des polymères synthétisés a été réalisée. La mesure du potentiel zéta découle de la détermination de la mobilité des particules. Il est aussi utilisé pour déterminer le degré de charge de la surface des nanoparticules.

**Partie I : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères amphiphiles en peigne :**

Cette partie est consacrée à la description des phénomènes d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles cationiques en peigne variant par la taille de la chaîne alkyle latérale hydrophobe et la structure de comonomère (polymères amphiphiles cationique en peigne synthétisés dans le chapitre II).

**1- Etude viscosimétrique :**

Une large étude viscosimétrique a été réalisée pour déterminer le type de conformation des polymères amphiphiles en peigne synthétisés lorsqu'ils sont en présence d'une quantité variable d'eau.

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

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\phi \quad \text{Équation (IV.1)}$$

$\eta_0$  : la viscosité du solvant.

Avec 
$$\phi = \frac{C}{M} \cdot N \cdot V_h \quad \text{Équation (IV.2)}$$

Où  $C$  est la concentration (g/mL) du polymère,  $N$  le nombre d'Avogadro,  $V_h$  le volume hydrodynamique et  $M$  la masse molaire du polymère (g/mol).

La majorité des polymères présentent une évolution linéaire de  $\eta_{\text{red}}$  en fonction de leurs concentrations selon de la relation d'Huggins suivante [1] :

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

$$\eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad \text{Équation}$$

(IV.3)

$K_H$ : est la constante de Huggins qui est indépendante de la concentration.  $C$  est une constante empirique reliée aux interactions hydrodynamiques intermoléculaires (interactions polymère/solvant).

L'étude de solutions de polymères amphiphiles par la technique de viscosimétrie a déjà fait l'objet de travaux antérieurs. Strauss a étudié le comportement viscosimétrique du poly (bromure de 1-dodécyl-2-vinylpyridinium) (taux de quaternisation = 33,7%). L'étude a montré que le polymère présente des viscosités réduites en solutions aqueuses nettement inférieures à celles de la poly(2-vinylpyridine) de départ. L'interprétation a été d'admettre que le polysavon adopte une structure compacte en solution aqueuse due à l'agrégation des chaînes alkyles en micro-domaine [2].

Une étude a été réalisée sur le poly ( N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide) totalement quaternisé à l'aide de bromures alkyle R-Br ( $R=C_{12}H_{25}$ ,  $C_{14}H_{29}$ ,  $C_{16}H_{33}$ ) [3], les auteurs ont analysé l'influence de la taille des chaînes alkyles hydrophobes. L'étude a montré que ces polymères présentent des viscosités réduites en solutions aqueuses identiques à celles des polysavons, due à l'agrégation des chaînes latérales hydrophobes dans des micro-domaines, cette agrégation est facilitée en fonction de l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale.

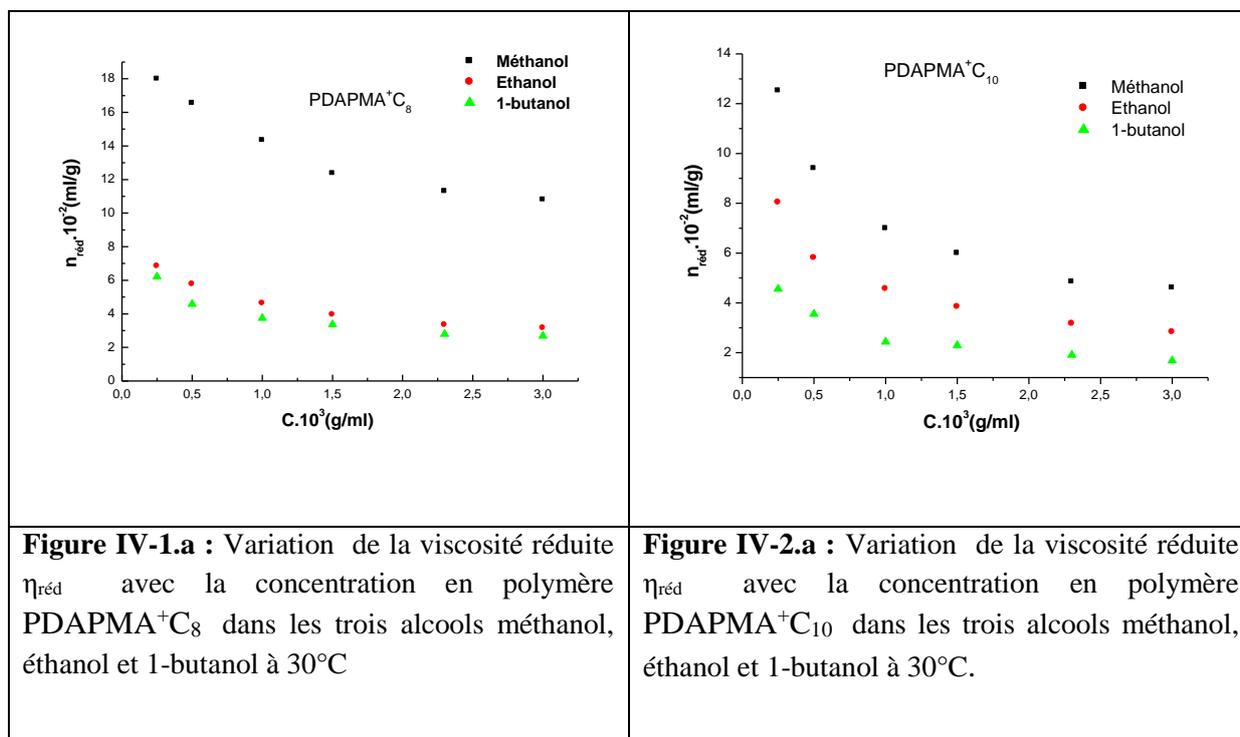
Les copolymères amphiphiles montrent d'importantes modifications du comportement selon leur composition. Une étude a été réalisée sur le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-2-diméthylaminoéthylméthacrylate) modifié par quaternisation en présence des bromures d'alkyle de taille différente ( $C_8H_{17}Br$ ,  $C_{12}H_{25}Br$ ,  $C_{16}H_{33}Br$ ) [4]. Les auteurs ont analysé l'influence de la taille des chaînes alkyles hydrophobes ainsi que celle du taux en unités quaternisées : la formation de micro domaines est facilitée pour les copolymères ayant des faibles taux d'unités quaternisées par des chaînes alkyles longues comparativement à ceux ayant un taux élevé d'unités quaternisées avec des chaînes alkyles courtes.

Dans cette étude, l'objectif était d'analyser l'influence de l'eau sur la viscosité de solutions de ces polymères et détecter ainsi les processus éventuels d'agrégation par effet hydrophobe des chaînes alkyles disposées en dents de peigne tout au long de l'enchaînement macromoléculaire.

Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

**a) Etude viscosimétrique dans les alcools purs :**

On a vu précédemment que les solutions des polymères synthétisés dans le chloroforme avaient un comportement viscosimétrique régulier (variation linéaire décroissante de  $\eta_{red}$  avec la concentration) permettant de définir une viscosité intrinsèque. Il était intéressant de voir leurs comportements dans les solutions alcooliques. Nous avons alors fait varier les viscosités réduites des deux polymères **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>** et **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>** en fonction de leurs concentrations dans les trois alcools suivants: méthanol, éthanol et 1-Butanol (figures IV-1.a et IV-2.a).



L'étude du comportement de ces polymères permet de constater les points suivants:

- Il s'agit bien de propriétés de polyélectrolytes en solution où la viscosité diminue en fonction des concentrations.
- La viscosité réduite des solutions dans ces trois alcools est bien plus élevée que dans le chloroforme et cela d'autant plus que la concentration en polymère est plus faible.
- Le comportement de ces polymères pourrait obéir à la relation de Fuoss–Strauss sous sa forme linéaire par l'équation suivante:

$$\frac{1}{\eta_{red}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \sqrt{C} \quad \text{Équation (IV.4)}$$

Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

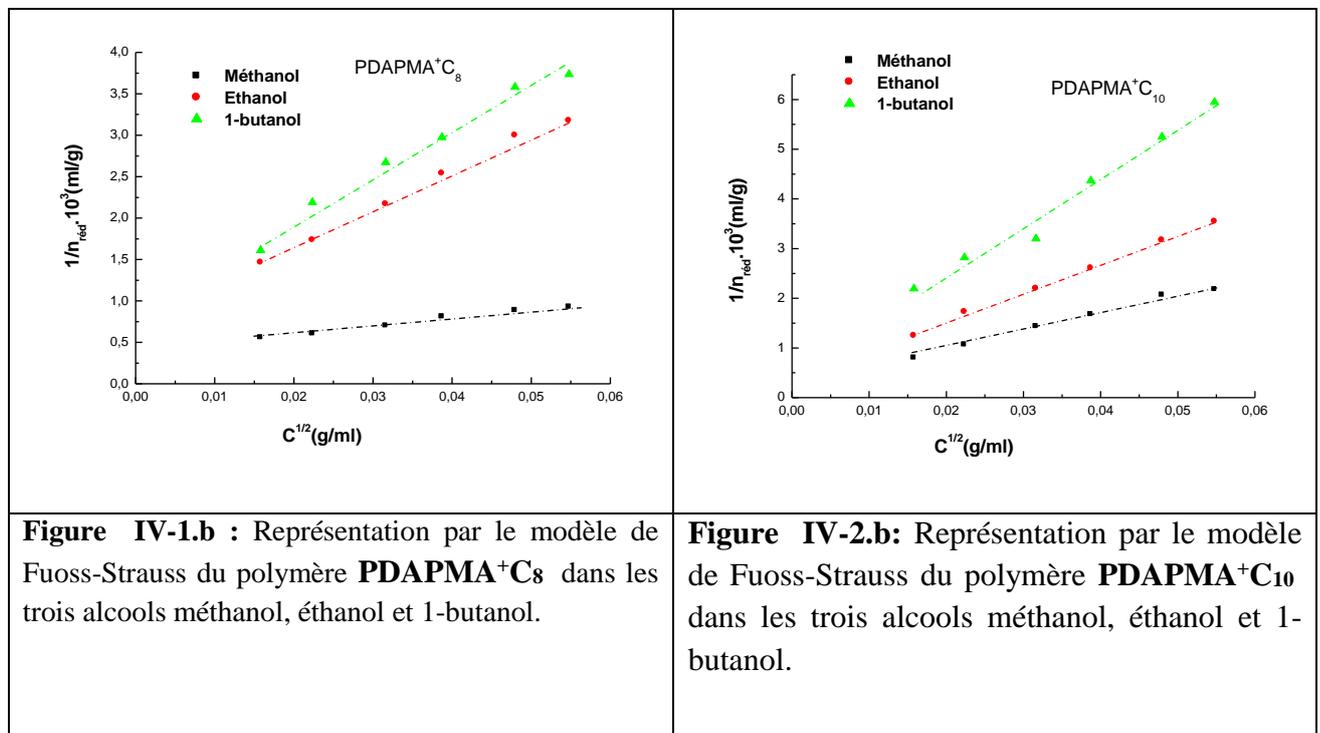
Cela permet de déduire les valeurs des paramètres A et B (Tableau IV-1) dans le méthanol, éthanol et le 1-butanol ;

Où A: représente la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ , caractéristique de la dimension de la macromolécule en solution,

$B.C^{1/2}$ : reflète l'effet des forces électrostatiques entre les charges du polymère et les ions bromures.

B : dépend de la constante diélectrique du milieu.

Afin de vérifier toutes ces hypothèses nous avons tracés  $(1/\eta_{red})$  des mêmes polymères dans les mêmes solvants en fonction de la racine carrée des concentrations (figures IV-1.b et IV-1.b).



Les paramètres de Fuoss–Strauss A et B ont été déterminés à partir des deux graphes (IV-1.b) et (IV-2.b) comme suite:

$1/A$ : est obtenu par extrapolation des courbes à concentration nulle.

$B/A$ : représente les pentes des courbes linéaires.

Selon l'expression de Frish et Simha [4], on peut déduire  $C^*$  :

Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

$$C^* = \frac{1}{[\eta]}$$

Équation (IV.5)

A=[ $\eta$ ] : La viscosité intrinsèque.

C\*: est la concentration critique de recouvrement, elle représente la limite entre le régime dilué et le régime semi dilué pour une solution de polymère. C'est en fait une plage de concentrations de transition entre les deux régimes.

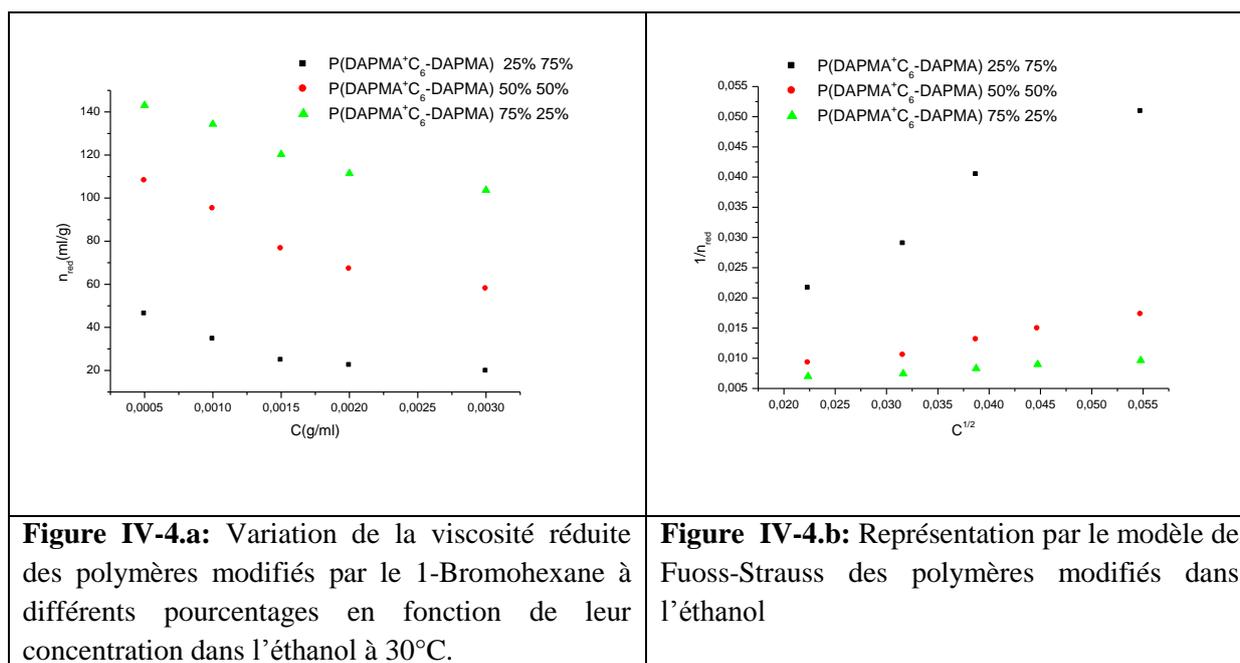
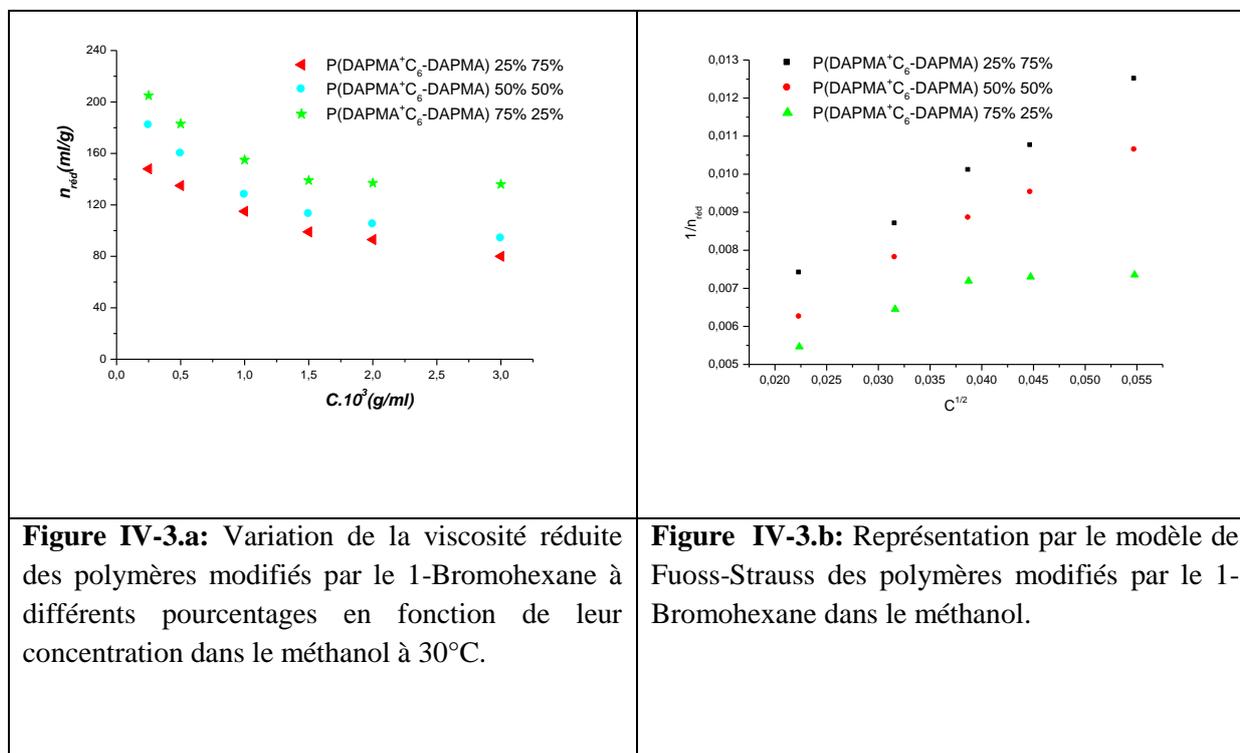
Pour C<C\*, nos solutions sont dans le régime dilué alors pour que pour C>C\*, elles appartiennent au régime semi dilué.

**Tableau IV-1 :** Paramètres de Fuoss–Strauss des polymères **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>** et **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>** dans différents alcools à 30°C.

Solvant	PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub>			PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub>		
	A (mL/g)	C*(g/mL)	B (mL <sup>1/2</sup> /g <sup>1/2</sup> )	A (mL/g)	C*(g/mL)	B (mL <sup>1/2</sup> /g <sup>1/2</sup> )
MeOH	2500	0,0004	18,83	3333	0,0003	121,32
EtOH	1428	0,0007	65,28	2500	0,0004	145,5
1-BuOH	1111	0.0009	60,22	2000	0,0005	195,2

En comparant les valeurs de A (la viscosité intrinsèque) dans les trois alcools, on constate que selon le solvant, les polymères amphiphiles (**PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>**, **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>**) adoptent une forme globale qui est une conformation ou un ensemble de conformation solvatées plus ou moins déployées. C'est dans le méthanol que s'établit le meilleur compromis entre la solvation de la partie polaire et ionique et celle de la partie non polaire constituées principalement par les chaînes alkyles aboutissant à une taille finale de la macromolécule la plus élevée.

**2. Viscosité des polymères modifiés :**



#### Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

--	--

On remarque que la viscosité réduite des polymères modifiés **P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA)** augmente en fonction de la concentration et cela d'autant plus que la concentration en polymère est plus faible. Ces polymères modifiés ont un comportement polyélectrolyte particulièrement visible par la forte augmentation de la viscosité aux fortes dilutions.

L'étude montre que ces polymères modifiés présentent des viscosités réduites en solutions alcooliques nettement plus élevées par l'excès de bromohexane ajouté.

On remarque que la formation des agrégations intramoléculaires type hydrophobe est facilitée pour les polymères modifiés ayant des faibles taux d'unités quaternisées.

Le tableau suivant représente les paramètres de Fuoss-Strauss calculés à partir de l'équation (VI-4) :

	Méthanol		Ethanol	
	A	B	A	B
P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub> -DAPMA)				
25 % / 75 %	263	41,3	1000	944,6
50 % / 50 %	294	39,61	333	86,6
75 % / 25 %	222	13	204	17,7

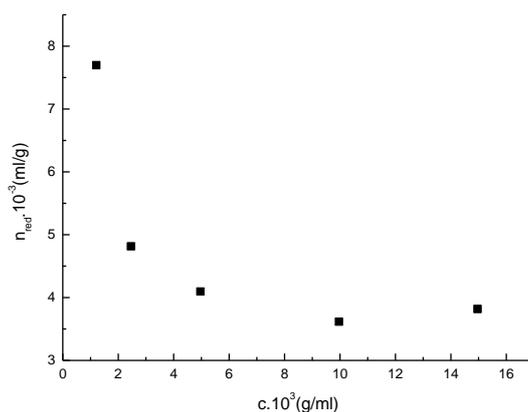
##### **b) Etude viscosimétrique dans les mélanges hydro-alcooliques :**

La viscosimétrie est une méthode simple à mettre en œuvre, elle renseigne sur les variations de conformations des polymères en solutions. En effet la viscosité réduite  $\eta_{red}$  est liée au volume hydrodynamique des macromolécules en solution et les informations ainsi obtenues reflètent l'existence d'associations soit intermoléculaires soit intramoléculaires.

Dans le cas des polyélectrolytes, la viscosité de la solution dépend de façon très importante de la force ionique ; en effet l'expansion de la chaîne est liée aux répulsions électrostatiques à longue distance.

L'examen du diagramme obtenu (figures IV-5) avec le polymère **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>** étudié dans l'eau, fait apparaître que la variation de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  diminue avec la concentration en polymère, il s'agit d'un polyélectrolyte.

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse



**Figure IV-5:** Variation de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  avec la concentration du polymère PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub> dans un mélange méthanol/eau à 30°C

Dans l'eau, les polymères avec une chaîne latérale supérieure à six (C6) ne sont pas solubles mais nous remarquons qu'ils gonflent notamment quand on les laisse plusieurs jours dans l'eau. La forte solubilité de la plupart de ces polymères dans le méthanol et la miscibilité complète de cet alcool avec l'eau permet de réaliser une étude complète. En effet, en augmentant de façon progressive la teneur en eau de la solution de polymère dans le méthanol, on peut observer les changements de conformation de la macromolécule dissoute.

Les résultats des comportements de nos polymères et copolymères dans les mélanges eau/méthanol sont représentés sous forme de diagrammes (figures IV-6.a à IV-9.a), chaque diagramme concerne un polymère donné dans un mélange hydrométhanolique. Chaque diagramme est constitué d'un ensemble de courbes décrivant l'évolution de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  du polymère en fonction de sa concentration pour les teneurs variables en eau du mélange eau/méthanol. Cette représentation type Huggins ( $\eta_{red}$  en fonction de la concentration) est suivie d'un autre diagramme reprenant les évolutions précédentes, représentées cette fois selon le modèle Fuoss-Strauss ( $1/\eta_{red}$  en fonction de la concentration) (figures IV-6.b à III-6.b).

La caractéristique la plus importante observée est le niveau élevé des valeurs de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  assez proches de celles observées dans le méthanol pur, tant que le teneur en eau ne dépasse pas une certaine valeur. Au-delà de cette valeur, la viscosité s'effondre brutalement et  $\eta_{red}$  atteint souvent des valeurs extrêmement faibles.

La chute très importante de la viscosité qui résulte de l'addition d'eau ne peut être possible que si l'agrégation hydrophobe des chaînes alkyles a eu lieu de manière interne provoquant un

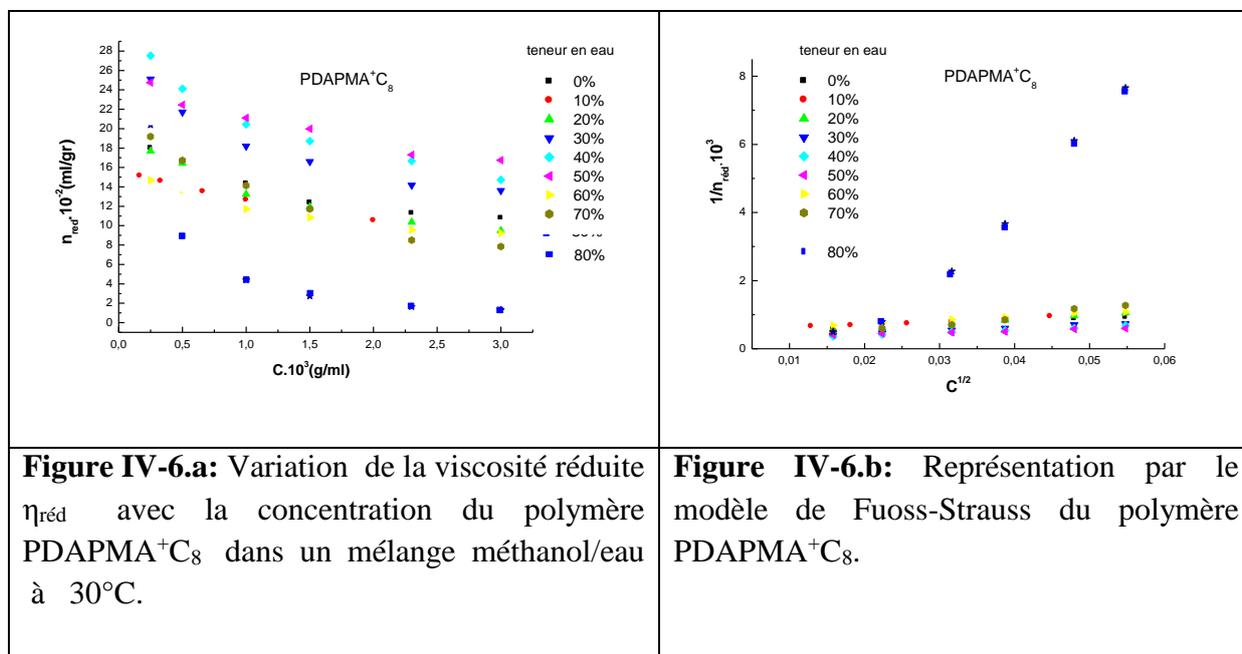
## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

repliement des macromoléculaires, une réduction de leur solvation et donc une forte diminution du volume hydrodynamique. Etant donné les contraintes géométriques lors de repliement d'un enchaînement macromoléculaire, le résultat d'une agrégation intramoléculaire est dû à la formation de petits domaines hydrophobes, micro- ou nano-domaine.

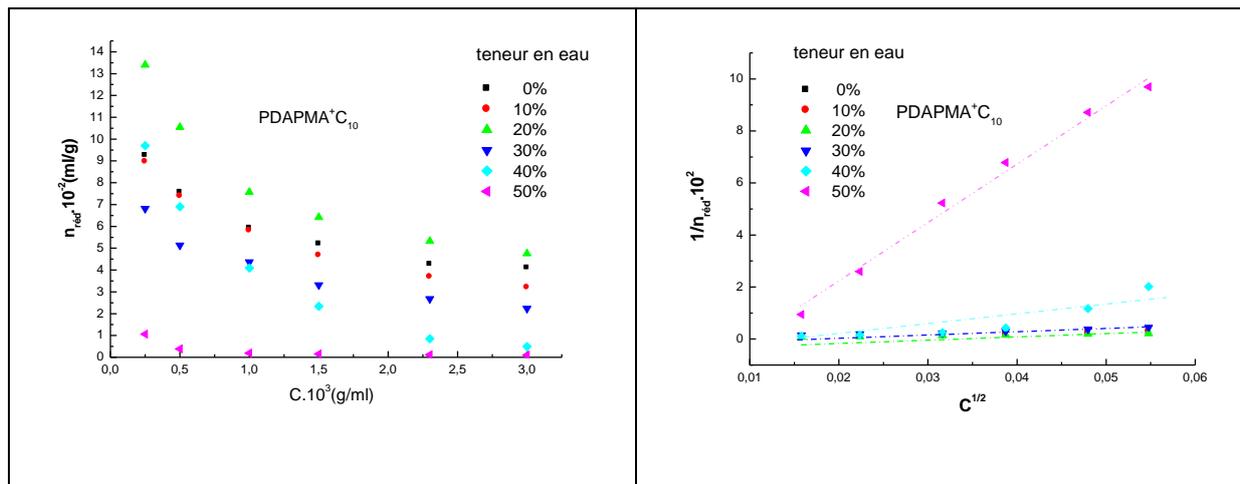
Dans un premier temps l'eau participe à la solvation des parties polaires du polymère amphiphile tandis que le méthanol est responsable de celle des chaînes hydrocarbonées conduisant à une expansion maximale de la macromolécule. Un ajout supplémentaire d'eau met en jeu l'effet hydrophobe et l'agrégation des résidus hydrocarbonés.

Nous avons effectué une étude complète sur le comportement de tous nos polymères modifiés et copolymères selon leurs compositions.

Nous avons alors déterminé les viscosités réduites des solutions polymériques en fonction de leur concentration dans le milieu hydrométhanolique en faisant varier à chaque fois les teneurs en eau et par conséquent la polarité du milieu d'étude. Des représentations par le modèle de Fuoss-Strauss ont été appliquées sur toutes les solutions étudiées (Figures IV-4b à IV-13b).

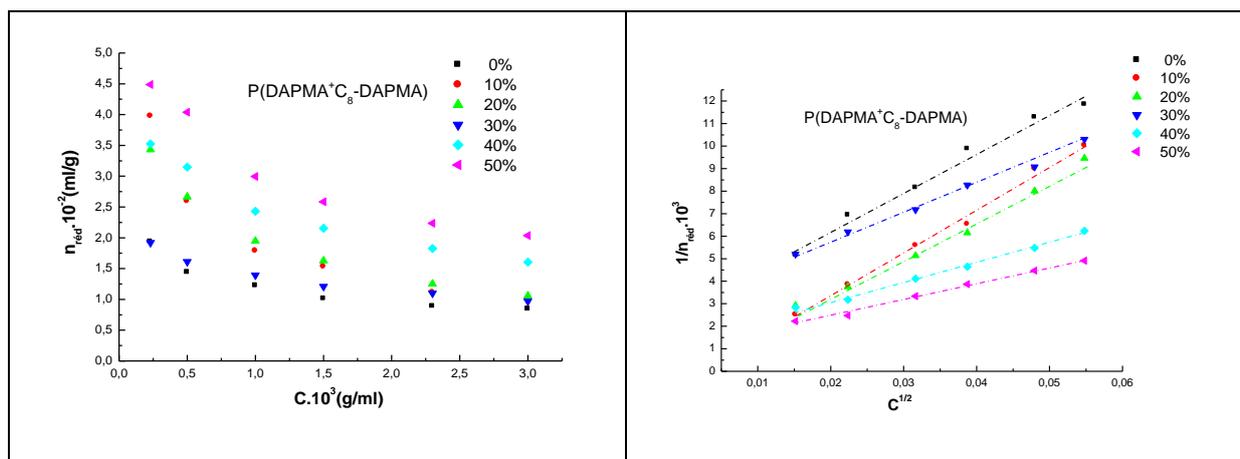


Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse



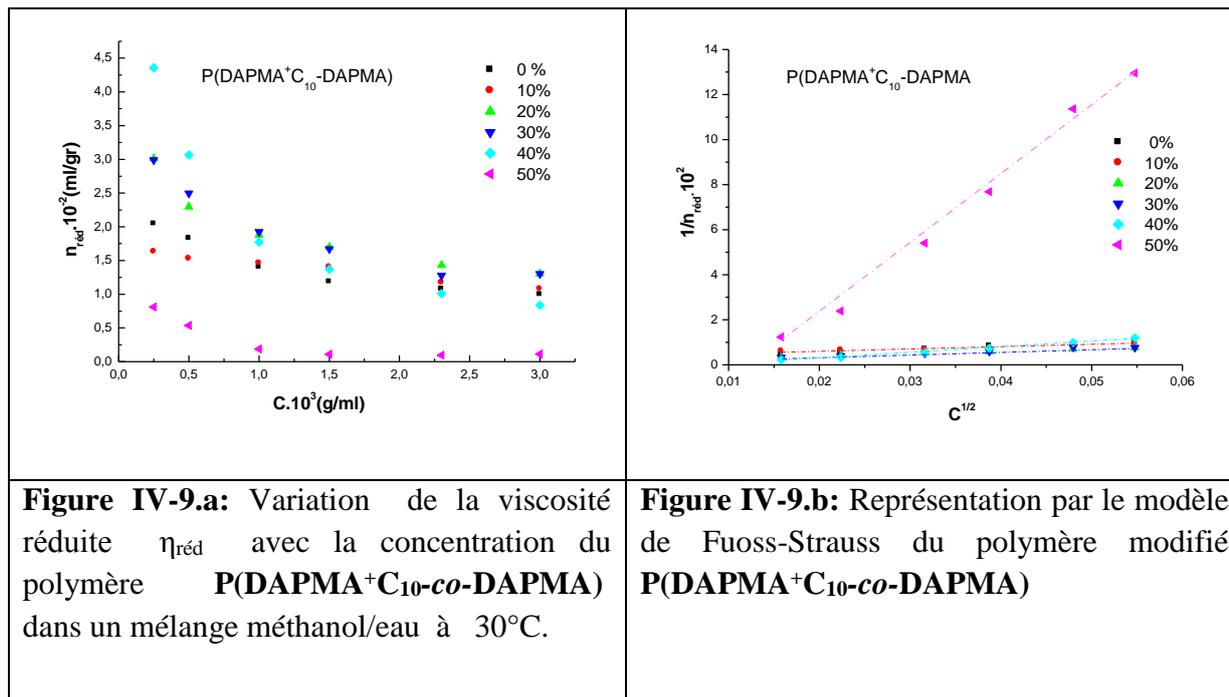
**Figure IV-7.a:** Variation de la viscosité réduite  $\eta_{\text{réd}}$  avec la concentration du polymère PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub> dans un mélange méthanol/eau à 30°C.

**Figure IV-7.b:** Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du polymère PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>.



**Figure IV-8.a:** Variation de la viscosité réduite  $\eta_{\text{réd}}$  avec la concentration du polymère modifié P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DAPMA) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.

**Figure IV-8.b:** Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du polymère modifié P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DAPMA)



Dans un premier temps la présence d'eau dans le milieu favorise considérablement la solvation des parties polaires du polymère (la chaîne principale quaterinsée) tandis que l'alcool est responsable de celle des chaînes hydrocarbonées conduisant à une expansion maximale de la macromolécule.

A faible teneur en eau, il y a une chute de la viscosité réduite. En effet les macromolécules à l'état dilué se déploient de nouveau sous l'effet des répulsions électrostatiques, il y a alors compétition entre l'agrégation hydrophobe des chaînes alkyles et les répulsions électrostatiques.

Il est intéressant maintenant d'étudier les associations intramoléculaires de nos polymères et de voir leur rapport avec la structure évolutive qui peut être modifiée avec la balance hydrophile/hydrophobe.

### 1. Effet de la taille de la chaîne alkyle latérale :

La taille de la chaîne alkyl latérale joue un rôle important sur le phénomène d'agrégation des polymères amphiphiles.

L'effet de la taille est analysé en comparant les valeurs de la teneur minimale en eau  $\theta$  du mélange de solvant (eau/méthanol) nécessaire pour provoquer la chute brutale de la viscosité réduite  $\eta_{\text{red}}$  (Figures IV-4a et IV-5a).

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

L'effet de la taille est spécifique et la facilité de formation de micro-domaine par repliement interne des macromolécules est liée au degré d'hydrophobie de l'unité de répétition des polymères, car l'origine du phénomène est l'effet hydrophobe.

Quand le polymère amphiphile est mis en solution dans un mélange (eau/méthanol), seule les parties polaires sont reliées aux molécules d'eau et aux parties polaires du méthanol, les parties hydrophobes se placent ensemble. Il y aura une agrégation intramoléculaire. Quand la teneur en eau est suffisante l'effet de solvatation du méthanol disparaît devant l'effet hydrophobe d'autant mieux que la chaîne alkyle est plus longue.

L'effet hydrophobe dans le **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>** est plus important que celui dans le **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>**. La formation d'agrégation hydrophobe est facile et rapide pour les chaînes alkyles latérales longues dans le **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>** ( $\theta=50\%$ ) par rapport au **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>** avec des chaînes alkyles latérales courtes ( $\theta=80\%$ ).

### **2. Effet du taux de quaternisation :**

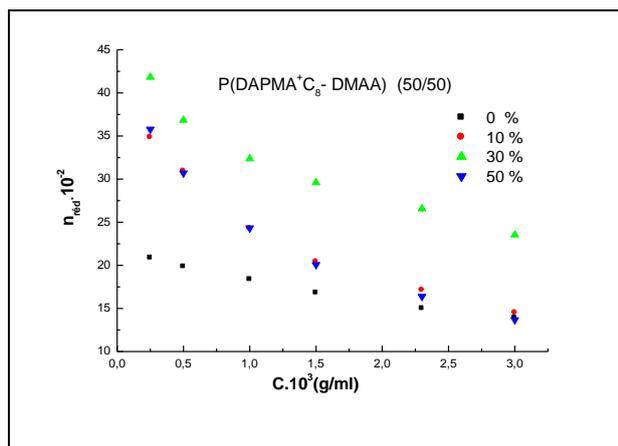
La comparaison du comportement viscosimétrique a été faite sur les deux polymères amphiphiles partiellement quaternisés, le **P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DAPMA)** et **P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DAPMA)** (taux de quaternisation :  $\alpha=66\%$  et  $55\%$  respectivement) (Figure IV-6a et Figure IV-7a). L'étude a montré que ces polymères présentent des viscosités réduites en solution aqueuse nettement inférieure à celle de **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>** et **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>** (totalement quaternisés) (Figure IV-4a et Figure IV-5a). On remarque que la formation des agrégations intramoléculaires type hydrophobe a toujours lieu, mais elle est supérieure que celles dans les polymères totalement quaternisés, ce qui rend leurs viscosités réduites faibles par rapport aux **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>** et **PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>**. Cela permet de dire que l'agrégation des chaînes alkyles hydrophobes est facilitée pour les polymères modifiés ayant des faibles taux d'unités quaternisés, ceci pourrait bien être expliqué par la facilité des repliements des chaînes alkyles dans l'espace libre des chaînes macromoléculaires où il n'y a pas de quaternisation, dans ces conditions la solvatation est minimale et le volume hydrodynamique serait réduit.

### **3. Effet du comonomère N-diméthylacrylamide (DMAA) :**

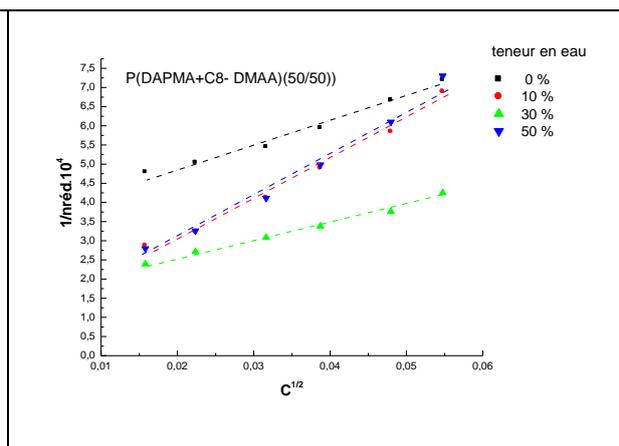
Dans le but de voir l'effet de la nature et de la quantité de groupements hydrophiles dans la chaîne de polymère, nous avons choisis un type de comonomères à caractère hydrophile : le N,N-diméthylacrylamide (DMAA).

Les figures ci-dessous représentent la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration suivies par des diagrammes représentant le modèle Fuoss-Strauss ( $1/\eta_{\text{red}}$  en fonction de la concentration) (figures IV-3b à III-13b)

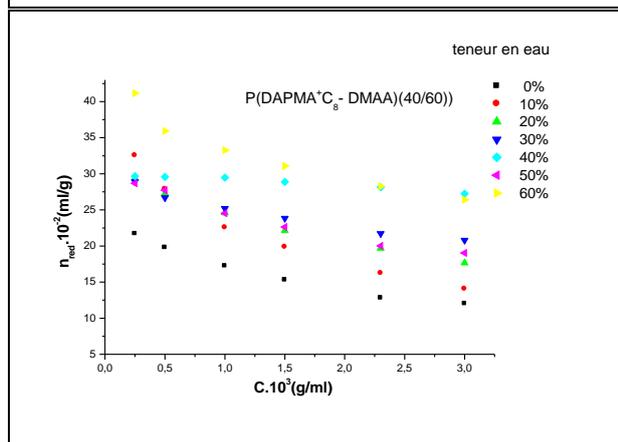
Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse



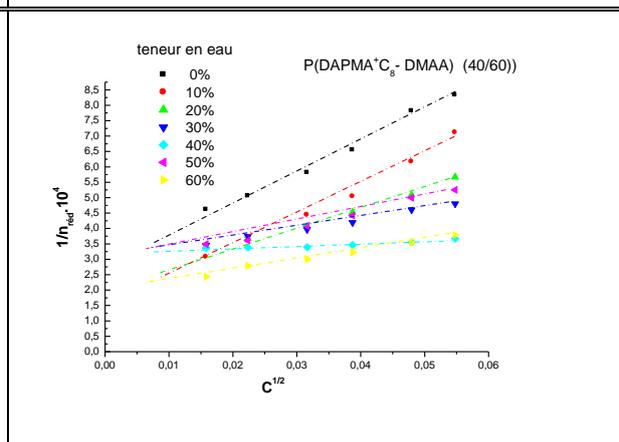
**Figure IV-10.a:** Variation de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  avec la concentration du copolymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DMAA) (50/50) dans un mélange méthanol/eau à 30°C .



**Figure IV-10.b:** Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du copolymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DMAA) (50/50)

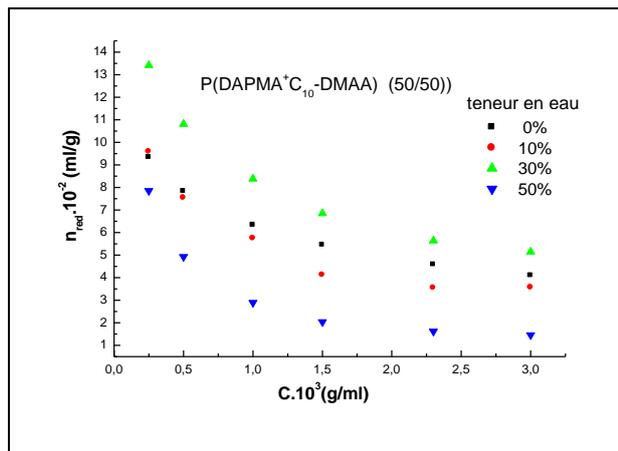


**Figure IV-11.a:** Variation de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  avec la concentration en polymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DMAA) (40/60) dans un mélange méthanol/eau à 30°C .

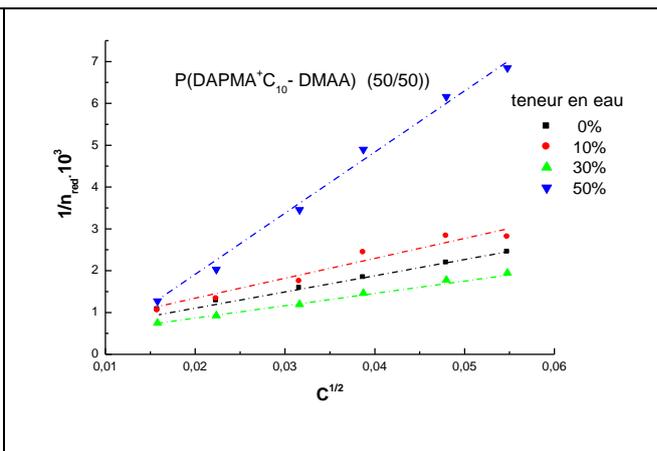


**Figure IV-11.b:** Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du copolymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DMAA) (40/60).

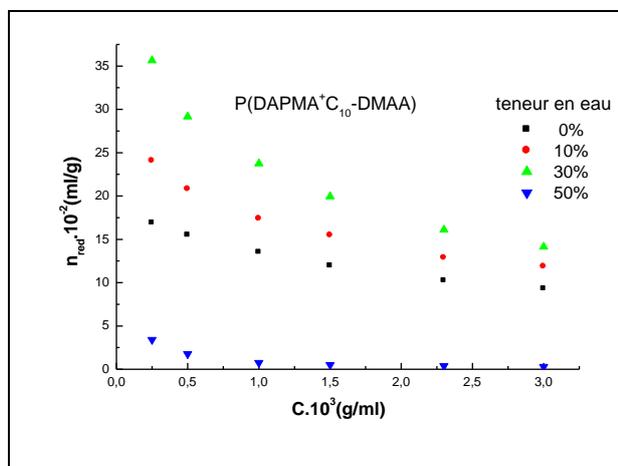
Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse



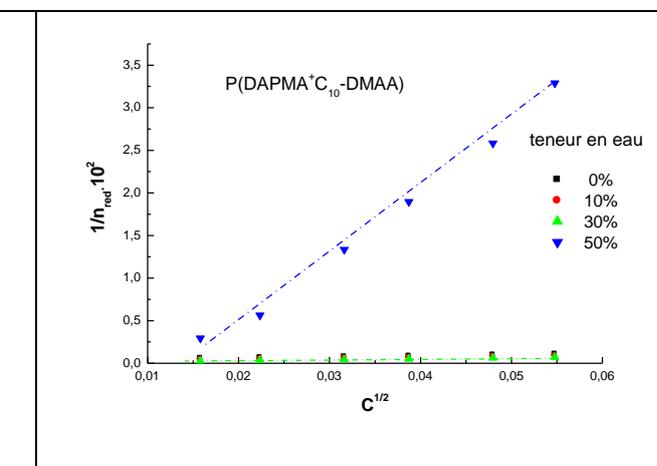
**Figure IV-12.a:** Variation de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  avec la concentration du copolymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DMAA) (50/50) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.



**Figure IV-12.b:** Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du copolymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DMAA) (50/50).



**Figure IV-13.a:** Variation de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  avec la concentration du copolymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DMAA) (40/60) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.



**Figure IV-13.b:** Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du copolymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DMAA) (40/60).

Chapitre IV: Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

**2- Etude tensiométrique :**

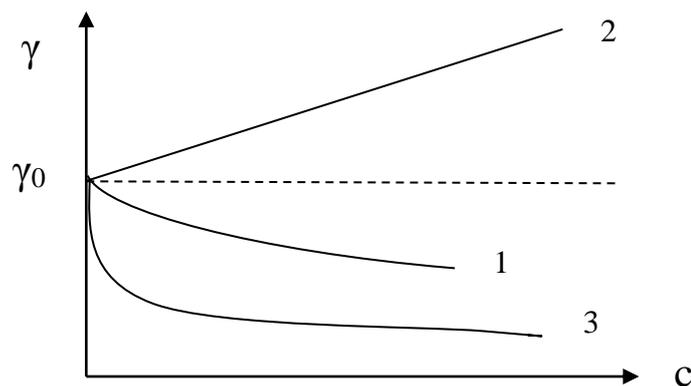
**2-1. Tension de surface et concentration micellaire critique :**

La tension superficielle ou énergie de surface est la tension qui existe à l'interface de deux milieux, solide/gaz ou liquide/gaz. La tension superficielle est la force par unité de longueur, résultante de l'énergie superficielle libre, énergie qui se manifeste dans le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide, de façon isotherme et réversible. La tension superficielle s'exprime en Newtons par mètre, les valeurs sont données en milliNewtons par mètre (mN/m), cette unité étant égale à la dyne par centimètre, unité du système CGS autrefois utilisée.

$$\gamma = \frac{F}{l} = \frac{[N]}{[m]}$$

Il y a plusieurs méthodes qui nous permettent la mesure de la tension superficielle des liquides et de la tension interfaciale des interfaces liquide-liquide. Nous citerons parmi ces méthodes : la méthode de l'ascension capillaire, la méthode de la lame de Wilhelmy, la méthode de l'anneau de Noüy et enfin la méthode de poids de goutte ou la méthode de la goutte tombante (stalagmométrie).

Selon la nature du soluté, les variations de  $\gamma$  en fonction de la concentration peuvent être de divers types comme le montre la figure suivante :



**Figure VI-14:** Evolution de la tension superficielle avec la concentration en soluté

## Chapitre IV: Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

1. La courbe (1) est caractéristique à la plupart des composés organique non ioniques.
2. La courbe (2) est caractéristique des électrolytes inorganiques (non tensioactifs)  $\gamma$  ( $\delta\gamma/\delta C > 0$ ) ( $\Gamma < 0$ ).
3. La courbe (3) est caractéristique aux molécules de tensioactifs ou la présence d'une rupture de pente est liée à la formation de micelles. La décroissance de  $\gamma$  ( $\delta\gamma/\delta C < 0$ ) traduit un phénomène d'adsorption des molécules à l'interface ( $\Gamma > 0$ ).

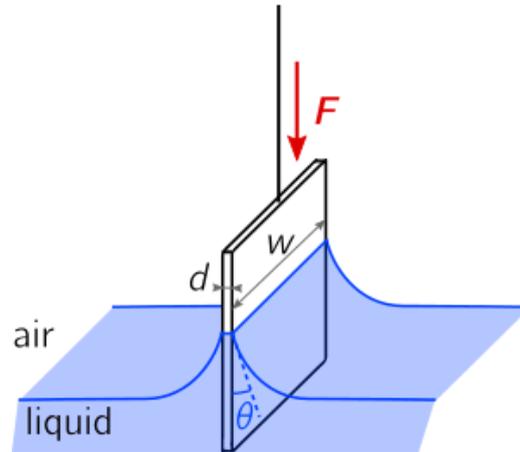
Les tensioactifs sont des composés qui permettent de diminuer cette tension de surface. Lorsqu'un tensioactif est en solution, il vient s'adsorber à l'interface. Ce n'est qu'une fois celle-ci saturée que les molécules de tensioactifs vont former des micelles. On détermine ainsi la concentration micellaire critique (CMC). Elle correspond à la concentration pour laquelle la tension de surface n'évolue pratiquement plus, malgré l'ajout de tensioactif.

Dans notre travail, nous avons choisi d'utiliser la méthode de lame de Wilhelmy (Gibertini université de Telemcen) et la méthode de la goutte pendante qui consiste à mesurer la tension superficielle à différentes concentrations de tensioactifs. On trace la courbe de la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de concentration du tensioactif en solution  $\gamma = f(\ln C)$ . Le point d'intersection entre les deux tangentes correspond à la CMC de l'amphiphile.

### **2-2. Méthode de la lame verticale (plaque de Wilhelmy):**

Nous avons déterminé les tensions de surface des polymères synthétisés en utilisant la méthode : *la plaque de Wilhelmy* avec TDS Gibertini tensiomètre numérique de l'université de Telemcen. Cette méthode consiste à immerger une lame de platine de périmètre L dans un réservoir de liquide, de tension superficielle  $\sigma$  et la lame remonte verticalement jusqu'à se qu'il se détache de la surface.

La tension de surface est déterminée par la valeur maximale de la force mesurée au moment du contact entre l'échantillon et la plaque.

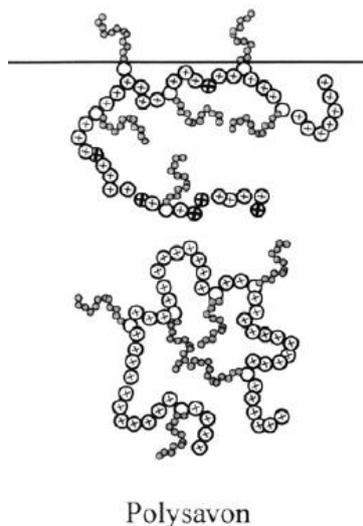


**Figure VI-15** : illustration d'une plaque de Wilhelmy

### **2-3. Etude des propriétés tensioactives des polymères amphiphiles synthétisés :**

Les propriétés des tensioactifs sont leur tendance à migrer vers les interfaces et notamment l'interface liquide-air. Ceci a pour conséquence d'abaisser la tension superficielle de l'eau.

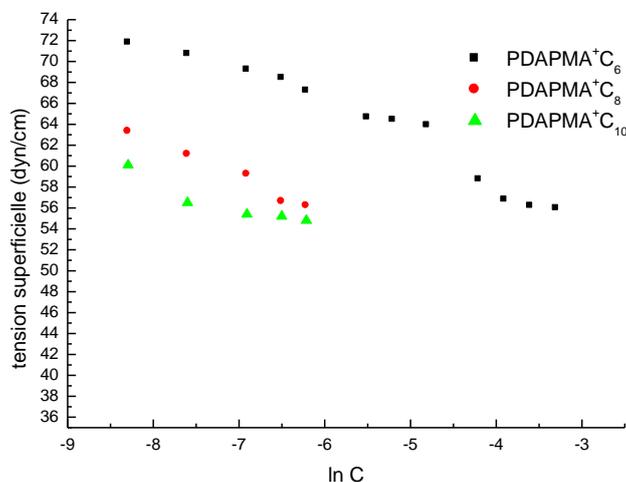
Les polymères associatifs intramoléculaires ne montrent pas toujours un caractère tensioactif marqué comparés aux molécules tensioactives classiques à cause de leur conformation complexe à l'interface air/eau. En effet, la quasi-inexistence du caractère tensioactif [18] s'explique par des phénomènes d'associations intramoléculaires forts lorsque la teneur en chaînes latérales est importante, ou par l'adoption d'une conformation telle que la partie hydrophobe soit protégée par la partie hydrophile.



**Figure VI-16** : Représentation schématique illustrant l'adsorption d'un polysavon

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

En suivant l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en polymère, on trace les courbes  $\gamma = f(\ln C)$  (Figure VI-17).



**Figure VI-17 :** Evolution de la tension superficielle des solutions des solutions des polymères en fonction de la concentration à 25 °C.

Les courbes présentées par la figure (VI-17) concernent la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de trois polymères amphiphiles en variant la chaîne alkyl latérale.

Les mesures de la tension superficielle indiquent des abaissments par rapport à l'eau (72 mN.m<sup>-1</sup>). Dans un même polymère, on observe une légère variation de la tension superficielle en fonction de la concentration ce qui indique que ces polymères amphiphiles sont faiblement tensioactifs. Ce comportement reflète l'existence d'interactions suffisamment intenses au sein du polymère en solution pour empêcher la migration des chaînes alkyles hydrophobes à l'interface [3,10].

D'autre part, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour les composés C6, C8 et C10 entraîne une diminution de la tension superficielle à température constante.

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

### **3- Etude par Zetasizer Nano :**

Il est utilisé pour mesurer la taille, la mobilité par électrophorèse des protéines, le potentiel zêta de colloïdes et nanoparticules et, éventuellement, mesurer la mobilité des protéines et la microrhéologie de protéines et de solutions de polymères.

#### **1- Mesure de la taille par diffusion dynamique de la lumière (DDL) :**

Cette technique convient parfaitement à la mesure de la taille de colloïdes, nanoparticules et molécules.

Selon le principe de diffusion dynamique de la lumière, les particules et les molécules de petite taille, qui effectuent des mouvements incessants et aléatoires (mouvement brownien), diffusent à une vitesse proportionnelle à leur taille, les petites particules diffusant plus vite que les particules plus grosses. La vitesse du mouvement brownien étant liée à la température, un contrôle précis de la température est essentiel pour obtenir des mesures de taille précises. Pour mesurer la vitesse de diffusion, on observe les « speckles » produits par l'illumination des particules avec un laser. L'intensité de la diffusion à un angle spécifique varie avec le temps. On détecte cette variation au moyen d'un détecteur à photodiode à avalanche (APD) d'une grande sensibilité. Les changements d'intensité sont analysés avec un autocorrélateur numérique qui génère une fonction d'autocorrélation. Cette courbe peut ensuite être analysée afin d'obtenir la taille et la distribution granulométrique. La série Zetasizer Nano est conçue pour générer des données de grande qualité. Les modèles de la série sont donc équipés de composants optimisés à chaque étape de la chaîne de mesure, du laser au détecteur en passant par la conception des éléments optiques et le réglage de la température.

#### **1- Mesure de la taille des polymères amphiphiles synthétisés :**

Nous avons étudiés les polymères PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>, PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>, PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub> et le P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-DAPMA). A partir d'une concentration 0.002g/ml à 0.00025 g/ml (voir les résultats de mesure dans l'annexe).

La structure compacte de ces polymères amphiphiles en peigne suppose l'agrégation intramoléculaire de pratiquement toutes les chaînes latérales voisines d'une macromolécule dans un seul agrégat. Ces agrégats intramoléculaires correspondent à des micro ou nano-domaines à caractère hydrophobe. En effet, Il est impossible de déterminer la taille des particules par la DDL même à des concentrations plus faibles (les résultats sont rassemblés dans l'annexe).

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

### 2- Mesure du potentiel zêta :

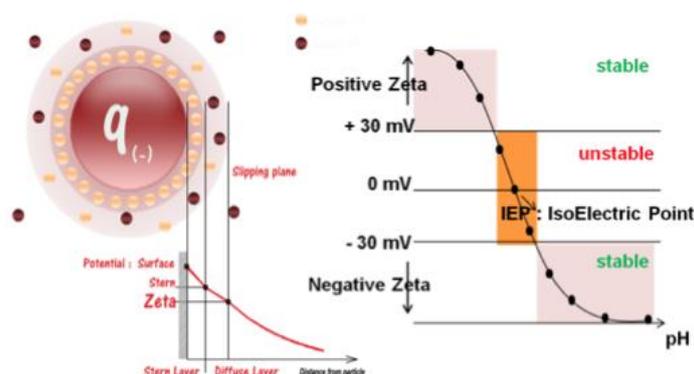
Le potentiel zêta est la mesure de l'intensité de la répulsion ou de l'attraction électrostatique ou électrique entre particules. C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité. La mesure apporte une vision détaillée des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et peut être appliquée pour améliorer la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions. Une valeur élevée du potentiel zêta confère de la stabilité à une suspension, une valeur faible entraînera une agglomération ou floculation des particules en suspension.

La méthode la plus universelle pour mesurer le potentiel zêta consiste à soumettre la suspension à un champ électrique, et à mesurer la vitesse de déplacement des particules sous l'effet du champ électrique. Plus la charge d'une particule est élevée, plus sa vitesse de déplacement est élevée.

Le phénomène le plus connu et le plus exploité pour mesurer le potentiel zêta est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous un champ électrique. Dans notre cas, le champ appliqué sera alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes.

Le Zetasizer Nano de Malvern Instruments offre un moyen simple, rapide et précis pour mesurer le potentiel zêta. Sa cellule capillaire jetable unique garantit qu'il n'y ait aucune contamination entre les échantillons, ce qui augmente la simplicité, la rapidité et la précision de la mesure.

La mesure du potentiel zêta découle de la détermination de la mobilité de ces particules. La charge en surface des particules a été déterminée par mesure du potentiel zêta, à l'aide d'un appareil Zetasizer (Malvern Instruments). Il est généralement considéré qu'une suspension est stable à partir de 30 mV (en valeur absolue) (Figure VI-18).

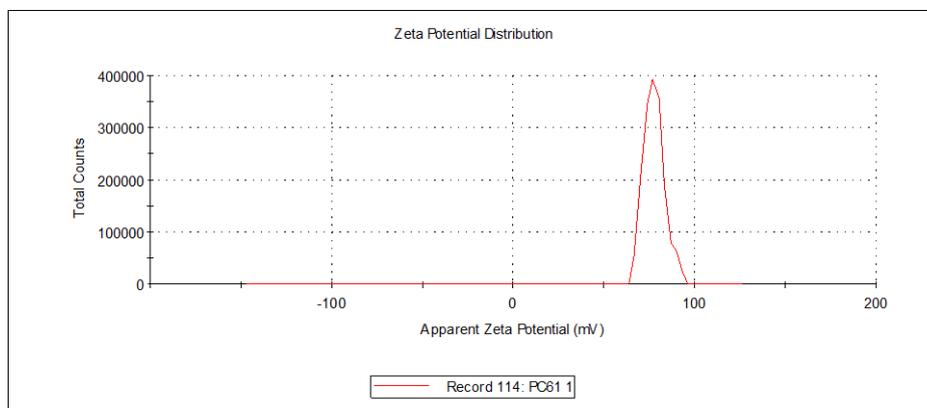


**Figure VI-18 :** Schéma de présentation du diagramme du potentiel zêta.

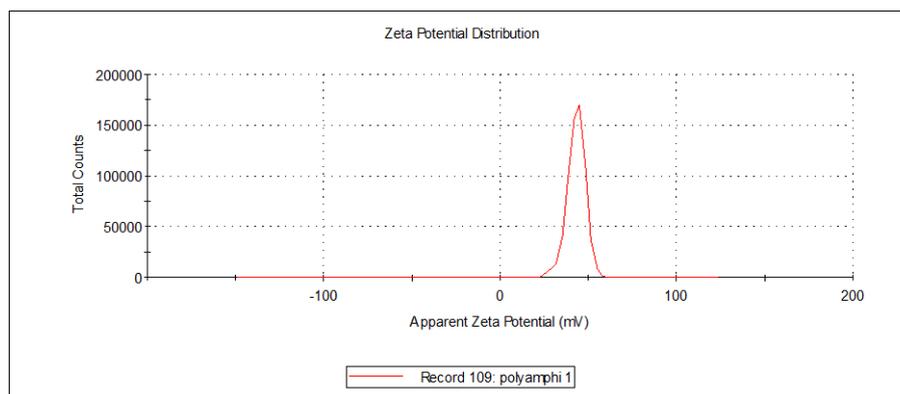
## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

Les figures ci-dessous représentent les diagrammes du potentiel zéta des polymères amphiphiles en peigne synthétisés : PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>, PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>, PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub> et le P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-DAPMA) . La concentration des échantillons est de 1mg/mL .Les mesures ont été effectuées à T= 25 °C.

D'après les diagrammes présentés par les figures (VI-19-22), les potentiel zéta des polymères PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>, PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>, PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub> et le P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-DAPMA) sont respectivement 77,7 ; 43,2 ;42,4 et 16,8 mV. D'où l'on constate que ces polymères sont dans leurs états stables. Cette propriété est due à la présence des charges sur la chaîne et à la structure compacte des polymères et leurs associations intramoléculaires en présence d'eau.

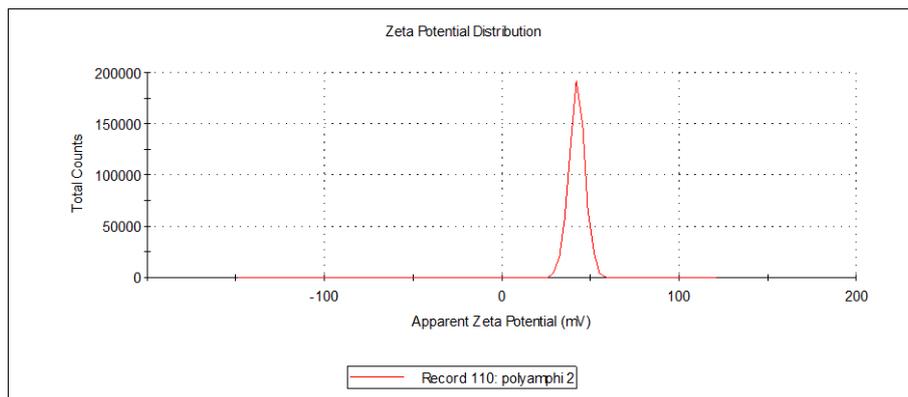


**Figure VI-19 :** Diagramme du potentiel zéta du PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub> (Z=77,7 mV)

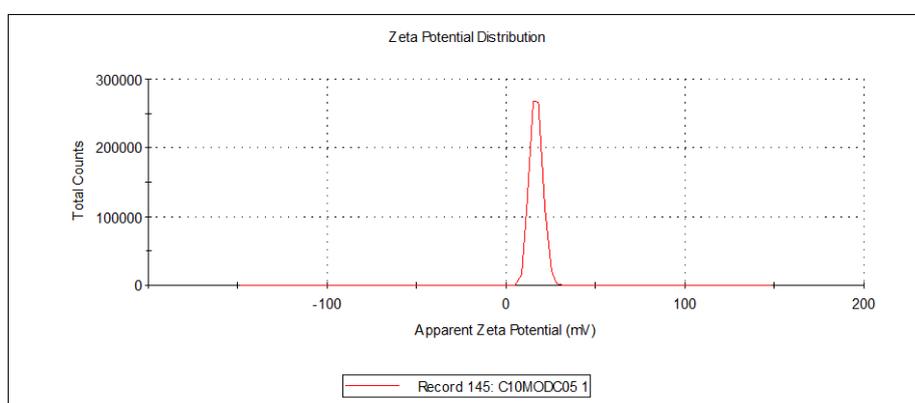


**Figure VI-20:** Diagramme du potentiel zéta du PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub> (Z=43,2 mV)

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse



**Figure VI-21 :** Diagramme du potentiel zéta du PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub> (Z= 42,4 mV).



**Figure VI-22 :** Diagramme du potentiel zéta du P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DAPMA) (Z = 16,8 (mV)

### 4-Conclusion :

Nous avons décrit dans cette partie d'une façon détaillée l'étude physicochimique en milieu aqueux de polymères amphiphiles cationiques afin de voir le type conformation que peut adopter tous nos polymères selon la nature du milieu et ceci par viscosimétrie, tensiométrie et par zétamétrie.

L'étude par viscosimétrie a montré clairement un comportement de polyélectrolyte amphiphile caractérisé par la chaîne alkyl hydrophobe qui a tendance à se replier et former ainsi des agrégations en micro-domaines. La propriété d'auto-association inter et intramoléculaires est fonction de la polarité des solvants, du taux de quaternisation des polyélectrolytes et de la longueur des chaînes alkyles. Nous avons en outre remarqué qu'à partir d'une certaine teneur en eau dans le milieu hydroalcoolique une disparition de l'effet d'électrolyte, décelée par une chute brutale de la viscosité réduite  $\eta_{\text{red}}$  et par conséquent la réduction du volume hydrodynamique.

#### Chapitre IV: Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

L'étude par tensiométrie a montré que les polymères synthétisés ont un caractère faiblement tensioactif dans tout le domaine de concentration étudié.

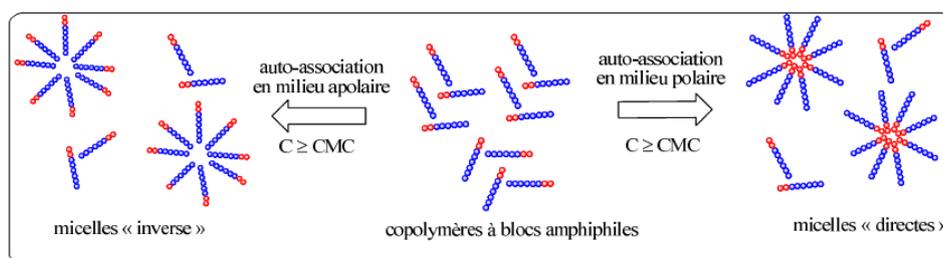
L'étude par zétamétrie de ces systèmes en solution a montré qu'il est impossible de déterminer la taille des particules due à la structure compacte des polysavons . De la même manière l'étude du potentiel zéta a montré que ces systèmes sont dans leurs états stables.

**Partie II : Etude des propriétés d'auto-assemblage des copolymères amphiphiles diblocs :**

**1- Introduction :**

L'intérêt des copolymères diblocs amphiphiles par rapport aux tensioactifs classiques, réside principalement dans la différence de leurs tailles. En solution, les copolymères amphiphiles peuvent ainsi être considérés comme des surfactants polymères ayant des propriétés similaires aux surfactants classiques de basses masses molaires. A concentration faible, les macromolécules sont isolées. Lorsque la concentration augmente et atteint une valeur critique appelée CMC (Concentration Micellaire Critique) ou CAC (Concentration d'agrégation critique), les chaînes s'organisent sous l'effet d'interactions entre parties apolaires hydrophobes.

Les micelles de copolymères à blocs peuvent être divisées en deux catégories : des micelles dites « directes » ou des micelles dites « inverses ». Dans un solvant polaire tel que l'eau, les micelles sont dites « directes » et correspondent à un système micellaire possédant un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile. A l'opposé, les micelles dites « inverses » sont formées dans des solvants non polaires. La localisation des blocs est ainsi inversée, les blocs hydrophobes constituent la couronne et les blocs hydrophiles forment le cœur micellaire (Figure IV-23).



**Figure IV-23 :** Représentation des micelles « inverses » et « directes ».

Dans la première partie de ce quatrième chapitre, l'étude des propriétés d'auto-assemblage pour des polymères amphiphiles cationiques en peigne a montré qu'ils se comportent comme des polysavons : ils présentent de faibles viscosités dues aux agrégations intramoléculaires. Au contraire, les copolymères amphiphiles à blocs font des agrégations intermoléculaires qui augmentent la viscosité [11,12].

Cette deuxième partie consiste à l'étude des propriétés d'auto-assemblages de nos copolymères diblocs synthétisés. L'étude a été réalisée par tensiométrie et finalement par le zétamètre.

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

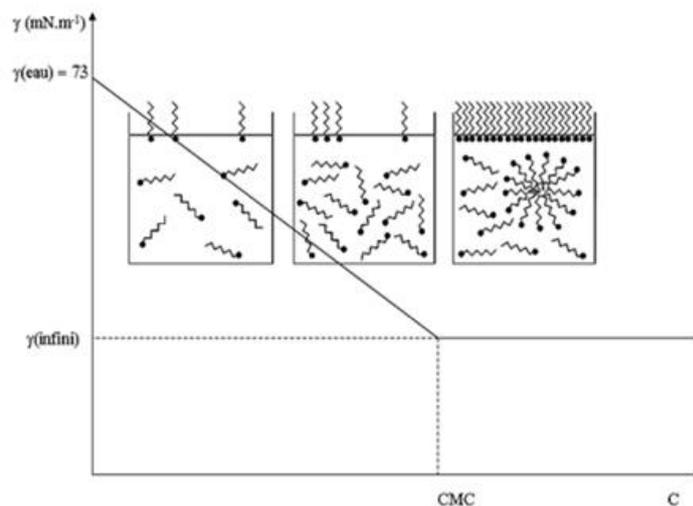
### 2- Etude tensiométrique des polymères et copolymères synthétisés :

La technique de la tensiométrie est une méthode simple à mettre en œuvre, qui a l'avantage d'être appliquée aux tensioactifs ioniques et non-ioniques, elle permet de déterminer la CMC par mesure de la tension superficielle en fonction de la concentration des solutions étudiées.

#### a- Détermination de la CMC :

Historiquement, la CMC définit la concentration à partir de laquelle un amphiphile s'auto-arrange sous forme de micelles en solution. Lorsque la concentration est inférieure à la CMC, l'amphiphile est libre en solution et la valeur de la tension superficielle diminue avec l'ajout de l'amphiphile. Quand la concentration est supérieure à la CMC, des micelles se forment en solution et la valeur de la tension superficielle ne varie plus.

Le calcul de la CMC d'une solution amphiphile par tensiométrie se réalise en se basant sur la propriété de la molécule tensioactive qui a le pouvoir d'abaisser la tension de surface de l'eau à des concentrations inférieures à la CMC jusqu'à la CMC. Au-delà, la tension de surface  $\gamma$  n'est presque plus affectée par l'augmentation de concentration en tensioactif. Ce phénomène se traduit sur la courbe  $\gamma = f(C)$  par une cassure à la CMC telle qu'elle représentée dans le schéma ci-dessous.



**Figure IV-24 :** Mesure de la CMC par calcul de la tension superficielle.

En plus de la tensiométrie [13], il existe d'autres méthodes expérimentales pour déterminer les CMC comme : la conductimétrie pour les tensioactifs anioniques ou cationiques [14], la spectrofluorimétrie [15] et la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible [8].

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

Outre la détermination de la CMC, la tensiométrie permet aussi, en appliquant la loi de Gibbs [équation (1)] [9], de calculer l'aire de la molécule à l'interface A. Il est donc nécessaire dans un premier temps de mesurer l'excès superficiel par unité de surface  $\Gamma$  à partir de la pente de la courbe  $\gamma = f(C)$  obtenue par tensiométrie [16].

$$d\gamma = -RTn\Gamma d(\ln C) \quad \text{Équation (1)}$$

$\gamma$  : tension superficielle ( $\text{N.m}^{-1}$ ).

$\Gamma$  : excès superficiel par unité de surface ( $\text{mol.m}^{-2}$ ).

$n$  : constante de dissociation ;  $n = 1$  si le tensioactif est non ionique et  $n=2$  si le tensioactif est ionique.

$C$  : concentration en tensioactif ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

$T$  : température (K).

Pour des solutions diluées de tensioactifs non ioniques ou ioniques monovalents en présence d'un large excès d'électrolytes contenant des ions non amphiphiles, la relation de Gibbs permet de calculer en fonction de la pente de la courbe  $\gamma = f(C)$ , l'excès superficiel par unité de surface  $\Gamma$  [équation (2)].

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left[ \frac{\delta\gamma}{\delta \ln C} \right]_T \quad \text{Equation (2)}$$

L'aire de la molécule à l'interface A apporte des informations sur le degré d'assemblage et d'orientation de la molécule de tensioactif à l'interface. Elle est déterminée à partir de l'excès de surface selon l'équation (3) :

$$A = \frac{10^{16}}{N \cdot \Gamma} \quad \text{Équation (3)}$$

$A$  : aire de la molécule à l'interface ( $\text{cm}^2$ )

$N$  : nombre d'Avogadro

$\Gamma$  : excès superficiel par unité de surface ( $\text{mol. m}^{-2}$ )

Les micelles de copolymères à blocs peuvent être divisées en deux catégories : des micelles dites « directes » ou des micelles dites « inverses ». Dans un solvant polaire tel que l'eau, les

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

micelles sont dites « directes » et correspondent à un système micellaire possédant un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile. A l'opposé, les micelles dites « inverses » sont formées dans des solvants non polaires. La localisation des blocs est ainsi inversée, les blocs hydrophobes constituent la couronne et les blocs hydrophiles forment le cœur micellaire (Figure IV-23).

### **3- Etude de la tension superficielle par la méthode des gouttes ou stalagmométrie :**

Cette méthode a été décrite la première fois par Tate en 1864 (la loi de Tate). Le procédé consiste à former des gouttes de liquide au bout d'un capillaire, en recueillant le liquide dont on mesure le poids, si l'on connaît le nombre de gouttes, on en déduit le volume ou le poids d'une goutte qui s'écoule.

- Pour une certaine ouverture de la burette. Une goutte se forme lentement au bout de la burette.
- Elle s'enfle jusqu'à atteindre une masse suffisante pour vaincre les forces de tension superficielle (à l'interface verre-liquide)

A l'équilibre on a:

$$\gamma_{inc} = \frac{m_{inc} \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r}$$

r : Le rayon de l'orifice du compte-goutte.

$\gamma_{inc}$  : La tension superficielle inconnue d'un liquide.

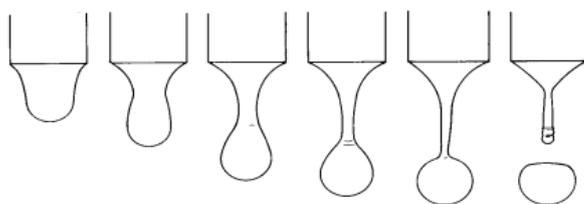
$m_{inc}$  : La masse inconnue de la goutte.

g : L'intensité de la pesanteur.

La goutte pendante à la pointe commence à se détacher lorsque son poids (volume) atteint l'amplitude d'équilibrage de la tension superficielle du liquide.

La chute commence à tomber lorsque son poids g est égal à la circonférence ( $2\pi r$ ) multipliée par la tension superficielle  $\gamma$ .

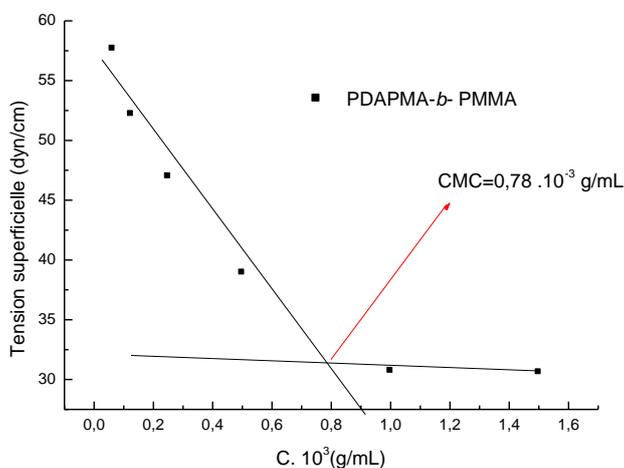
## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse



**Figure IV-25 :** Les étapes ultérieures de la chute de détacher

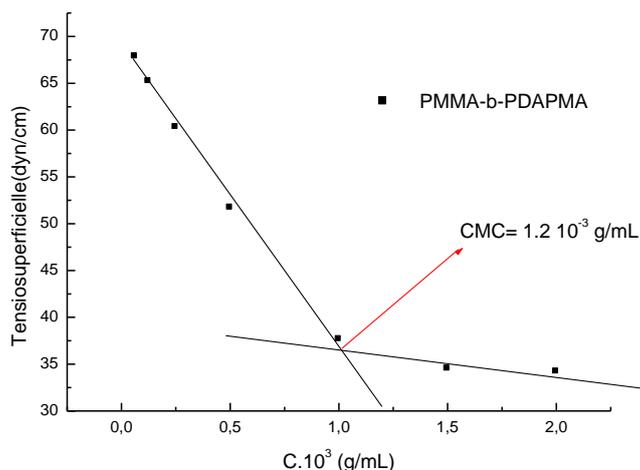
Pour appliquer cette méthode sur nos copolymères amphiphiles synthésés, nous avons testé deux tensioactifs de CMC connues à 25 °C, le premier est un tensioactif anionique (Dodécyl sulfate de sodium (SDS)) et le deuxième est un tensioactif cationique (Bromure de dodécyltriméthylammonium(CTAB)). Les résultats expérimentaux sont représentés dans l'annexe.

Ces études ont été réalisées sur tous nos copolymères amphiphiles diblocs synthésés, les mesures sont effectuées sur chaque échantillon, par dilutions successives de la solution mère. Les figures (IV-26-28) représentent les courbes de la tension superficielle en fonction de la concentration.

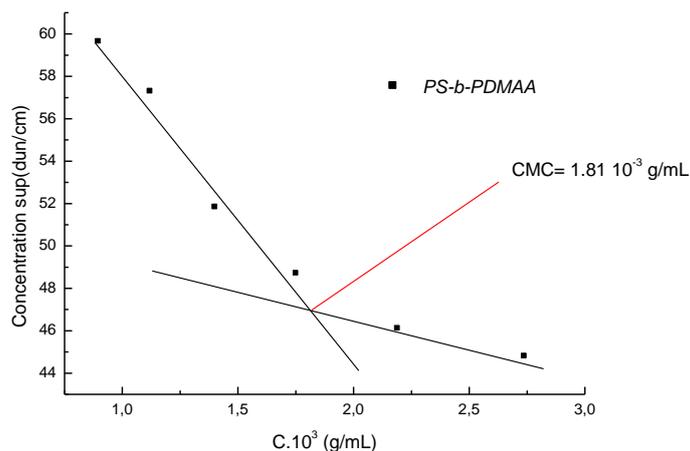


**Figure IV-26 :** Courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration du copolymère amphiphiles diblocs *P(DAPMA-b-MMA)* à 25 °C (La méthode de la lame verticale).

Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse



**Figure IV-27 :** Courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration du copolymère amphiphiles diblocs *P(MMA-b-DAPMA)* à 25 °C (La méthode de la goutte pendante).



**Figure IV-28 :** Courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration du copolymère amphiphiles diblocs *P(S-b-DMAA)* à 25 °C (La méthode de la goutte pendante).

Selon les courbes présentées ci-dessus, on constate que les copolymères étudiés ont un comportement d'un tensioactif où la tension superficielle diminue lorsque la concentration en copolymère augmente jusqu'à la CMC. Cette diminution est due à l'adsorption des molécules du copolymère en solution à la surface air/solution.

Les résultats obtenus à partir des courbes  $\gamma=f(C)$  des solutions aqueuses des copolymères diblocs amphiphiles sont représentés dans le tableau suivant :

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

Copolymère	$\gamma$ CMC (dyn/cm)	CMC . 10 <sup>3</sup> (g/mL)
P(DAPMA- <i>b</i> -MMA)	31,34	0,78
P(MMA- <i>b</i> -DAPMA)	36,58	1,20
P(S- <i>b</i> -DMAA)	46,93	1,81

D'après les résultats obtenus, on remarque que les copolymères diblocs amphiphiles synthétisés présentent des CMC, donc ils se comportent comme des tensioactifs et entraînent un abaissement important de la tension superficielle de l'eau (72 dyn/cm).

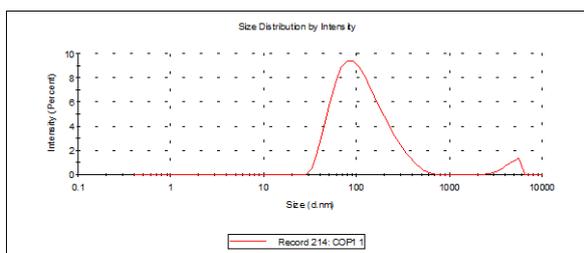
### **4- Distribution en intensité en fonction de la taille pour les copolymères amphiphiles :**

L'étude par DDL a été réalisée sur les copolymères amphiphiles diblocs synthétisés à une température de 25°C.

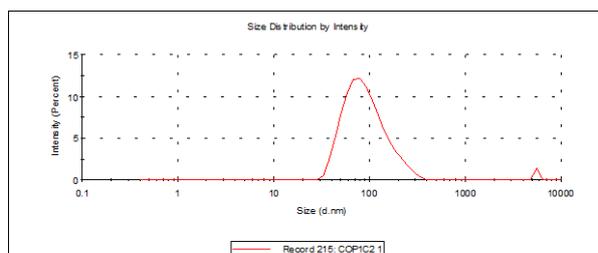
#### **1- Copolymères amphiphiles diblocs P(DAPMA-*b*-MMA) :**

Les distributions de l'intensité en fonction de la taille pour le copolymère P(DAPMA-*b*-MMA) à 0,002 g/mL et 0,0015g/mL sont données dans les Figure IV-29,30.

Les valeurs  $V_H$  (volume hydrodynamique) de l'ordre de 95,61 nm et 97,39 nm ont été détectées. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs attendues pour des micelles et correspondent à la taille caractéristique des amas de micelles [19].



**Figure IV-29 :** Distributions en taille du P(DAPMA-*b*-MMA) à 0,002 g. mL<sup>-1</sup> dans H<sub>2</sub>O à T=25 °C.



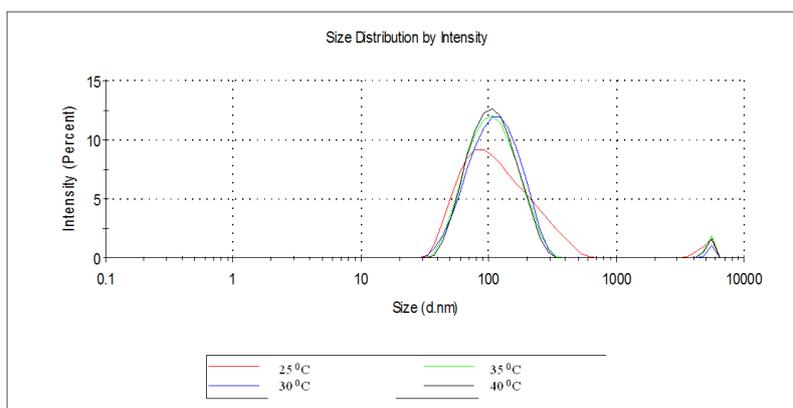
**Figure IV-30 :** Distributions en taille du P(DAPMA-*b*-MMA) à 0,0015 g.mL<sup>-1</sup> dans H<sub>2</sub>O à T=25 °C.

#### **b- Effet de la température sur les solutions de P(DAPMA-*b*-MMA) :**

Nous avons examiné l'effet de la température sur les solutions de P(DAPMA-*b*-MMA) dans l'eau afin de vérifier un éventuel effet de ce paramètre sur les morphologies. L'étude a été menée par diffusion dynamique de la lumière.

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

L'étude DDL d'une solution de P(DAPMA-*b*-MMA) à  $0,002 \text{ g. mL}^{-1}$  dans l'eau chauffée par palier de  $5^\circ\text{C}$  de  $25^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$  (Figure IV-31) indique qu'à partir de  $30^\circ\text{C}$  aucun effet de température n'est observé et la valeur du  $V_H$  demeure pratiquement constante dans les trois températures ( $30, 35, 40^\circ\text{C}$ ).



**Figure IV-31 :** Distributions en taille en fonction de la température pour le P(DAPMA-*b*-MMA) à  $0.002 \text{ g.mL}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

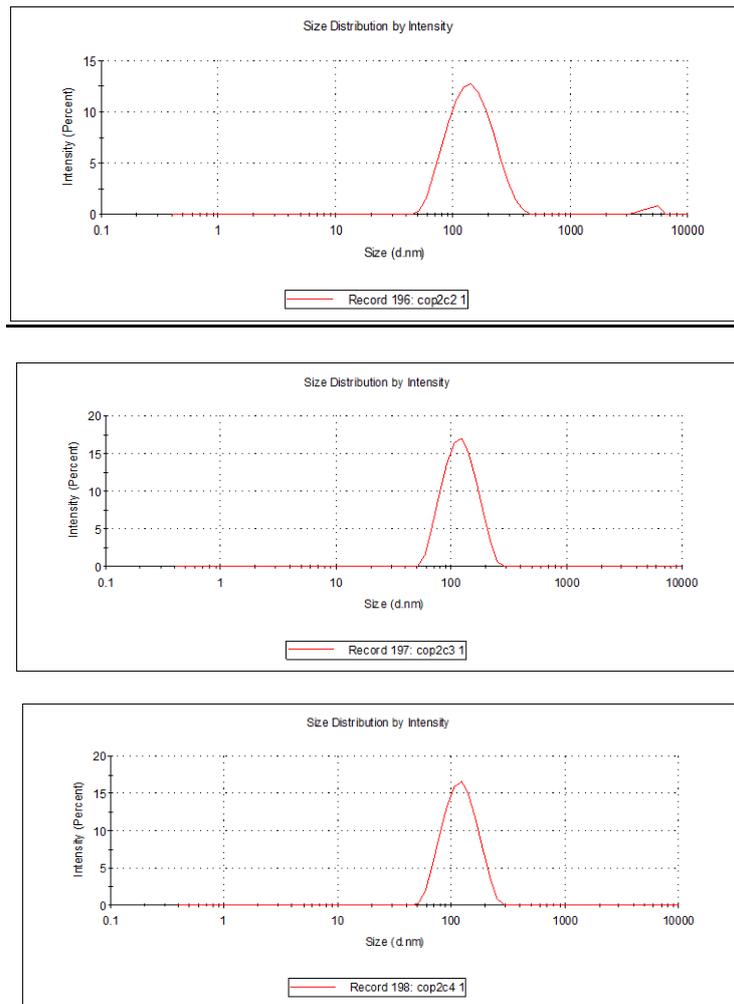
### 2- Copolymères amphiphiles diblocs P(MMA-*b*-DAPMA):

Le copolymère P(MMA-*b*-DAPMA) a été également étudié par le DLL en vue de déterminer leurs valeurs de  $V_H$  en fonction de leurs concentrations.

Des valeurs de  $V_H$  de l'ordre  $177,1 \text{ nm}$ ,  $133,8 \text{ nm}$  et  $123,1 \text{ nm}$ , pour des concentrations  $10^{-3} \text{ g.mL}^{-1}$ ,  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ g.mL}^{-1}$  et  $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ g.mL}^{-1}$  respectivement, ont été mesurées.

Les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs attendues pour des micelles et correspondent plutôt à des nanoparticules (et/ou des amas de nanoparticules).

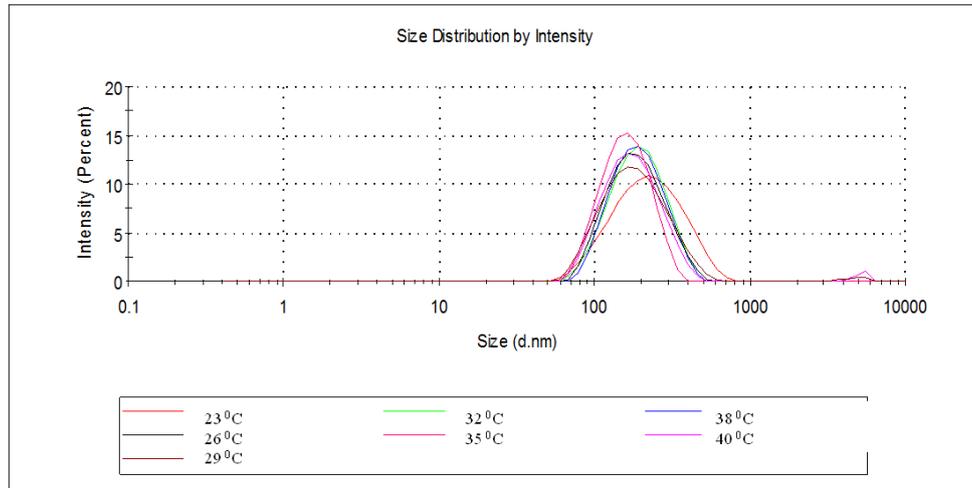
Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse



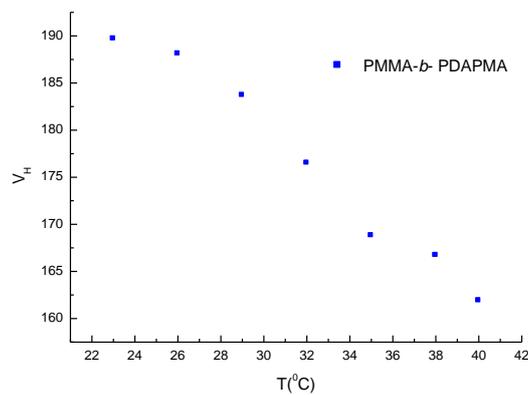
**Figure IV-32:** Distributions en taille en fonction de la concentration pour le P(MMA-*b*-DAPMA) (177,1 nm) ,133,8 nm, 123,1 nm) à T=25 °C.

- **Effet de la température sur copolymère P(MMA-*b*-DAPMA) :**

Les figures IV-33,34 représentent la variation des valeurs de  $V_H$  en fonction de la variation de la température pour le copolymère diblocs P(MMA-*b*-DAPMA) à une concentration de 0,002 g/mL.



**Figure IV-33 :** Distributions en taille en fonction de la température pour le **P(MMA-*b*-DAPMA)**



**Figure IV-34 :** La valeur de  $V_H$  en fonction de la température

D'après les figures représentées ci-dessous on remarque que la valeur de  $V_H$  diminue avec l'augmentation de la température. Cela peut être expliqué par la dissociation des particules.

### 5- Etude du potentiel zéta des copolymères amphiphiles :

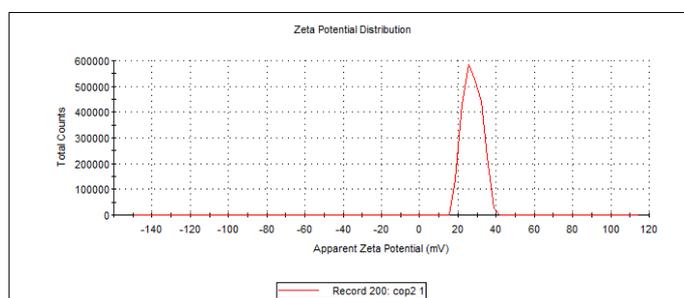
La mesure du potentiel zéta découle de la détermination de la mobilité de ces particules.

Les figures ci-dessous représentent le potentiel zéta des trois copolymères P(MMA-*b*-DAPMA), P(S-*b*-DAPMA) et P(DAPMA-*b*-MMA).

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): 27.5	Peak 1: 27,5	100,0	4,69
Zeta Deviation (mV): 4,69	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (mS/cm): 0,0291	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

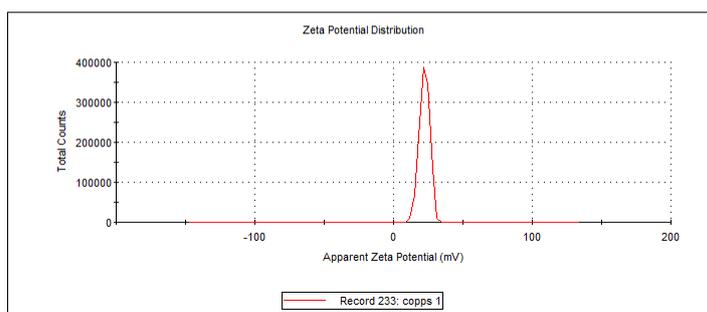
Result quality : Good



**Figure IV-35:** Potentiel zéta du copolymère diblocs P(MMA-*b*-DAPMA)

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): 22.3	Peak 1: 22,3	100,0	3,73
Zeta Deviation (mV): 3,73	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (mS/cm): 0,0357	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

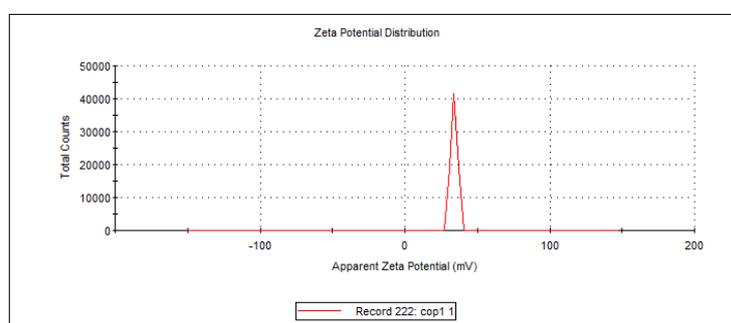
Result quality : Good



**Figure IV-36 :** Potentiel zéta du copolymère diblocs P(S-*b*-DAPMA)

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -0,626	Peak 1: 34,0	100,0	2,30
Zeta Deviation (mV): 96,0	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (mS/cm): 0,0666	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality : See result quality report



**Figure IV-37:** Potentiel zéta du copolymère diblocs P(DAPMA-*b*-MMA)

Les valeurs des potentiels pour les trois copolymères P(MMA-*b*-DAPMA), P(S-*b*-DAPMA), P(DAPMA-*b*-MMA) ont été déterminées. Selon les valeurs trouvées (27,5 mv, 22,3 mv,

## Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse

-0,626 mV) on constate que les nanoparticules formées sont dans leurs états instables (entre -30 et +30 mV), cela peut être expliqué par la présence de nano-objets de différentes tailles.

### **6- Conclusion :**

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés d'auto-organisation en solution aqueuse des trois copolymères amphiphiles préalablement synthétisés : P(DAPMA-*b*-MMA), P(MMA-*b*-DAPMA), P(S-*b*-DMAA). Le comportement d'auto-organisation en milieu aqueux de ces copolymères diblocs a été étudié en effectuant des mesures de leur tension de surface à 25 °C. Les valeurs de leurs concentrations micellaires critiques (CMC) ainsi que celles des tensions superficielles ( $\gamma$ ) ont été déterminées, vu qu'elles provoquent un abaissement de la tension superficielle de l'eau.

Pour les trois copolymères, la taille et la distribution en taille des agrégats ont été évaluées en solution aqueuse par le zétamètre.

**Références Bibliographiques:**

- [1] Huggins ML., J Amer, Chem Soc; 64: 2716, (1942).
- [2] Stauss U. P., Jackson E.G., Polysoaps: Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. *Journal of Polymer Science*, 6,649-59, (1951).
- [3] Bezzaoucha F., Lochon P., Jonquières A., Fischer A., Brembilla A., Aïnad-Tabet D., New amphiphilic polyacrylamides: Synthesis and characterisation of pseudo-micellar organisation in aqueous media, *European Polymer Journal*, 43 .4440–4452,(2007).
- [4] Debout K., Delporte M., Loucheux C., Copolymères of N-vinyl-2-pyrrolidone and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate. Viscosity of quaternized copolymers in aqueous solution. *Macromolecular Chemistry and physics*, 196,1,303-14,(1995).
- [5] De Gennes, P. G.; Taupin, C. J. Phys. Chem. 1982, 86, 2294. (b) Lardet, D.; Thomalla, M. Bull. Soc. Chim. Fr., 524,(1988).
- [6] Myers, D. Surfactant Science and Technology VCH Publishers, Inc. Weinheim, Germany, 1988. (b) Auvray, X.; Perche, T.; Petipas, C.; Anthore, R.; Marti, M. J.; Ricollattes, I.; Lattes, A. Langmuir, 8, 2671,(1992).
- [7] Chattopadhyay, A.; London, E. Anal Biochem., 139, 408,(1984).
- [8] Menger, F. M.; Portnoy, C. E. J. Am. Chem. Soc., 89, 4698,(1967).
- [9] Gibbs, J. W. The collected works of J. W. Gibbs vol. I, Longmans, Green, London, 119,(1928).
- [10] F. Bezzaoucha, P. Lochon, A. Jonquières, A. Fischer, A. Brembilla, D. Ainad-Tabet, properties of new cationic amphiphilic polymers in hydro-alcoholic media, *polymer international*, 58: 1390-1400, (2009).
- [11] Chang, Y. and C.L. McCormick, *Macromolecules*, (1993). 26: p. 6121.
- [12] McCormick, C.L. and Y. Chang, *Macromolecules*, (1994). 27: p. 2151.
- [13] De Gennes, P. G.; Taupin, C. J. Phys. Chem. 1982, 86, 2294. (b) Lardet, D.; Thomalla, M. Bull. Soc. Chim. Fr. (1988), 524.
- [14] Myers, D. Surfactant Science and Technology VCH Publishers, Inc. Weinheim, Germany, 1988. (b) Auvray, X.; Perche, T.; Petipas, C.; Anthore, R.; Marti, M. J.; Ricollattes, I.; Lattes, A. Langmuir (1992), 8, 2671.
- [15] Chattopadhyay, A.; London, E. Anal Biochem. (1984), 139, 408.
- [16] Rosen, M. J. Surfactant and interfacial phenomena, A Wiley, Interscience Pub. (1978).

---

---

## *Conclusion Générale*

---

---

## ***Conclusion générale:***

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de mon magister sur la synthèse des polymères amphiphiles en peigne à base du N-N, Diméthyl aminopropyl Méthacrylamide.

L'objectif principal du présent travail était de synthétiser des polymères et copolymères diblocs amphiphiles et compléter par des connaissances sur le comportement associatif de ces polymères amphiphiles en relation avec la structure de ces polymères dans un large domaine d'étude.

Les polymères amphiphiles cationiques développés dans le chapitre II sont des polyméthacrylamides porteurs de groupements alkyles pendants C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>10</sub> qui vient compléter un travail précédemment effectué dans notre laboratoire d'une part.

D'autre part des nouveaux copolymères diblocs amphiphiles ont été synthétisés dans le Chapitre III. Ces copolymères diblocs contiennent un bloc hydrophile à base du poly N-N, Diméthyl aminopropylMéthacrylamide et un bloc hydrophobe à base du polyméthyl méthacrylate ou polystyrène .

Nous avons commencé par une synthèse bibliographique sur les polymères amphiphiles rassemblant les différentes classes appartenant à ce type de polymères, nous avons décrit leurs synthèses en se basant sur la polymérisation radicalaire contrôlée et leurs comportements en milieux aqueux.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé trois familles de polymères amphiphiles en peigne à base de N-N, Diméthyl aminopropylMéthacrylamide. Pour cela, nous avons utilisé trois méthodes: La première méthode consiste à synthétiser des monomères amphiphiles cationiques porteurs de groupe ammonium quaternaire suivi de leur homopolymérisation radicalaire en solution. La deuxième méthode comporte la modification de polymères préfabriqués par des chaînes alkyles hydrophobes de tailles variables. La troisième méthode repose sur une copolymérisation des mêmes monomères amphiphiles cationiques avec le diméthylacrylamide. Ces trois méthodes ont permis l'obtention de plusieurs variétés de polymères cationiques en peigne.

Dans un second temps, nous avons synthétisé des copolymères amphiphiles par RITP afin d'explorer son potentiel en tant que technique PRC. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la préparation d'homopolymères par RITP à travers la polymérisation de trois types de monomères : N-N, Diméthyl aminopropylMéthacrylamide , méthyl méthacrylate et le styrène. Ensuite, nous nous sommes tournés vers la synthèse de copolymères amphiphiles possédant un bloc hydrophobe (polystyrène (PS) où méthyl méthacrylate (PMMA)) et un bloc hydrophile (N-N, Diméthyl aminopropylMéthacrylamide (PDAPMA)).

## ***Conclusion générale:***

Nous avons aussi entrepris la synthèse de copolymères amphiphiles cationique PS-*b*-PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>. Les copolymères amphiphiles visés ont été obtenus par quaternisation de la fonction amine par le 1-bromohéxane.

Les polymères et copolymères obtenus ont été caractérisés par les différentes méthodes d'analyse: IR, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, viscosimétrie, conductimétrie et microanalyse (CHSN et EDX).

Enfin, nous avons évalué les propriétés physico-chimiques des polymères et des copolymères synthétisés en utilisant différentes méthodes d'étude tels que : la viscosité, la tensiométrie et DLL.

Les propriétés physico-chimiques sont influencées par différents facteurs: La taille des chaînes alkyles, le taux de quaternisation, le type de comonomère ainsi que le type et la masse du bloc hydrophobe/hydrophile dans le cas des copolymères amphiphiles diblocs.

L'étude viscosimétrique des polymères amphiphiles cationiques en peigne (synthétisés dans le chapitre II) a montré le type d'association intramoléculaire adopté par l'effet hydrophobe des chaînes alkyles. Cela valide l'hypothèse de départ faite sur ces polymères d'un comportement de polysavons. Cette propriété est démontrée par la technique du DLL. On note que cette technique n'a pas permis de déterminer la taille des particules due aux associations intramoléculaire hydrophobes. Contrairement, l'étude du potentiel zéta a confirmé que ces polymères sont dans leurs états stables due à la présence de charges sur les chaînes polymères d'une part et à la structure compacte d'autre part.

Cette étude a permis de mieux comprendre l'influence de la structure et d'autres facteurs extérieurs (solvant, taux de quaternisation, l'ajout d'un comonomère..) sur le comportement des polymères amphiphiles cationiques en solution.

Nous avons également étudié le comportement des copolymères synthétisés en milieu aqueux. Nous avons mesuré la concentration micellaire critique en solution aqueuse pour chacun de ces copolymères diblocs amphiphiles par la technique tensiométrique. Pour les copolymères PDAPMA-*b*-PMMA, PMMA-*b*-PDAPMA et PS-*b*-PDAPMA, des valeurs de CMC de l'ordre de  $0,78 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$  et  $1,81 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ , respectivement, ont été mesurées.

Enfin, l'étude par DLS nous a permis de mesurer la taille des agrégats formés par ces trois copolymères en solution aqueuse.

## ***Conclusion générale:***

Le potentiel zéta démontre que les micelles formées sont dans leurs états instables vu des valeurs trouvées. Il est possible de fractionner les produits pour séparer les différents poids moléculaires du copolymère pour avoir des différents types de micelles.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses : Tout d'abord, du point de vue de la synthèse, il serait intéressant de fractionner les polymères et les copolymères amphiphiles afin d'obtenir des polymères de même taille dans le but de préparer des agrégations bien définies.

Les aspects thermodynamiques mis en jeu lors de l'agrégation et organisation des polymères amphiphiles en fonction des propriétés de l'environnement aqueux (pH, contre-ions...) sont des aspects qui restent à étudier.

Il serait également intéressant poursuivre la caractérisation en milieu aqueux des micelles et d'étudier leur stabilisation.

Finalement, nous comptons de préparer des nanoparticules de tailles spécifiques à base de copolymères amphiphiles diblocs capables d'encapsuler des substances actives (cosmétiques, pesticides etc...) pour les libérer progressivement dans le temps.

# *Liste des tableaux*

<i>Chapitre I Les polymères amphiphiles : Analyse Bibliographiques</i>	
<b>Tableau I-1</b> : Les différentes catégories des tensioactifs .....	4
<b>Tableau I-2</b> : Méthodologie « grafting onto » avec un squelette (pré polymère).....	11
<b>Tableau I-3</b> : Comparaison entre la polymérisation radicalaire conventionnelle et la polymérisation radicalaire contrôlée.....	17
<b>Tableau I-4</b> : Les inconvénients des différentes techniques PRC.....	31
<b>Tableau I-5</b> : Paramètres micellaires obtenus par différentes techniques expérimentales.....	46
<i>Chapitre II Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles en peigne</i>	
<b>Tableau II-1</b> : Taux de conversion des polymères.....	57
<b>Tableau II-2</b> : Taux de conversion des polymères modifiés .....	59
<b>Tableau II-3</b> : Mode de synthèse des copolymères amphiphiles cationiques en peigne.....	60
<b>Tableau II-4</b> : Les fréquences des fonctions caractéristiques communes.....	61
<b>Tableau II-5</b> : Attribution des signaux RMN <sup>1</sup> H du monomères MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> et MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> .....	64
<b>Tableau II-6</b> : Attribution des signaux RMN <sup>1</sup> H des polymères amphiphiles synthétisés.....	67
<b>Tableau II-7</b> : Les masses molaires moyennes de polymères synthétisés.....	74
<b>Tableau II-8</b> : Les coefficients $\alpha$ et $\beta$ des polymères déterminés par conductimétrie.....	79
<b>Tableau II-9</b> : Les coefficients $\alpha$ et $\beta$ des polymères trouvés par la microanalyse.....	80
<b>Tableau II-10</b> : Les moyennes des pourcentages massique et atomique des différents éléments trouvés dans P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -DAPMA).....	80
<b>Tableau II-11</b> : Les coefficients $\alpha$ et $\beta$ des polymères déterminés par analyse élémentaire EDX.....	80
<i>Chapitre III Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs amphiphiles</i>	
<b>Tableau III-1</b> : Principales bandes d'adsorption caractéristiques du polymère PDAPMA-I.....	88
<b>Tableau II-2</b> : Attribution des signaux RMN <sup>1</sup> H du polymère.....	89
<b>Tableau III-3</b> : Cinétique de réaction de l'homopolymérisation de PDAPMA à 80 °C dans le toluène avec [AIBN]/[I <sub>2</sub> ] = 1,8.....	93
<b>Tableau III-4</b> : Les masses molaires moyennes de polystyrène synthétisé PS-I.....	102
<b>Tableau III-5</b> : Les différents macro-amorceurs utilisés pour la synthèse des copolymères.....	103
<b>Tableau III-6</b> : Les moyennes des pourcentages massiques et atomiques des différents éléments trouvés dans le copolymère diblocs PDAPMA- <i>b</i> - PMMA.....	110
<b>Tableau III-7</b> : Les moyennes des pourcentages massiques et atomiques des différents éléments trouvés dans le copolymère diblocs PMMA- <i>b</i> -PDAPMA.....	112
<b>Tableau III-8</b> : Les moyennes des pourcentages massiques et atomiques des différents éléments trouvés dans le copolymère diblocs PS - <i>b</i> -PDAPMA.....	115
<i>Chapitre IV : Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse</i>	
<b>Tableau IV-1</b> : Paramètres de Fuoss–Strauss des polymères PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> et PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> dans différents alcools à 30°C.....	125

# Liste des figures

<i>Chapitre I</i>	<i>Les polymères amphiphiles : Analyse Bibliographique</i>	
<b>Figure I-1</b>	Différentes morphologies possibles par l'association des tensioactifs.....	5
<b>Figure I-2</b>	Différentes structures de polymères amphiphiles.....	7
<b>Figure I-3</b>	Schéma de représentation des différentes catégories de polysavons (a)tête, (b) milieu de chaîne, (c) queue, (d) chaîne principale.....	7
<b>Figure I-4</b>	Représentation des différentes architectures de copolymères amphiphiles.....	8
<b>Figure I-5</b>	Représentation schématique de la synthèse d'un copolymère greffé par méthode : <i>grafting from</i> .....	10
<b>Figure I-6</b>	Représentation schématique de la synthèse d'un copolymère greffé par la méthode : <i>grafting onto</i> .....	11
<b>Figure I-7</b>	Structures des polymères à caractère hydrophile.....	12
<b>Figure I-8</b>	Structure des polymères à caractère hydrophobe.....	12
<b>Figure I-9</b>	Structure de polymère à caractère hydrophile/hydrophobe.....	13
<b>Figure I-10</b>	Les techniques de synthèse de copolymères amphiphiles.....	14
<b>Figure I-11</b>	Synthèse de PEOz-b-PLLA copolymère dibloc amphiphile.....	14
<b>Figure I-12</b>	Polymérisation anionique d'un dibloc poly(styrène-b-butadiène).....	16
<b>Figure I-13</b>	Synthèse du PAAC-b-PDLLA dibloc copolymère.....	16
<b>Figure I-14</b>	Equilibre mis en jeu lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible.....	18
<b>Figure I-15</b>	Equilibre mis en jeu lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible.....	19
<b>Figure I-16</b>	évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps.....	21
<b>Figure I-17</b>	évolution de Mn en fonction de la conversion.....	21
<b>Figure I-18</b>	Mécanisme général du processus ATRP.....	22
<b>Figure I-19</b>	Exemples d'amorceurs utilisés dans l'ATRP.....	23
<b>Figure I-20</b>	Le ligand : 5,5,7,12,12,14-hexame thyl-1,4,8,11- tétraazacyclotétradécane (Me6CyClam).....	24
<b>Figure I-21</b>	Synthèse du di-bloc copolymère PS-b- PDMAEMA.....	25
<b>Figure I-22</b>	Synthèse des macroinitiateurs et copolymères à bloc par l'ATRP, utilisant les amorceurs I, II, III.....	25
<b>Figure I-23</b>	Schéma de polymérisation radicalaire contrôlée type RAFT.....	26
<b>Figure I-24</b>	Structure générale de l'agent de contrôle de RAFT.....	26
<b>Figure I-25</b>	Structures chimiques de quelques agents de contrôle de RAFT : cumyl dithiobenzoate (CDB) et cyanopropyl dithiobenzoate (CPDB).....	26
<b>Figure I-26</b>	Synthèse de copolymère dibloc PMMA-b-PETMA.....	27
<b>Figure I-27</b>	Copolymérisation à bloc de TBDMSMA et MMA par RAFT.....	27
<b>Figure I-28</b>	Copolymère amphiphile dibloc poly(TBAm)-b- poly(NAM).....	27
<b>Figure I-29</b>	Schéma de polymérisation radicalaire contrôlée type NMP.....	28
<b>Figure I-30</b>	Exemples de différents radicaux nitroxydes couramment utilisés en NMP.....	29
<b>Figure I-31</b>	Schéma de l'équilibre entre espèce dormante et actives en NMP.....	29
<b>Figure I-32</b>	Synthèse de copolymère amphiphile dibloc par NMP.....	30
<b>Figure I-33</b>	Mécanisme de la polymérisation par transfert à l'iode.....	31
<b>Figure I-34</b>	Schéma de mécanisme simplifié de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP) en solution.....	33
<b>Figure I-35</b>	Préparation de copolymère amphiphile dibloc par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP).....	34
<b>Figure I-36</b>	Poly (1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) obtenu par la RITP.....	34
<b>Figure I-37</b>	Schéma simplifié de passage des solutions de polymères de régime dilué au semi- dilué.....	36
<b>Figure I-38</b>	Représentation schématique d'une section transversale d'une micelle sphérique intrachaîne formée par un polysavon dans un milieu aqueux.....	37
<b>Figure I-39</b>	Illustration des différents modèles d'agrégation des polysavons. (a) Micelle locale, (b) micelle régionale, (c) micelle moléculaire. M : Microdomaines.....	38
<b>Figure I-40</b>	Trois configurations possibles pour l'arrangement de micelles de polysavon (a) collier de perles linéaire, (b) collier de perles branché, (c) globule de micelles.....	39

## *Liste des figures*

<b>Figure I-41:</b> Modèle simple des polymères associatifs. H : chaînes hydrophobes ; R : agrégations interchaînes. ....	40
<b>Figure I-42 :</b> Exemple d'auto-associations de copolymères amphiphiles en milieu aqueux. ....	41
<b>Figure I-43 :</b> Exemples de morphologies obtenues en solution à partir de copolymères à blocs ....	42
<b>Figure I-44 :</b> Illustration de la concentration micellaire critique (cmc) et de la concentration critique de gel (cgc) ....	43
<b>Figure I-45 :</b> Effet du taux d'hydrophobe des polymères associatifs en peigne, [a] associations intramoléculaires, [b] associations intermoléculaires, [c] associations intramoléculaires et intermoléculaires. ....	44
<b>Figure I-46 :</b> Formation de micelles de copolymères polyélectrolyte diblocs . (A) : bloc polyélectrolyte anionique, (B) : bloc hydrophobe. ....	45
<b>Figure I-47:</b> Représentation d'une micelle en solution et de quelques paramètres micellaires. ....	46
<i>Chapitre II Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles cationiques</i>	
<b>Figure II-1.a :</b> Schéma de synthèse des monomères alkylés. ....	56
<b>Figure II-1.b :</b> Schéma de synthèse des polymères amphiphiles en peigne. ....	57
<b>Figure II-2.a :</b> Schéma de synthèse des prépolymères. ....	58
<b>Figure II-2.b:</b> Schéma de modification des polymères. ....	59
<b>Figure II-3:</b> Schéma de synthèse des copolymères amphiphiles ....	60
<b>Figure II-4:</b> Spectre IR du monomère MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> . ....	62
<b>Figure II-5:</b> Spectre IR du polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> . ....	62
<b>Figure II-6:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du monomère MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> . ....	63
<b>Figure II-7:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du monomère MDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> . ....	64
<b>Figure II-8:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) du PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> . ....	65
<b>Figure II-9:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) du PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> . ....	66
<b>Figure II-10:</b> Spectre RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ) du PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> . ....	66
<b>Figure II-11:</b> Spectre R68MN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) du PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub> . ....	67
<b>Figure II-12:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du polymère PDAPMA. ....	68
<b>Figure II-13 :</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du copolymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DAPMA) ....	69
<b>Figure II- 14:</b> Evolution de la viscosité réduite des polymères amphiphiles PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> . .... et PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> en fonction de leurs concentrations. ....	71
<b>Figure II-15 :</b> Variation de la viscosité réduite du PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub> dans le chloroforme. ....	71
<b>Figure II-16 :</b> Evolution de la viscosité réduite du polymère amphiphile modifié P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DAPMA) en fonction de la concentration. ....	72
<b>Figure II-17 :</b> Evolution de la viscosité réduite du polymère amphiphile modifié P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) en fonction de la concentration. ....	72
<b>Figure II-18 :</b> Evolution de la viscosité réduite de polymère amphiphile modifié P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) en fonction de la concentration. ....	73
<b>Figure II-19 :</b> Evolution de la viscosité réduite de polymère amphiphile modifié P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) en fonction de la concentration. ....	73
<b>Figure II-20 :</b> Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8-co</sub> -DAPMA) par le nitrate d'argent. ....	76
<b>Figure II-21 :</b> Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DAPMA) par le nitrate d'argent. ....	76
<b>Figure II-22 :</b> Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) (25% /75%) par le nitrate d'argent. ....	77
<b>Figure II -23 :</b> Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) (25% /75%) par le nitrate d'argent. ....	77
<b>Figure II-24 :</b> Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>6-co</sub> -DAPMA) (75% 25%) par le nitrate d'argent. ....	78
<b>Figure II-25:</b> Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DMAA) (40%/60%) par le nitrate d'argent. ....	78
<b>Figure II-26 :</b> Cartographie chimique (EDX ) du P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DAPMA) ....	81
<b>Figure II-27 :</b> Spectre EDX du P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10-co</sub> -DAPMA) ....	81

## Liste des figures

<i>Chapitre III</i>	<i>Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs amphiphiles</i>
<b>Figure III-1 :</b> Structure générale d'un copolymère diblocs amphiphile.....	84
<b>Figure III-2 :</b> Mécanisme de la RITP. ....	84
<b>Figure III-3 :</b> Schéma de structure de copolymères amphiphiles synthétisé poly[N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide] - <i>b</i> - polyméthacrylate.....	85
<b>Figure III-4 :</b> Schéma de structure de copolymères amphiphiles synthétisé poly[N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide] - <i>b</i> - polystyrène. ....	86
<b>Figure III-5 :</b> Schéma de synthèse des poly( N, N- 3-Diméthyl aminopropyl Methacrylamide) (PDAPMA-I).....	87
<b>Figure III-6 :</b> Décoloration de la solution après la polymérisation du PDAPMA en présence de l'iode : [AIBN]/[I <sub>2</sub> ]=1.7 , T=80 °C, t=24h. ....	87
<b>Figure III-7:</b> Spectre FTIR du homopolymère PDAPMA-I.....	88
<b>Figure III-8:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) du PDAPMA-I.....	89
<b>Figure III-9:</b> Spectre RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ) du PDAPMA-I.....	90
<b>Figure III-10 :</b> Variation de la conversion du polymère <i>PDAPMA-I</i> en fonction du rapport molaire R= [AIBN] / [I <sub>2</sub> ] : Temps(h)= 24h ; Température=80 °C.....	92
<b>Figure III-11 :</b> Variation de la conversion en fonction de la température : R= [AIBN]/[I <sub>2</sub> ]=1.8 ; Temps(h)= 24h.....	93
<b>Figure III-12:</b> L'évolution de ln([M] <sub>0</sub> /[M]) en fonction temps de PDAPMA homopolymère à 80 °C dans le toluène avec [AIBN]/[I <sub>2</sub> ] = 1.8. ....	94
<b>Figure III-13:</b> L'évolution de Mn en fonction de la conversion de l'homopolymère <i>PDAPMA-I</i> à 80 °C dans le toluène avec [AIBN]/[I <sub>2</sub> ] = 1.8. ....	94
<b>Figure III-14 :</b> Polymérisation du MMA en fonction du R=[AIBN]/[I <sub>2</sub> ] à T=70°C et t=24h.....	95
<b>Figure III-15 :</b> Schéma de synthèse du polymère PMMA-I. ....	96
<b>Figure III-16 :</b> Spectre FTIR du homopolymère PMMA-I.....	96
<b>Figure III-17 :</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du PMMA-I.....	97
<b>Figure III-18 :</b> Spectre RMN <sup>13</sup> C du PMMA-I. ....	98
<b>Figure III- 19:</b> Synthèse de l'homopolymère PS-I.....	99
<b>Figure III-20 :</b> Spectre FTIR du homopolymère PS-I.....	99
<b>Figure III-21:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) du PS-I. ....	100
<b>Figure III-22:</b> Evolution de la viscosité réduite de polymère polystyrène PS-I en fonction de la concentration. ....	101
<b>Figure III-23 :</b> Quaternisation des extrémités des chaînes du PS-I. ....	102
<b>Figure III-24 :</b> Courbe de dosage des ions iodures dans le polymère PS-I quaternisé par le triéthylamine par le nitrate d'argent.....	102
<b>Figure III-25 :</b> Variation de la solubilité d'un copolymère amphiphile avec l'augmentation de la masse molaire de la partie hydrophobe. ....	104
<b>Figure III-26 :</b> Synthèse poly[N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide]- <i>b</i> polyméthacrylate de méthyl ]P(DAPMA- <i>b</i> -MMA). ....	104
<b>Figure III-27 :</b> Synthèse du poly[méthacrylate de méthyl- <i>b</i> - N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide] P(MMA - <i>b</i> -DAPMA). ....	105
<b>Figure III-28 :</b> Synthèse du poly(styrène - <i>b</i> - N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide) P(S - <i>b</i> -DAPMA). ....	105
<b>Figure III-29:</b> Spectre FTIR du copolymère diblocs P(DAPMA- <i>b</i> -MMA).....	106
<b>Figure III-30 :</b> Spectre FTIR superposé du homopolymère PDAPMA et copolymère diblocs P(DAPMA- <i>b</i> -MMA). ....	107
<b>Figure III-31 :</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du copolymère diblocs P(DAPMA- <i>b</i> -MMA). ....	108
<b>Figure III-32 :</b> Spectre RMN <sup>13</sup> C du copolymère diblocs P(DAPMA- <i>b</i> -MMA).....	108
<b>Figure III-33.a :</b> Cartographie chimique (EDX) du copolymère diblocs P(DAPMA <sub>1</sub> - <i>b</i> -MMA).....	109
<b>Figure III-33.b :</b> Spectre EDX du copolymère diblocs P(DAPMA <sub>1</sub> - <i>b</i> -MMA).....	109
<b>Figure III-34 :</b> Spectre FTIR du copolymère diblocs P(MMA- <i>b</i> -DAPMA). ....	110
<b>Figure III-35.a :</b> Cartographie chimique (EDX ) du copolymère diblocs P(MMA- <i>b</i> -	

## *Liste des figures*

DAPMA).....	111
<b>Figure III-35.b</b> : Spectre EDX du copolymère diblocs PMMA- <i>b</i> -PDAPMA.....	111
<b>Figure III-36</b> : Spectre IR du polystyrène <i>-b-</i> N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide P(S <i>-b-</i> DAPMA).....	112
<b>Figure III-37</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du poly(styrène <i>-b-</i> N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide) P(S <i>-b-</i> DAPMA).....	113
<b>Figure III-38.a</b> : Cartographie chimique (EDX) du copolymère diblocs P(S <i>-b-</i> DAPMA).....	114
<b>Figure III-38.b</b> : Spectre EDX du copolymère diblocs PS <i>-b-</i> PDAPMA.....	114
<b>Figure III-39</b> : Schéma de synthèse poly(styrène <i>-b-</i> N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide) quaternisé (PS <i>-b-</i> PDAPMA <sup>(+)</sup> ).....	116
<b>Figure III-40</b> : Spectre IR du poly(styrène <i>-b-</i> N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide) quaternisé (PS <i>-b-</i> PDAPMA <sup>(+)</sup> ).....	116
<b>Figure III-41</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du poly(styrène- <i>b-</i> N, N- 3-Diméthylaminopropyl Methacrylamide) quaternisé (PS <i>-b-</i> PDAPMA <sup>(+)</sup> ).....	117
<b>Chapitre IV</b> : <i>Etude des propriétés d'auto-assemblage des polymères et copolymères amphiphiles en solution aqueuse</i>	
<b>Partie I : Etude des propriétés d'auto-assemblages des polymères amphiphiles en peigne :</b>	
<b>Figure IV-1.a</b> : Variation de la viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ avec la concentration en polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> dans les trois alcools méthanol, éthanol et 1-butanol à 30°C.....	123
<b>Figure IV-1.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> dans les trois alcools méthanol, éthanol et 1-butanol. ....	123
<b>Figure IV-2.a</b> : Variation de la viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ avec la concentration en polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> dans les trois alcools méthanol, éthanol et 1-butanol à 30°C.....	124
<b>Figure IV-2.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> dans les trois alcools méthanol, éthanol et 1-butanol. ....	124
<b>Figure IV-3.a</b> : Variation de la viscosité réduite des polymères modifiés par le 1-Bromohexane à différents pourcentages en fonction de leur concentration dans le méthanol à 30°C. ....	126
<b>Figure IV-3.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss des polymères modifiés par le 1-Bromohexane dans le méthanol. ....	126
<b>Figure IV-4.a</b> : Variation de la viscosité réduite des polymères modifiés par le 1-Bromohexane à différents pourcentages en fonction de leur concentration dans l'éthanol à 30°C. ....	126
<b>Figure IV-4.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss des polymères modifiés dans l'éthanol. ....	126
<b>Figure IV-5</b> : Variation de la viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ avec la concentration du polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub> dans un mélange méthanol/eau à 30°C.....	128
<b>Figure IV-6.a</b> : Variation de la viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ avec la concentration du polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> dans un mélange méthanol/eau à 30°C. ....	129
<b>Figure IV-6.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> .....	130
<b>Figure IV-7.a</b> : Variation de la viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ avec la concentration du polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> dans un mélange méthanol/eau à 30°C. ....	130
<b>Figure IV-7.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du polymère PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> .....	130
<b>Figure IV-8.a</b> : Variation de la viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ avec la concentration du polymère modifié P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> -DAPMA) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.....	130
<b>Figure IV-8.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du polymère modifié P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> -DAPMA).....	130
<b>Figure IV-9.a</b> : Variation de la viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ avec la concentration du polymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -DAPMA) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.....	131
<b>Figure IV-9.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du polymère modifié P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -DAPMA).....	131
<b>Figure IV-10.a</b> : Variation de la viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ avec la concentration du copolymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> -DMAA) (50/50) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.....	133
<b>Figure IV-10.b</b> : Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du copolymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> -DMAA) (50/50).....	133

## *Liste des figures*

<b>Figure IV-11.a:</b> Variation de la viscosité réduite $\eta_{red}$ avec la concentration en polymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> -DMAA) (40/60) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.....	133
<b>Figure IV-11.b:</b> Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du copolymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> -DMAA) (40/60).....	133
<b>Figure IV-12.a:</b> Variation de la viscosité réduite $\eta_{red}$ avec la concentration du copolymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -DMAA) (50/50) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.....	134
<b>Figure IV-12.b:</b> Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du copolymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> -DMAA) (50/50).....	134
<b>Figure IV-13.b:</b> Représentation par le modèle de Fuoss-Strauss du copolymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -DMAA) (40/60).....	134
<b>Figure IV-13.a:</b> Variation de la viscosité réduite $\eta_{red}$ avec la concentration du copolymère P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -DMAA) (40/60) dans un mélange méthanol/eau à 30°C.....	134
<b>Figure IV-14:</b> Evolution de la tension superficielle avec la concentration en soluté.....	135
<b>Figure IV-15 :</b> illustration d'une plaque de Wilhelmy.....	137
<b>Figure IV-16 :</b> Représentation schématique illustrant l'adsorption d'un polysavon.....	137
<b>Figure IV-17 :</b> Evolution de la tension superficielle des solutions des polymères en fonction de la concentration à 25 °C.....	138
<b>Figure IV-18 :</b> Schéma de présentation du diagramme du potentiel zéta.....	140
<b>Figure IV-19 :</b> Diagramme du potentiel zéta du PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>6</sub> (Z=77.7 mV).....	141
<b>Figure IV-20:</b> Diagramme du potentiel zéta du PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>8</sub> (Z=43.2 mV).....	141
<b>Figure IV-21 :</b> Diagramme du potentiel zéta du PDAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> (Z= 42.4 mV).....	142
<b>Figure IV-22 :</b> Diagramme du potentiel zéta du P(DAPMA <sup>+</sup> C <sub>10</sub> -DAPMA) (Z = 16.8 (mV).....	142
<b>Partie II : Etude des propriétés d'auto-assemblages des copolymères amphiphiles diblocs :</b>	
<b>Figure IV-23 :</b> Représentation des micelles « inverses » et « directes ».....	144
<b>Figure IV-24 :</b> Mesure de la CMC par calcul de la tension superficielle.....	145
<b>Figure IV-25 :</b> Les étapes ultérieures de la chute de détacher.....	148
<b>Figure IV-26 :</b> Courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration du copolymère amphiphiles diblocs P(DAPMA- <i>b</i> -MMA) à 25 °C (La méthode de la lame verticale).....	148
<b>Figure IV-27 :</b> Courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration du copolymère amphiphiles diblocs P(MMA- <i>b</i> -DAPMA) à 25 °C (La méthode de la goutte pendante).....	149
<b>Figure IV-28 :</b> Courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration du copolymère amphiphiles diblocs P(S- <i>b</i> -DMAA) à 25 °C (La méthode de la goutte pendante).....	149
<b>Figure IV-29 :</b> Distributions en taille en fonction de la température pour le P(DAPMA- <i>b</i> -MMA) à 0,002 g. mL <sup>-1</sup> dans H <sub>2</sub> O.....	150
<b>Figure IV-30 :</b> Distributions en taille en fonction de la température pour le P(DAPMA- <i>b</i> -MMA) à 0,0015 g.mL <sup>-1</sup> dans H <sub>2</sub> O.....	150
<b>Figure IV-31 :</b> Distributions en taille en fonction de la température pour le P(DAPMA- <i>b</i> -MMA) à 0.002 g.mL <sup>-1</sup> dans H <sub>2</sub> O.....	151
<b>Figure IV-32 :</b> Distributions en taille en fonction de la concentration pour le P(MMA- <i>b</i> -DAPMA) (177.1 nm(0,001g.ml <sup>-1</sup> ), 133.8 nm (0,0005 g.ml <sup>-1</sup> ), 123.1nm (0,00025 g.ml <sup>-1</sup> ))......	152
<b>Figure IV-33 :</b> Distributions en taille en fonction de la température pour le P(MMA- <i>b</i> -DAPMA).....	153
<b>Figure IV-34 :</b> La valeur de RH en fonction de la température.....	153
<b>Figure IV-35 :</b> Potentiel zéta du copolymère diblocs P(MMA- <i>b</i> -PDAPMA).....	154
<b>Figure IV-36 :</b> Potentiel zéta du copolymère diblocs P(S- <i>b</i> -DAPMA).....	154
<b>Figure IV-37 :</b> Potentiel zéta du copolymère diblocs P(DAPMA- <i>b</i> -MMA).....	154

---

---

## *Annexes*

---

---

## Annexe

### 1. Réactifs utilisés:

- Le N-[3-(diméthylamino)propyl] méthacrylamide (**DAPMA**)(Aldrich) : est distillé sous pression réduite (80-85°C/ 0.2 mm Hg) afin d'éliminer toute trace d'inhibiteur, puis conservée à -5 °C.
- Le 2,2-Azobis (isobutyronitrile) (AIBN, Acros Organics) et les 1-Bromoalcanes (Aldrich) sont utilisés sans purification préalable.
- Toluène (Biochem) est distillé et .
- Acétonitrile (Riedel-dehaen).
- N,N-diéthylacrylamide (M)( Fluka cemika).
- Hydroquinone (Biochem)
- Iode (Riedel-dehaen).
- Heptane (cheminova ).

### 2. Caractérisation spectroscopique des polymères amphiphiles :

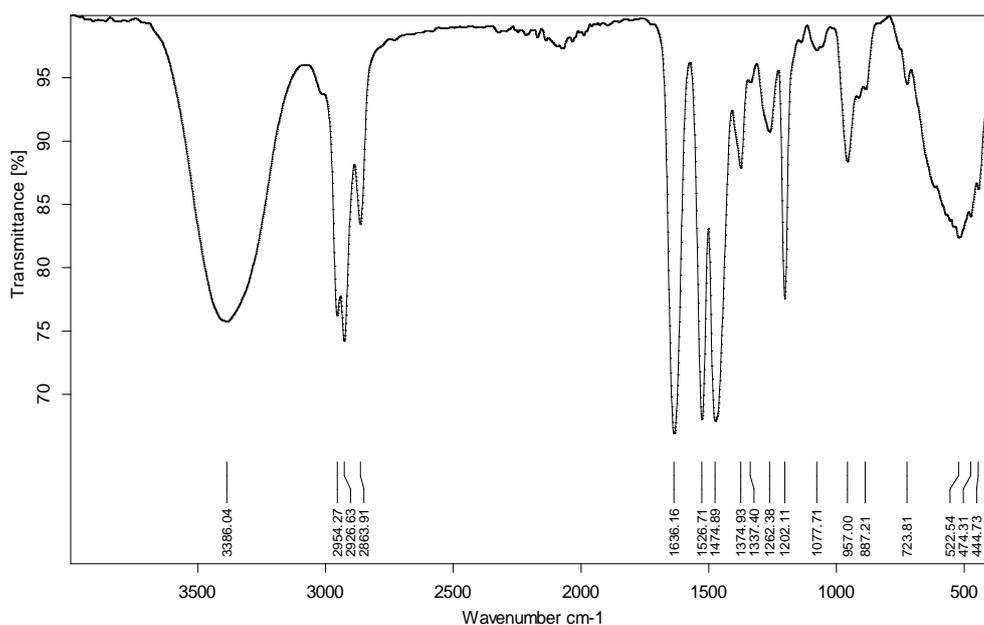


Figure 1: spectre infrarouge du polymère PDAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>

## Annexe

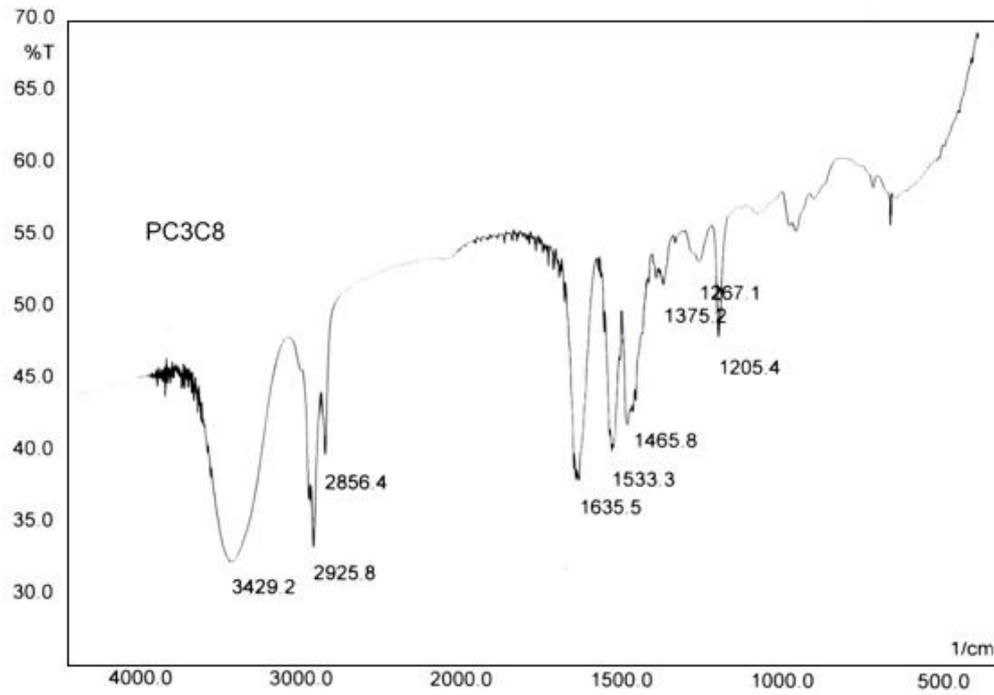


Figure 2 : Spectre IR du polymère PDAPMA+Cs

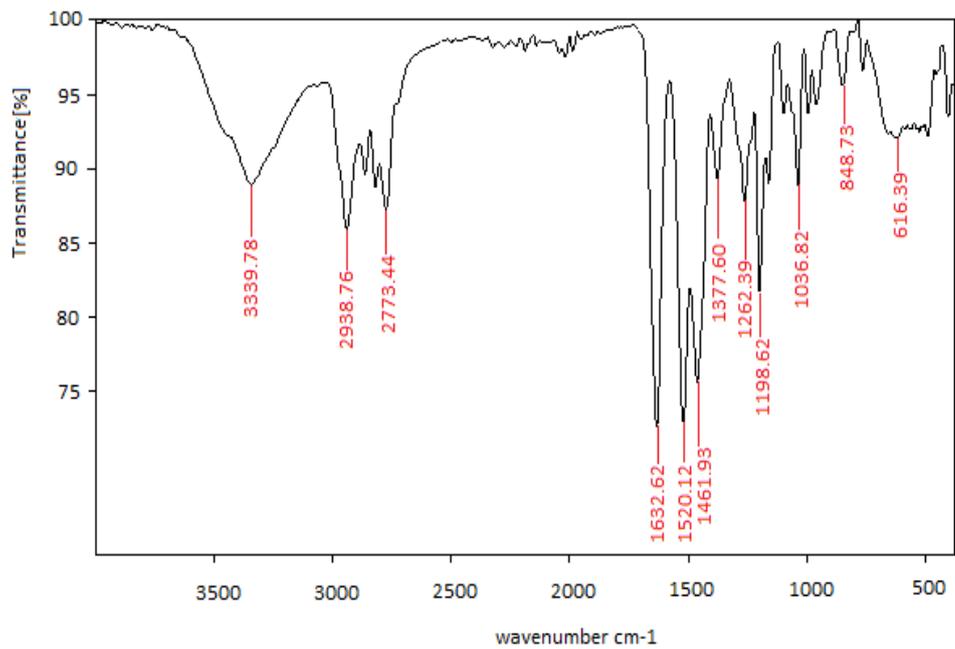


Figure 3 : Spectre IR du polymère précurseur PDAPMA

## Annexe

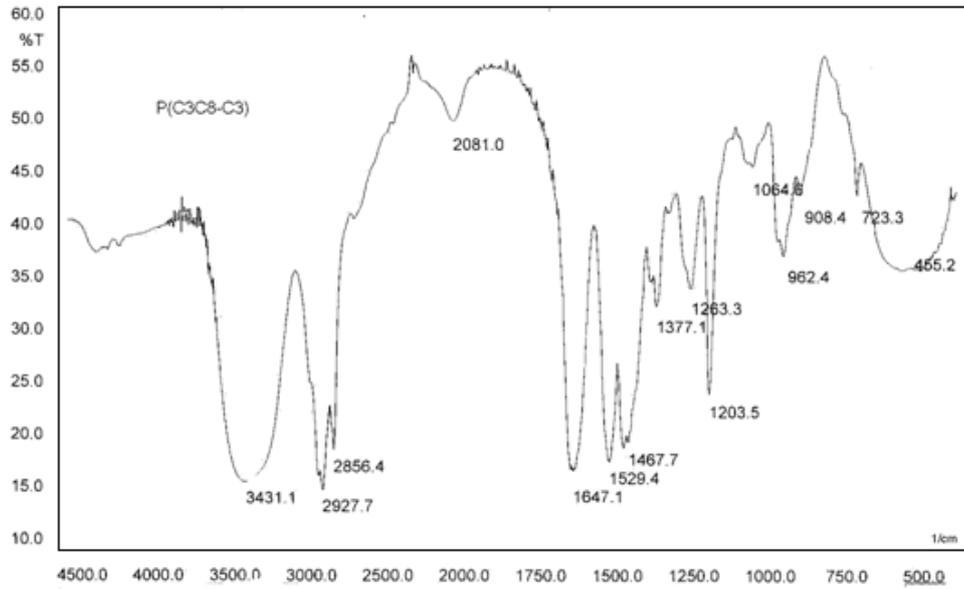


Figure 4 : Spectre IR du polymère  $P(DAPMA^+C_8-co-DAPMA)$

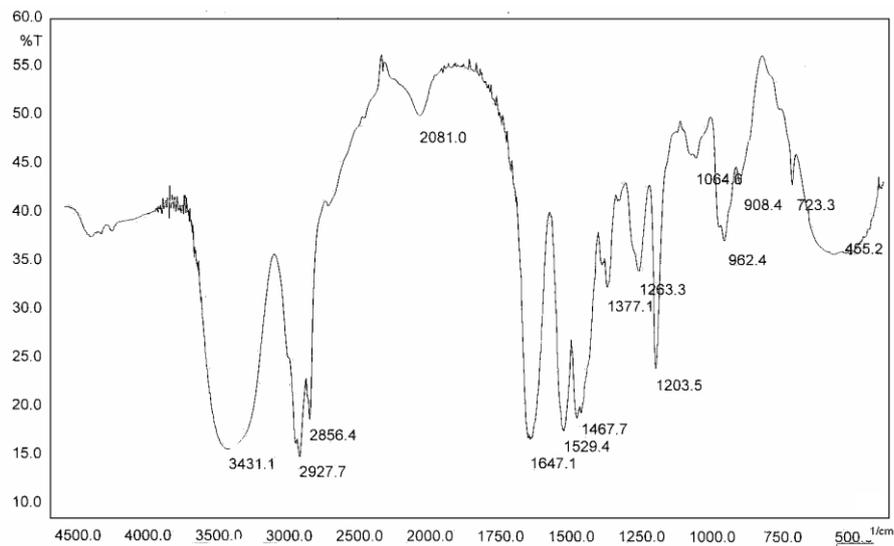
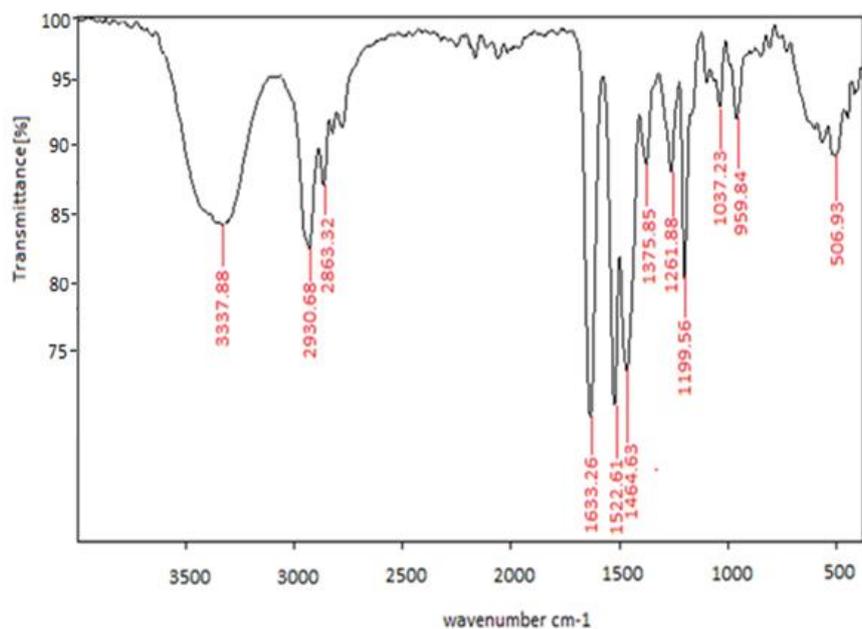
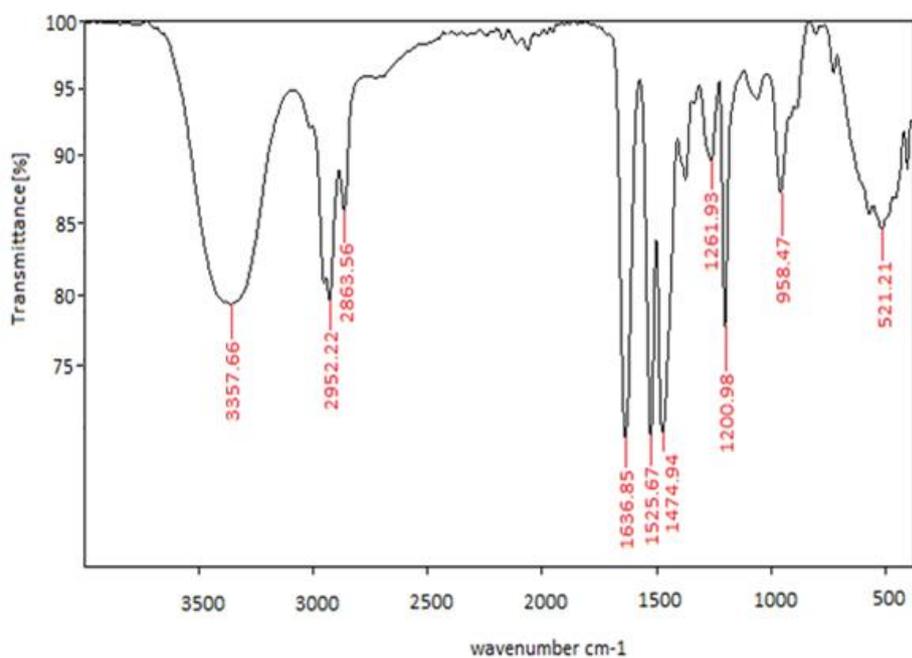


Figure 5 : Spectre IR du polymère modifié  $P(DAPMA^+C_{10}-co-DAPMA)$

## Annexe

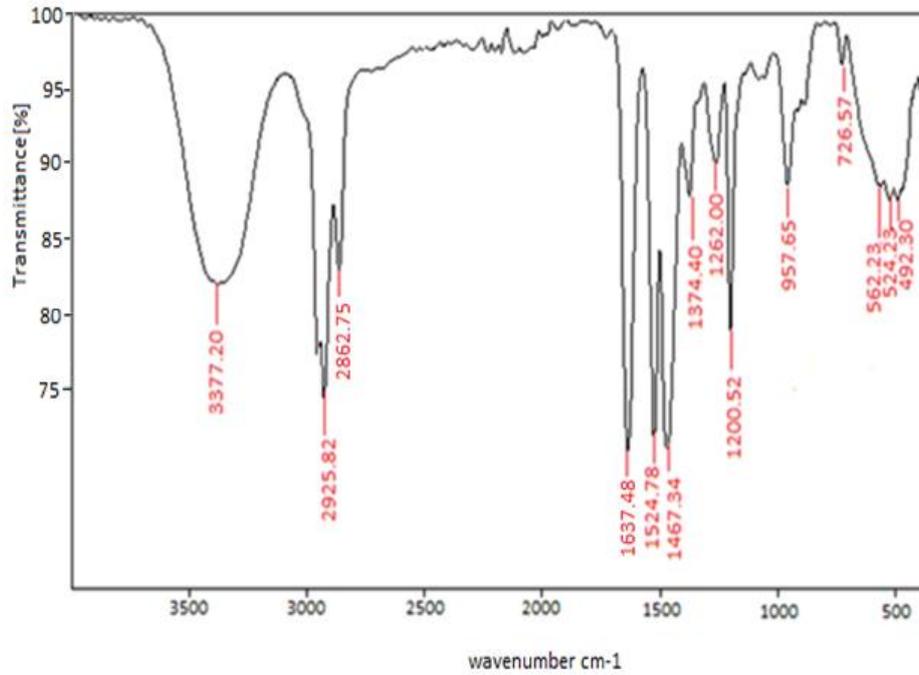


**Figure 6 :** Spectre IR de P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA) à partir de 75 % de PDAPMA et 25 % de Bromohexane

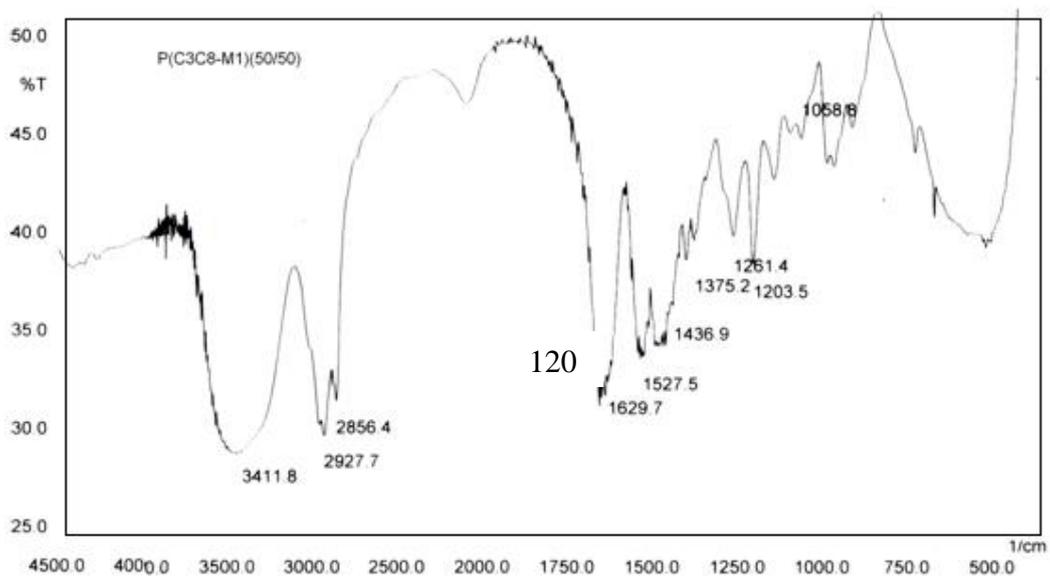


**Figure 7 :** Spectre IR de P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA) à partir de 50 % de PDAPMA et 50 % de Bromohexane

## Annexe



**Figure 8 :** *Spectre IR de P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>6</sub>-co-DAPMA) à partir de 25 % de PDAPMA et 75 % de Bromohexane*



**Figure 9 :** *Spectre IR du polymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DMAA) (50/50).*

## Annexe

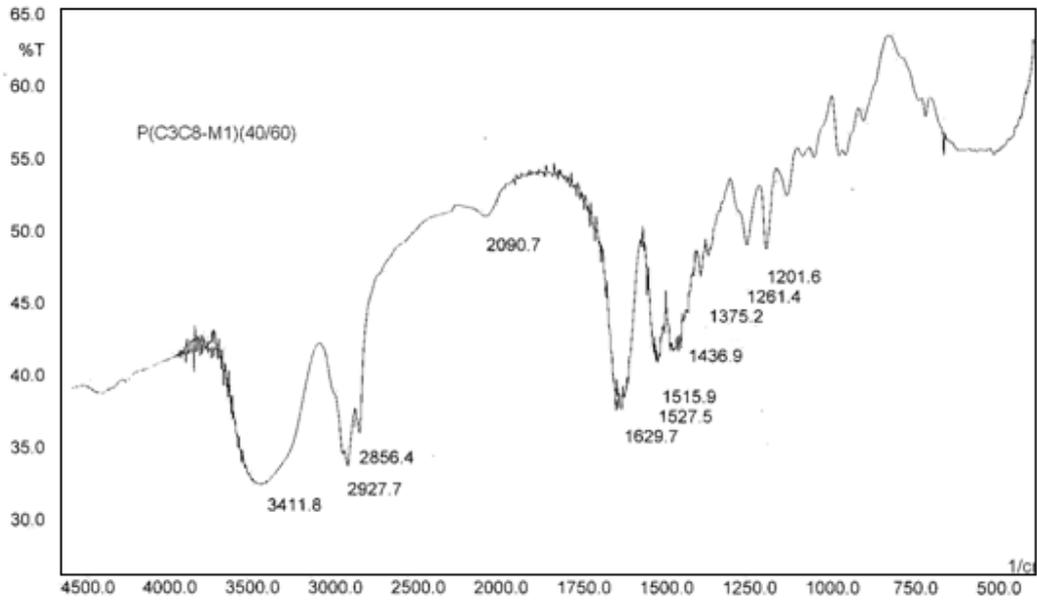


Figure 10 : Spectre IR du polymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DMAA) (40/60).

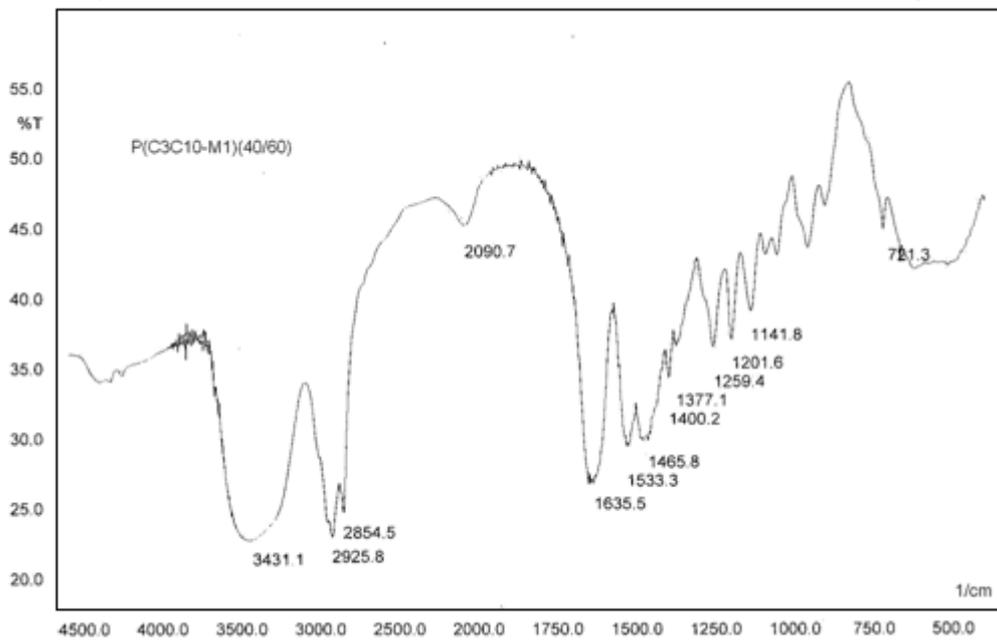
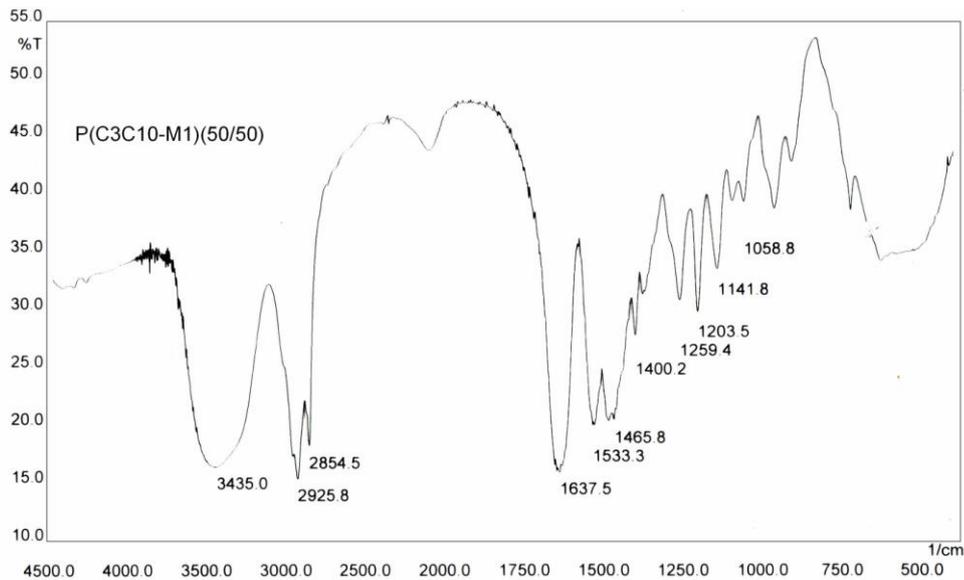


Figure 11 : Spectre IR du polymère P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DMAA) (40/60).

## Annexe



**Figure 12 :** Spectre IR du P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DMAA) (50/50).

### 3. Détermination des grandeurs molaires par viscosimétrie:

L'étude viscosimétrique a été réalisée dans le chloroforme à (30°C±1), le mode opératoire détaillé est décrit dans la partie II (Principes et Techniques expérimentales).

Le temps d'écoulement du solvant  $t_0 = 16.8$  s

La viscosité réduite de chacun des polymères et copolymères a été déterminée dans les mêmes conditions opératoires à partir de la relation suivante:

$$\eta_{sp} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad \text{Équation (1)}$$

Et par la Relation de Huggins:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad \text{Équation (2)}$$

En solution dans le chloroforme, tous les polymères ont un comportement viscosimétrique régulier dans un domaine de concentration allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  g/ml (0.1 à 1%).

Les indices limites de la viscosité mesurée ont permis d'estimer les masses molaires moyennes de tous les polymères, en utilisant la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a \quad \text{Équation (3)}$$

Avec  $K = 1.08 \cdot 10^{-5}$  et  $a = 0.79$  à  $T = 30^\circ\text{C}$  [8].

## Annexe

**K** et **a** sont des constantes spécifiques au couple polymère solvant obtenu à l'aide de l'étalonnage. Celui-ci est réalisée à partir des valeurs de  $\eta$  et  $M$  d'une série d'échantillons de masse molaire variable connue.

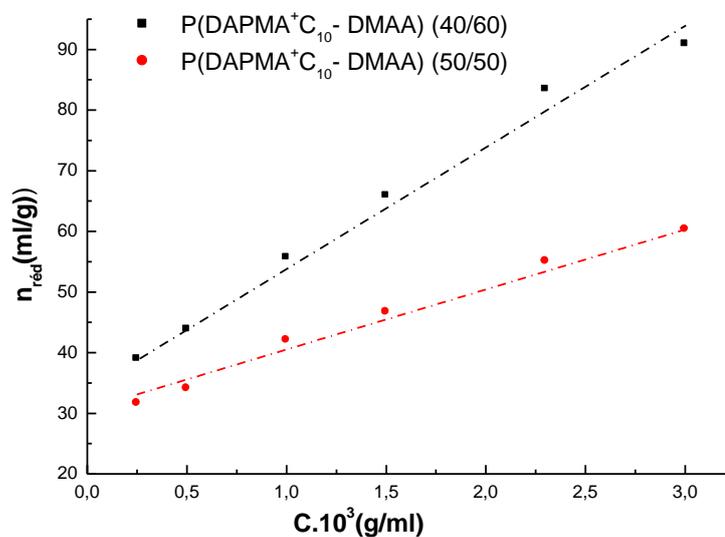
Donc l'équation (III-3) s'écrit:

$$[\eta] \text{ (dL/g)} = 1.08 \cdot 10^{-5} M_v^{0.79} \quad \text{Équation (4)}$$

Nous avons alors déterminé expérimentalement les viscosités réduites de tous nos polymères et copolymères en fonction de leurs concentrations dans le chloroforme  $\eta_{\text{red}} = \text{fct}(C)$  (Figures III-17; III-22). Les viscosités intrinsèques de tous les polymères ont été déterminées par extrapolation à concentration nulle des fonctions linéaires, puis calculer leurs masses molaires selon la relation de Mark-Houwink (Tableau III-12).

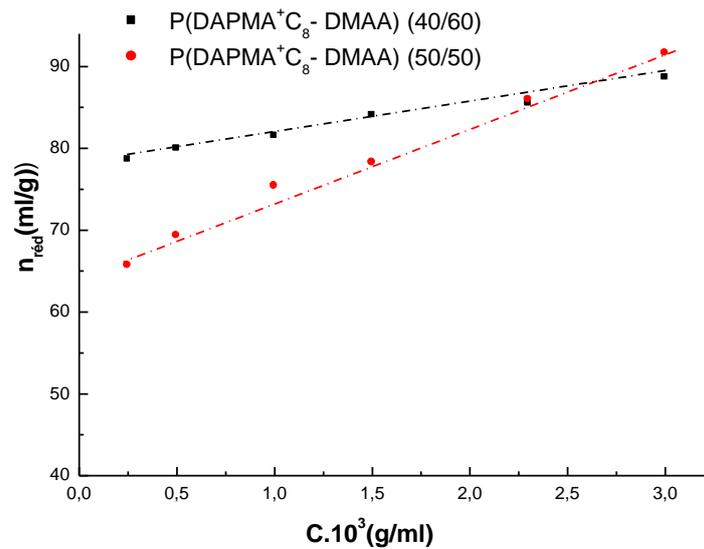
La masse molaire viscosimétrique à partir de cette relation correspond approximativement à la valeur en masse  $M_v = M_w$  [9] d'où l'on peut écrire lorsque la constante **a** est proche de l'unité en bon solvant:

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_w \quad \text{Équation (5)}$$



**Figure 13:** Evolution de la viscosité réduite des polymères amphiphiles P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>10</sub>-co-DMAA) à différentes compositions en fonction de leurs concentrations

## Annexe



**Figure 14 :** Evolution de la viscosité réduite des polymères amphiphiles P(DAPMA<sup>+</sup>C<sub>8</sub>-co-DMAA) à différentes compositions en fonction de leurs concentrations

### 4. Détermination du taux de quaternisation (ou $\alpha$ ) par conductimétrie:

Il est possible de doser les polymères et les copolymères cationiques partiellement quaternisés par une solution titrée de nitrate d'argent et de réaliser un suivi par conductimétrie. En effet les ions  $\text{Ag}^+$  en solution précipitent le brome se trouvant au niveau des ions ammonium  $-\text{N}^+\text{Br}^-$  en  $\text{AgBr}$ , le minimum de conductivité  $\chi$  correspond à la fraction molaire des motifs polymères quaternisés.

Le taux de quaternisation des différents échantillons de polymères préparés à été estimé par conductimétrie. Le taux effectif des groupes azotes libres a été estimé en supposant que:

- Le quaternisant bromoalkyl a totalement réagi.
- Aucune réaction secondaire ne s'est produite lors de la broalkylation.

#### • Mode opératoire :

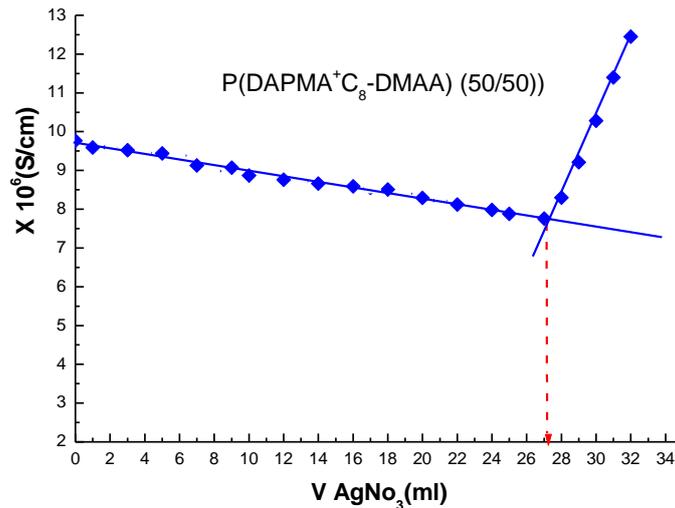
Une suspension de polymère partiellement quaternisé de masse 0.05 g est dispersé dans 20 ml d'eau bidistillée de conductivité  $\chi = 0.89 \cdot 10^{-6} \text{ S/ Cm}$ . On dose les ions bromures par une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  mole).

L'étude conductimétrique à été réalisée à  $(25^\circ\text{C} \pm 1)$ .

On trace la courbe de la conductivité en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté :

$$\chi = f(V_{\text{AgNO}_3}) .$$

## Annexe



**Figure 15:** Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère  $P(DAPMA^+C_8-co-DMAA)$  (50/50) par le nitrate d'argent

- **Interprétation du graphe :**

Le graphe montre deux domaines où l'évolution de la conductivité est linéaire.

Trois cas sont alors envisageables:

- *Avant l'équivalence: les ions  $Br^-$  constituent le réactif limitant:*

Au fur et à mesure que l'on ajoute la solution de nitrate d'argent, la conductivité du mélange diminue : Les ions Bromures  $Br^-_{(aq)}$ , très conducteurs, qui réagissent avec les ions Argents  $Ag^+_{(aq)}$  en donnant des précipités de bromure d'argent ( $AgBr$ ), sont remplacés par les ions nitrates  $NO_3^-$ , moins conducteurs.

- *A l'équivalence le volume  $V_e$  versé correspond à la quantité exacte d'ions d'Argent nécessaires pour faire réagir les ions Bromures (on suppose que la réaction est totale).*

Les ions  $Br^-_{(aq)}$  et  $Ag^+_{(aq)}$  ont alors réagi dans les proportions de leurs nombres stoechiométriques dans l'équation de la réaction. Tous les ions bromures ont été réagis.

Le volume d'équivalence  $V_e$  correspond au minimum de la courbe  $\chi = f(V_{AgNO_3})$ . Ce minimum peut être déterminé avec précision comme point d'intersection des deux parties rectilignes de la courbe expérimentale.

- *Après l'équivalence: les ions  $Ag^+$  constituent le réactif limitant:*

La conductance du mélange augmente pour deux raisons:

## *Annexe*

- Comme il n'y a plus d'ions Bromures  $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$  dans le milieu, les ions Argents  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  très conducteurs restent libres et rendent le mélange plus conducteur;
- L'ajout d'ions  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  contribue aussi à l'accroissement de la conductance.

De la même façon, nous avons tracé les courbes  $\chi \equiv f(V_{\text{AgNO}_3})$  de tous les copolymères.

Le volume équivalent  $V_e$  correspond à la quantité d'ions de Bromures présentes dans la solution a été déterminé expérimentalement à partir de courbes représentées sur les Figures (III-24; III-29).

### Méthode de calcul :

Il s'agit de doser une solution de copolymère : poly(Ma-co-Mb) de concentration connue par une solution de nitrate d'agent titré.

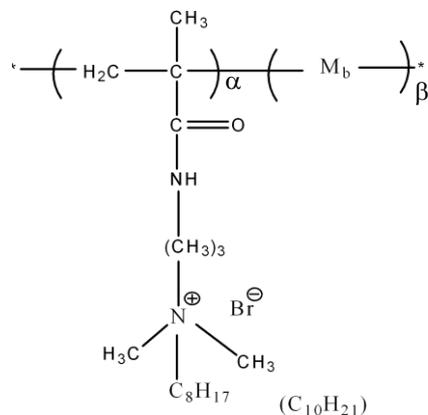
Les copolymère :  $-\text{[Ma]}_\alpha-\text{[Mb]}_\beta-$

Les comonomères :  $M_a$  : comonomère quaternisé (M DAPMA $^+\text{C}_8$  ou M DAPMA $^+\text{C}_{10}$ ).

$M_b$  : monomère MDAPMA, DMAA.

Avec DMAA: Diméthylaminoacrylamide.

Le schéma suivant représente la structure des copolymères amphiphiles:



Le nombre de moles de  $\text{Br}^-$  à l'équivalence serait égal au nombre de moles de  $\text{Ag}^+$  :

$$n_{\text{Br}^-} = \frac{(C_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{Ag}})}{1000} = \frac{(5 \cdot 10^{-3} \cdot V_e)}{1000} = n_{\text{Ag}^+}$$

*Équation (III.7)*

### • Méthode de calcul N° 1 :

Les masses du brome, de l'agent alkylant et des motifs comonomères s'écrivent respectivement:

## Annexe

$$m_{Br^-} = n_{Br^-} \times M_{Br} \quad \text{Equation (III.8)}$$

$$m_{Alkylant} = n_{Alkylant} \times M_{C8H17} \quad \text{Équation (VII.9)}$$

Ensuite:

$$m_{Alkylant} = n_{Br^-} \times M_{C8H17} \quad \text{Car} \quad n_{Br^-} = n_{Alkylant}$$

Masse des motifs quaternisés :

$$m_{Ma} = n_{Ma} \times M_{Ma} \quad \text{Équation (III-10)}$$

$$\text{Or } n_{Ma} = n_{Br^-}$$

Alors

$$m_{Ma} = n_{Br^-} \times M_{Ma} \quad \text{Équation (III-11)}$$

Avec:

$M_{Br}$  : masse molaire de l'atome de brome.

$M_{alkylant}$  : masse molaire de l'alkylant.

$M_{Ma}$  : masse molaire des motifs quaternisés.

Le taux de quaternisation des copolymères s'écrit :

$$\alpha = \frac{n_{Br^-}}{n_{Br^-} + N_b}$$

$$\text{Équation (III-12)}$$

Avec  $N_b$  le nombre de moles des motifs  $M_b$  :  $N_b = \frac{m_b}{M_b}$

Soit  $m_T$  : masse totale du copolymère.

$m_b$  : masse des motifs  $M_b$  non quaternisés.

Alors:

$$m_b = m_T - (m_{Br^-} + m_{Alkylant} + m_{Ma}) \quad \text{Équation (III-13)}$$

$$N_b = \frac{[m_{copolymere} - (m_{Br^-} + m_{Alkylant} + m_{Ma})]}{M_b}$$

$$\text{Équation (III-14)}$$

## Annexe

Sachant que :

$$\alpha + \beta = 1$$

Équation (III-15)

- **Méthode de calcul N° 2 :**

Le pourcentage en masse du brome (%Br<sup>-</sup>) dans le copolymère est donné par la relation :

$$\%_{Br^-} = \frac{m_{Br^-}}{m_{copolymère}} = \frac{n_{Br^-} \times M_{Br^-}}{m_{copolymère}} = \frac{5.10^{-3} \times V_e \times 79.9}{m_{copolymère}}$$

Équation (III-16)

Avec :

$$\%_{Br^-} = \frac{m_{Br^-}}{m_{copolymère}} = \frac{\alpha \cdot x \cdot M_{Br^-} + \beta \cdot y \cdot M_{Br^-}}{\alpha \cdot M_a + \beta \cdot M_b}$$

Équation (III-17)

Avec:

x=1: le nombre d'atome de Br<sup>-</sup> dans le motif Ma.

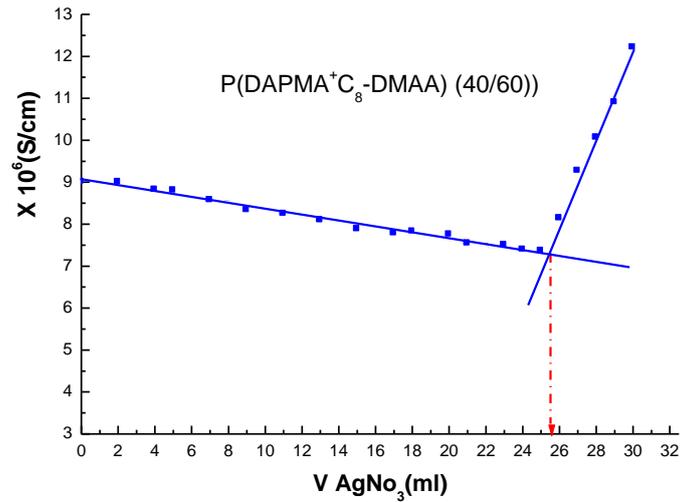
y=0: le nombre d'atome de Br<sup>-</sup> dans le motif Mb.

Alors :

$$\%_{Br^-} = \frac{\alpha \cdot M_{Br^-}}{\alpha \cdot M_a + \beta \cdot M_b}$$

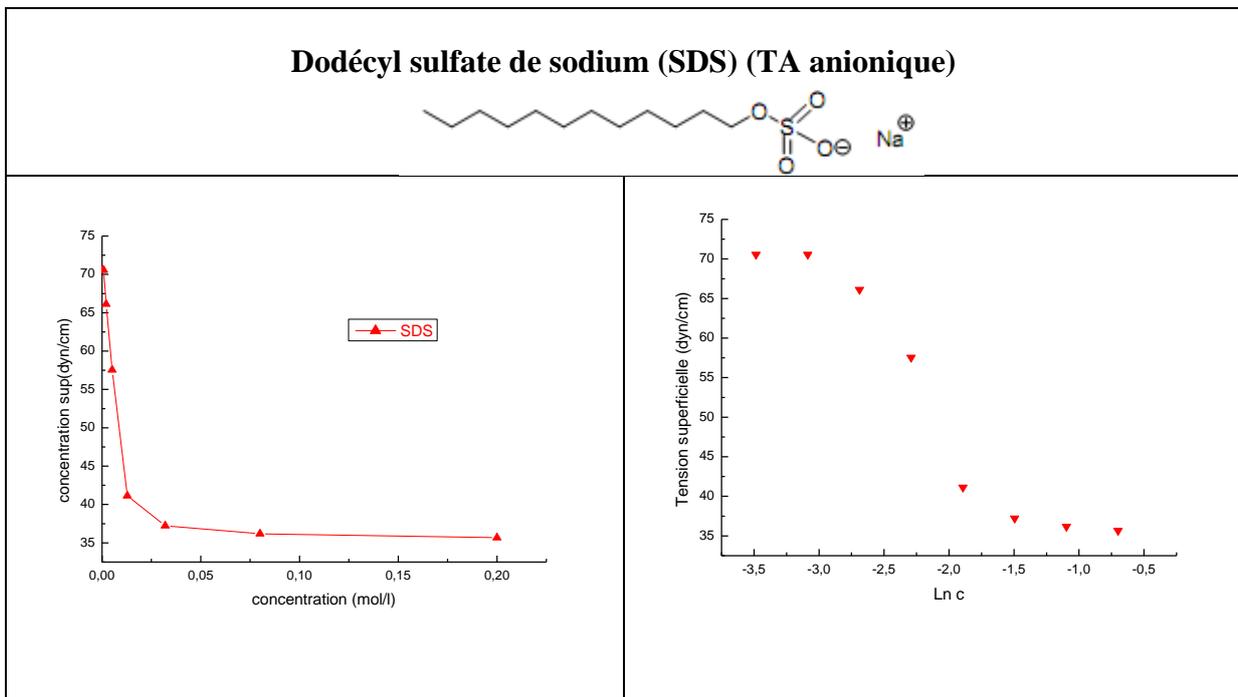
Équation (III-18)

## Annexe



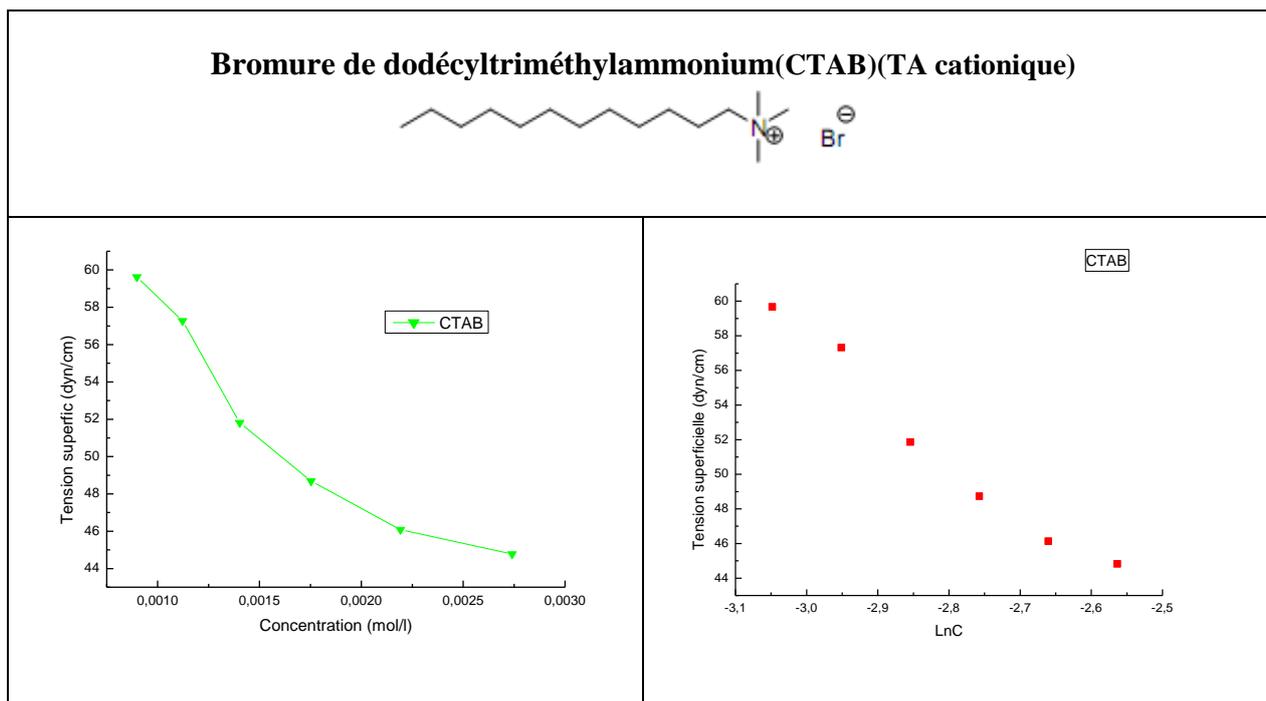
**Figure 16 :** Courbe de dosage des ions Bromures dans le polymère  $\text{P(DAPMA}^+\text{C}_8\text{-co-DMAA)}$  (40/60) par le nitrate d'argent.

### 5. Détermination de la CMC par la méthode de la goutte pendante :



**Figure 17 :** la tension superficielle du SDS en fonction de la concentration

## Annexe



**Figure 18** : la tension superficielle du CTAB en fonction de la concentration

**Tableau** : détermination de la CMC du SDS et CTAB

Tensionactif	Poids moléculaire (g/mol)	CMC Théorique (mmol/l)	CMC expérimentale (mmol/l)
SDS	288.38	7-10	1.3
CTAB	364.46	0.92-1	1.7

### 6. La distribution en taille et le potentiel zeta:

# Size Distribution Report by Intensity

v2.2



## Sample Details

**Sample Name:** COP1 1  
**SOP Name:** mansettings.nano  
**General Notes:**

**File Name:** Example Results.dts      **Dispersant Name:** Water  
**Record Number:** 214      **Dispersant RI:** 1,330  
**Material RI:** 1,00      **Viscosity (cP):** 0,8872  
**Material Absorbtion:** 0,000      **Measurement Date and Time:** jeudi 30 juin 2016 12:49:51

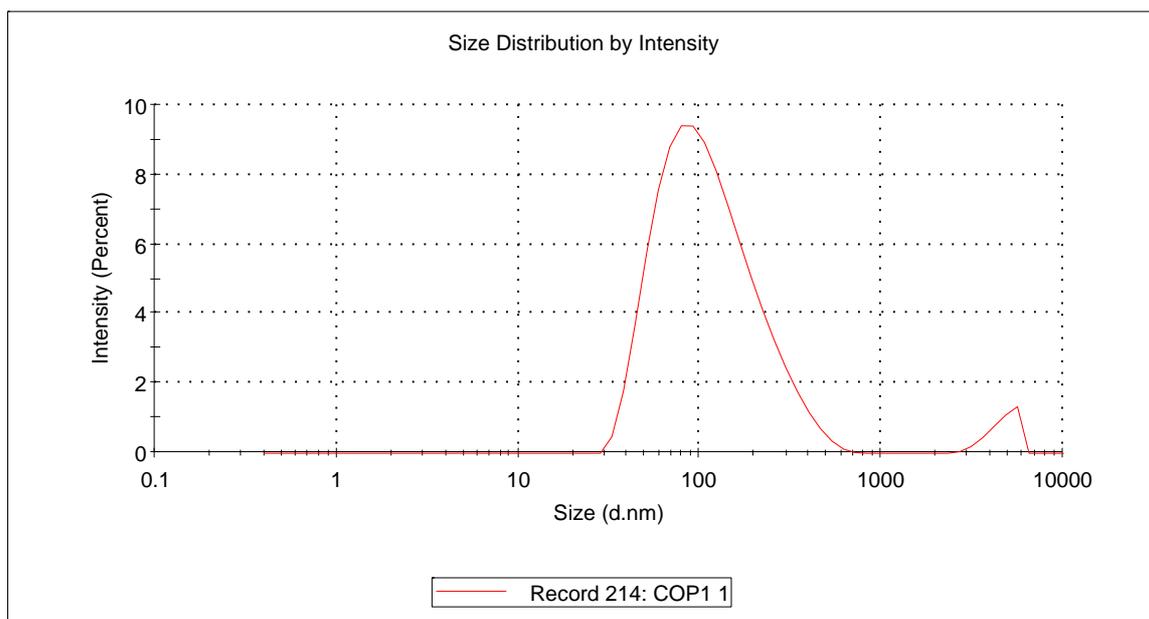
## System

**Temperature (°C):** 25,0      **Duration Used (s):** 70  
**Count Rate (kcps):** 119,5      **Measurement Position (mm):** 4,65  
**Cell Description:** Disposable sizing cuvette      **Attenuator:** 11

## Results

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
<b>Z-Average (d.nm):</b> 95,61	<b>Peak 1:</b> 127,1	96,1	85,72
<b>Pdl:</b> 0,340	<b>Peak 2:</b> 4678	3,9	798,2
<b>Intercept:</b> 0,914	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality** **Good**



# Size Distribution Report by Intensity

v2.2



## Sample Details

**Sample Name:** COP1C2 1  
**SOP Name:** mansettings.nano  
**General Notes:**

**File Name:** Example Results.dts      **Dispersant Name:** Water  
**Record Number:** 215      **Dispersant RI:** 1,330  
**Material RI:** 1,00      **Viscosity (cP):** 0,8872  
**Material Absorbtion:** 0,000      **Measurement Date and Time:** jeudi 30 juin 2016 12:56:25

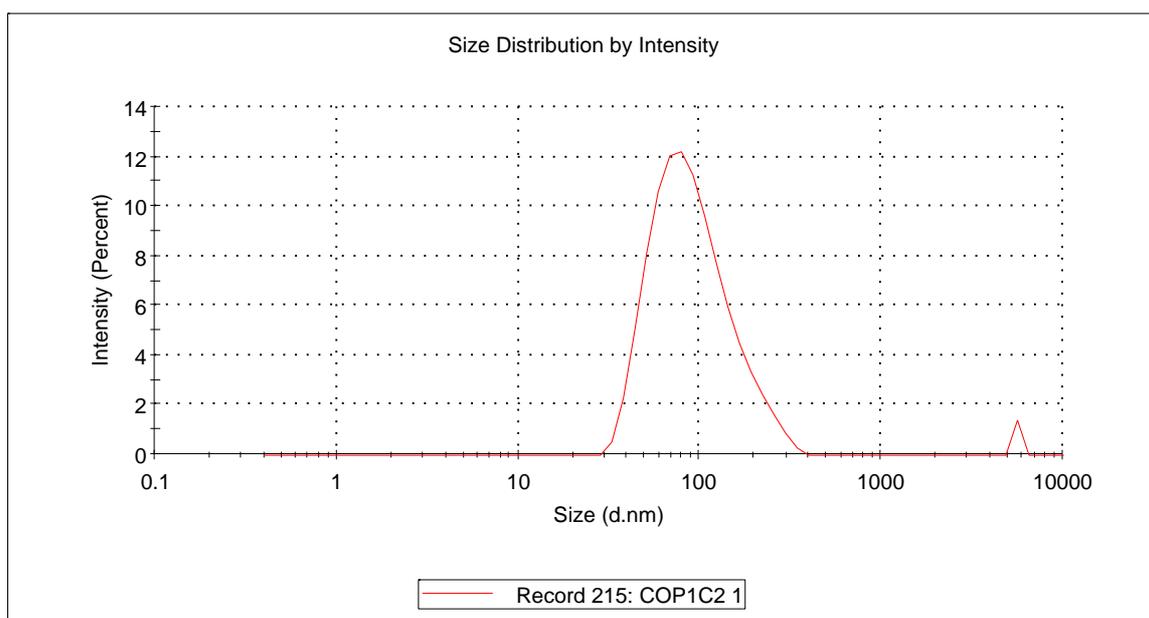
## System

**Temperature (°C):** 25,0      **Duration Used (s):** 110  
**Count Rate (kcps):** 73,0      **Measurement Position (mm):** 4,65  
**Cell Description:** Disposable sizing cuvette      **Attenuator:** 11

## Results

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
<b>Z-Average (d.nm):</b> 97,39	<b>Peak 1:</b> 98,16	98,6	52,29
<b>Pdl:</b> 0,381	<b>Peak 2:</b> 5560	1,4	0,000
<b>Intercept:</b> 0,932	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality** **Good**



# Size Distribution Report by Intensity

v2.2



## Sample Details

Sample Name: cop1 4  
SOP Name: mansettings.nano  
General Notes:

File Name: Example Results.dts      Dispersant Name: Water  
Record Number: 227      Dispersant RI: 1,330  
Material RI: 1,00      Viscosity (cP): 0,6490  
Material Absorbtion: 0,000      Measurement Date and Time: lundi 4 juillet 2016 09:25:10

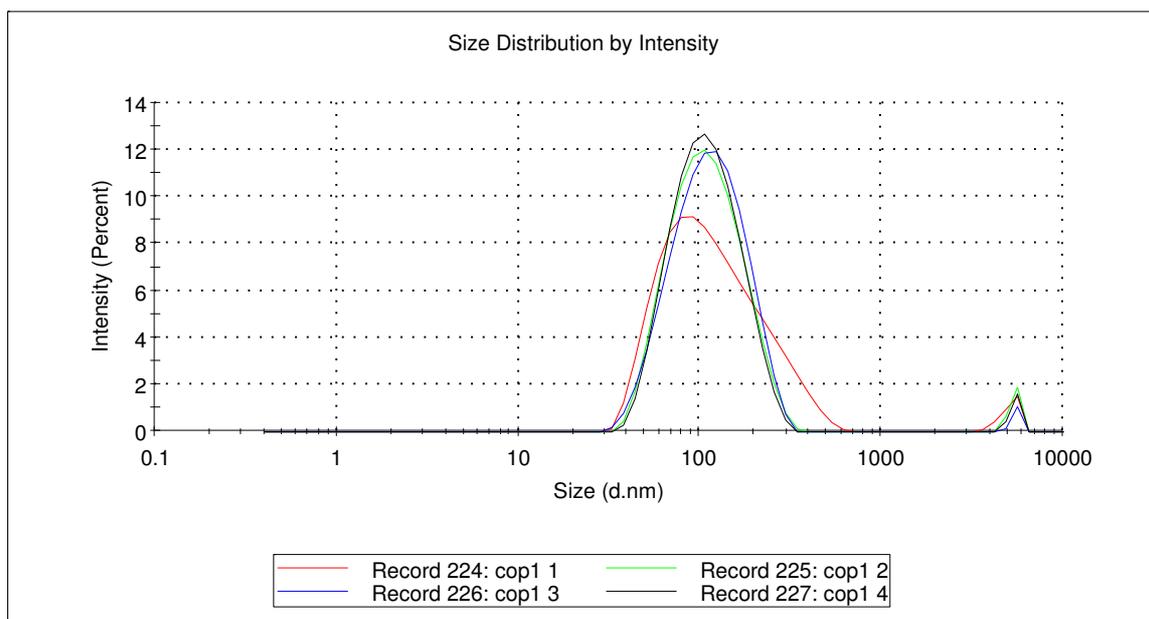
## System

Temperature (°C): 40,0      Duration Used (s): 90  
Count Rate (kcps): 107,2      Measurement Position (mm): 4,65  
Cell Description: Disposable sizing cuvette      Attenuator: 11

## Results

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
<b>Z-Average (d.nm):</b> 108,1	<b>Peak 1:</b> 115,3	97,9	48,80
<b>Pdl:</b> 0,351	<b>Peak 2:</b> 5398	2,1	310,5
<b>Intercept:</b> 0,926	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**



# Size Distribution Report by Intensity

v2.2



## Sample Details

**Sample Name:** cop2 8  
**SOP Name:** mansettings.nano  
**General Notes:**

**File Name:** Example Results.dts      **Dispersant Name:** Water  
**Record Number:** 209      **Dispersant RI:** 1,330  
**Material RI:** 1,00      **Viscosity (cP):** 0,6490  
**Material Absorbtion:** 0,000      **Measurement Date and Time:** jeudi 30 juin 2016 10:35:58

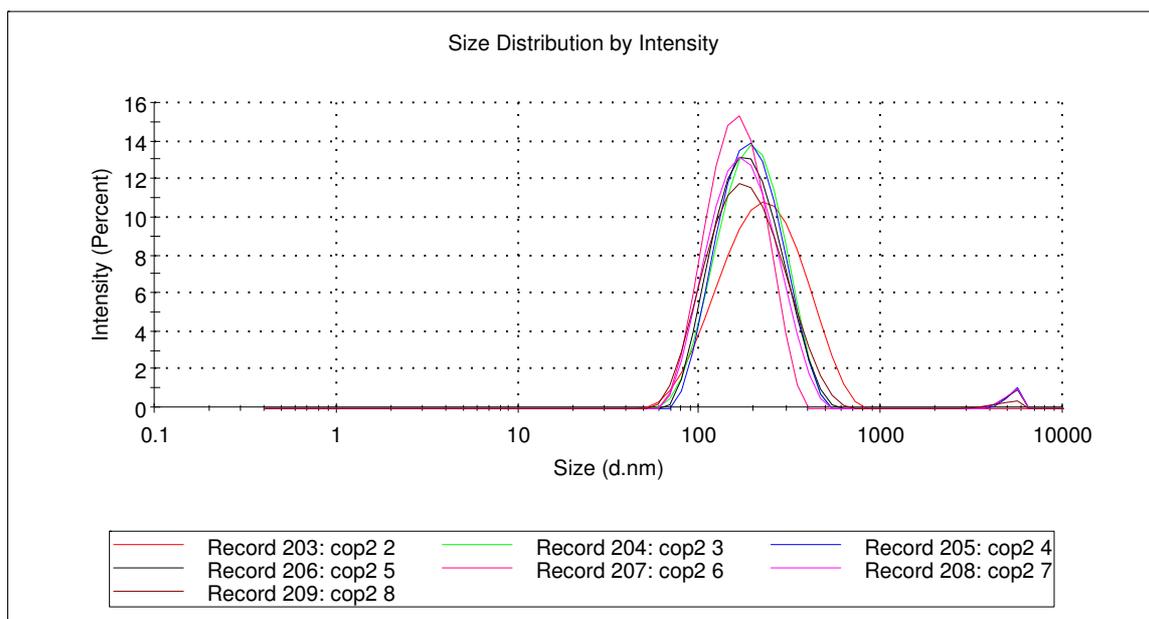
## System

**Temperature (°C):** 40,0      **Duration Used (s):** 60  
**Count Rate (kcps):** 351,7      **Measurement Position (mm):** 4,65  
**Cell Description:** Disposable sizing cuvette      **Attenuator:** 10

## Results

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
<b>Z-Average (d.nm):</b> 161,9	<b>Peak 1:</b> 196,9	98,9	92,74
<b>Pdl:</b> 0,209	<b>Peak 2:</b> 4768	1,1	738,0
<b>Intercept:</b> 0,897	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality** **Good**



# Zeta Potential Report

v2.3



Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008

## Sample Details

**Sample Name:** cop2 1

**SOP Name:** mansettings.nano

**General Notes:**

<b>File Name:</b> Example Results.dts	<b>Dispersant Name:</b> Water
<b>Record Number:</b> 200	<b>Dispersant RI:</b> 1,330
<b>Date and Time:</b> jeudi 30 juin 2016 09:58:40	<b>Viscosity (cP):</b> 0,8872
<b>Dispersant Dielectric Constant:</b> 78,5	

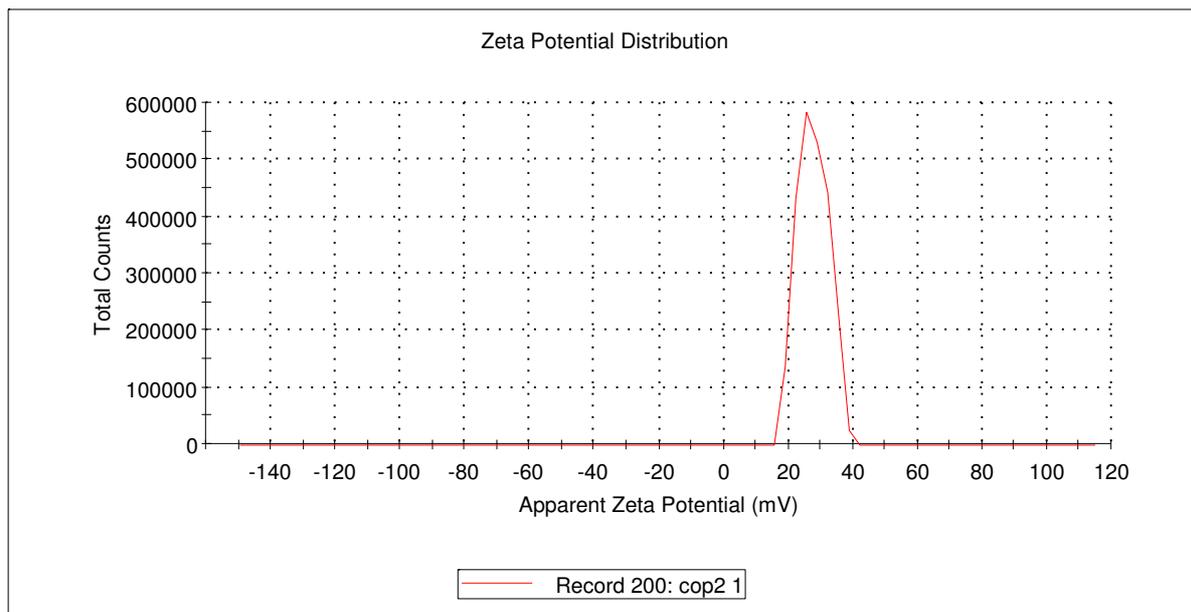
## System

<b>Temperature (°C):</b> 25,0	<b>Zeta Runs:</b> 12
<b>Count Rate (kcps):</b> 1814,9	<b>Measurement Position (mm):</b> 2,00
<b>Cell Description:</b> Clear disposable zeta cell	<b>Attenuator:</b> 8

## Results

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
<b>Zeta Potential (mV):</b> 27,5	<b>Peak 1:</b> 27,5	100,0	4,69
<b>Zeta Deviation (mV):</b> 4,69	<b>Peak 2:</b> 0,00	0,0	0,00
<b>Conductivity (mS/cm):</b> 0,0291	<b>Peak 3:</b> 0,00	0,0	0,00

**Result quality** Good



## الملخص:

توضح هذه الأطروحة تحضير بلميرات امفييلية موجبة جديدة تملك بنية مشطية انطلاقا من N,N ثنائي مثيل امينو اكريل اميد . ثلاث طرق اصطناع تم فحصها بهدف تحضير عائلة من المكرو امفييل موجبة ذو بنية مشطية مختلفة من حيث حجم في السلسلة الاكيليية الجانبية وبنية الكونومر .

من ناحية اخرى تم اصطناع كولييمرات امفييلية ثنائية الطبقة عن طريق البلمرة الجذرية الدورية عن طريق تحويل بطريقة عكسية لليود . كبداية ، الأمو بليمر المركب اساسيا من مونمر منشط (ستيران ،ميتاكريلات المتيل ، N-N-ثنائي الاثيل امنو مثيل ميتا اكريل اميد )، تم اصطناعها عن طريق RITP . عدة عوامل مثل مراقبة الكتلة المولية ،نسبة (تركيز المنشط/تركيز اليود) و تأثير درجة الحرارة تمت دراستها . وبعد ذلك تم تحضير الكولييمرات الامفييلية ثنائية الطبقة.

تم تحليل البولييمرات المتحصل عليها بالطرق الطيفية الأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي  $^1\text{H}$  NMR،  $^{13}\text{C}$  NMR، قياس اللزوجة، الناقلية الكهربائية والتحليل الجزيئي. وقد أجريت دراسة الخصائص الفيزيائيةوكيميائية في وسط مائي من هذه البولييمرات عن طريق قياس اللزوجة، مقياس الضغط السطحي وديناميكية تشتت الضوء (DDL).

اللزوجة المحاليل البليمرات المتحصل عليها في وسط متجانس كحولي- مائي تتناقض مع تناقص التركيز للبوليمر ، والذي يعني وجود تجمع الجزيئ حول نفسه بسبب التأثير غير محب للماء للسلسلة الاكيليية الجانبية على مجمل سلوكه والذي يوافق جيدا متعدد صابون.

دراسة السلوك الذاتي في وسط مائي للكولييمرات الامفييلية يبين تشكل الميسال في تراكيز عالية من تركيز التجمع الحرج، القيمة التي حددت بواسطة مقياس الضغط السطحي.

**الكلمات المفتاحية:** البولييمرات الامفييلية الموجبة، كولييمرات امفييلية ثنائية الطبقة ،البلمرة الجذرية، RITP، ضم داخلي/خارجي الجزيء، مقياس درجة اللزوجة ،مقياس الضغط السطحي، Zétameter .

## Résumé:

Le travail de cette thèse décrit la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères amphiphiles cationiques ayant une structure en peigne à base du N-N-diméthylaminométhyle méthacrylamide d'une part. Trois méthodes de synthèse ont été explorées dans le but de préparer une famille de macroamphiphiles cationiques en peigne variés par la taille de la chaîne alkyle latérale et la structure du comonomère.

D'autre part, la synthèse de copolymères diblocs amphiphiles par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse a été réalisée. Dans un premier temps, des homopolymères à base de monomères activés (styrène, méthacrylate de méthyle, N-N-diméthylamino méthyle méthacrylamide) ont été synthétisés par RITP. Des aspects tels que le contrôle des masses molaires, le rapport (amorceur/Iode) et l'effet de la température ont été examinés. Par la suite, des copolymères diblocs amphiphiles ont été synthétisés.

Les polymères et copolymères amphiphiles obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , par viscosimétrie, par conductimétrie et par microanalyse. Une étude de propriétés physico-chimiques en milieu aqueux de ces polymères à été réalisée par viscosimétrie, tensiométrie et par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

La viscosité réduite des solutions des polymères obtenus dans un milieu hydro-alcoolique diminue avec la concentration en polymère, ce qui prouve l'existence d'association intramoléculaire causée par l'effet hydrophobe des chaînes alkyles latérales dont leur comportement général correspond bien à celui des polysavons.

L'étude de l'auto-organisation en phase aqueuse des copolymères amphiphiles a révélé la formation de micelles pour des concentrations supérieures à la concentration d'agrégation critique (CAC) dont la valeur a été déterminée par la tensiométrie.

**Mots clés:** Polymères amphiphiles cationiques, copolymères amphiphiles diblocs, Polymérisation radicalaire contrôlée, RITP, Association inter-intramoléculaire, Viscosimétrie, Tensiométrie, Zétamètre.

## **Abstract**

This manuscript describes the synthesis of novel cationic amphiphilic polymers having a comb structure based on N-N-dimethylamino methyl methacrylamide on the one hand. Three methods of synthesis have been explored with the aim of preparing a family of comb cationic macroamphiphiles varied by the size of the side alkyl chain and the structure of the comonomer.

On the other hand, the synthesis of amphiphilic diblock copolymers by reverse-mode iodine transfer controlled radical polymerization was carried out. Initially, homopolymers based on activated monomers (styrene, methyl methacrylate, N-N-dimethylamino methyl methacrylamide) were synthesized by RITP. Aspects including molecular weight control as well as the ratio of (initiator / iodine) and the effect of temperature were investigated. Thereafter, amphiphilic diblock copolymers were synthesized.

The amphiphilic polymers and copolymers obtained were characterized by the spectroscopic methods IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, by viscometry, conductimetry and microanalyses. A study of the physico-chemical properties in aqueous medium of these polymers was carried out by viscosimetry, tensiometry and by dynamic light scattering (DLS).

The reduced viscosity of the solutions of the polymers obtained in a hydroalcoholic medium decreases with the concentration of polymer, which proves the existence of intramolecular association caused by the hydrophobic effect of the lateral alkyl chains whose general behavior corresponds well to those Polysavons.

The study of the self-organization in aqueous phase of the amphiphilic copolymers revealed the formation of micelles for concentrations higher than the critical aggregation concentration (CAC) whose value was determined by the tensiomètre.

**Key words:** Cationic amphiphilic polymers, Amphiphilic copolymers, controlled radical polymerization, RITP, inter-intramolecular association, viscometry, tensiométrie and zétamètre.

## الملخص:

توضح هذه الأطروحة تحضير بلميرات امفييلية موجبة جديدة تملك بنية مشطية انطلاقا من N,N ثنائي مثيل امينو اكريل اميد . ثلاث طرق اصطناع تم فحصها بهدف تحضير عائلة من المكرو امفييل موجبة ذو بنية مشطية مختلفة من حيث حجم في السلسلة الاكيليية الجانبية وبنية الكومونومر .

من ناحية اخرى تم اصطناع كولييمرات امفييلية ثنائية الطبقة عن طريق البلمرة الجذرية الدورية عن طريق تحويل بطريقة عكسية لليود . كبداية ، الأمو بليمر المركب اساسيا من مونمر منشط (ستيران ، ميتاكريلات المثيل ، N-N-ثنائي الاثيل امنو مثيل ميتا اكريل اميد )، تم اصطناعها عن طريق RITP . عدة عوامل مثل مراقبة الكتلة المولية ، نسبة (تركيز المنشط/تركيز اليود) و تأثير درجة الحرارة تمت دراستها . وبعد ذلك تم تحضير الكولييمرات الامفييلية ثنائية الطبقة .

تم تحليل البولييمرات المتحصل عليها بالطرق الطيفية الأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي  $^{13}\text{C}$  NMR،  $^1\text{H}$  NMR، قياس اللزوجة، الناقلية الكهربائية والتحليل الجزيئي. وقد أجريت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية في وسط مائي من هذه البولييمرات عن طريق قياس اللزوجة، مقياس الضغط السطحي وديناميكية تشتت الضوء (DDL).

اللزوجة المحاليل البليمرات المتحصل عليها في وسط متجانس كحولي- مائي تتناقص مع تناقص التركيز للبليمر ، والذي يعني وجود تجمع الجزيئي حول نفسه بسبب التأثير غير محب للماء للسلسلة الاكيليية الجانبية على مجمل سلوكه والذي يوافق جيدا متعدد صابون.

دراسة السلوك الذاتي في وسط مائي للكولييمرات الامفييلية يبين تشكل الميسال في تراكيز عالية من تركيز التجمع الحرج، القيمة التي حددت بواسطة مقياس الضغط السطحي.

**الكلمات المفتاحية:** البولييمرات الامفييلية الموجبة، كولييمرات امفييلية ثنائية الطبقة ،البلمرة الجذرية، RITP، ضم داخلي/خارجي الجزيء، مقياس درجة اللزوجة، مقياس الضغط السطحي، Zétameter .

## Résumé:

Le travail de cette thèse décrit la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères amphiphiles cationiques ayant une structure en peigne à base du N-N-diméthylaminométhyle méthacrylamide d'une part. Trois méthodes de synthèse ont été explorées dans le but de préparer une famille de macroamphiphiles cationiques en peigne variés par la taille de la chaîne alkyle latérale et la structure du comonomère.

D'autre part, la synthèse de copolymères diblocs amphiphiles par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse a été réalisée. Dans un premier temps, des homopolymères à base de monomères activés (styrène, méthacrylate de méthyle, N-N-diméthylamino méthyle méthacrylamide) ont été synthétisés par RITP. Des aspects tels que le contrôle des masses molaires, le rapport (amorceur/Iode) et l'effet de la température ont été examinés. Par la suite, des copolymères diblocs amphiphiles ont été synthétisés.

Les polymères et copolymères amphiphiles obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , par viscosimétrie, par conductimétrie et par microanalyse. Une étude de propriétés physico-chimiques en milieu aqueux de ces polymères à été réalisée par viscosimétrie, tensiométrie et par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

La viscosité réduite des solutions des polymères obtenus dans un milieu hydro-alcoolique diminue avec la concentration en polymère, ce qui prouve l'existence d'association intramoléculaire causée par l'effet hydrophobe des chaînes alkyles latérales dont leur comportement général correspond bien à celui des polysavons.

L'étude de l'auto-organisation en phase aqueuse des copolymères amphiphiles a révélé la formation de micelles pour des concentrations supérieures à la concentration d'agrégation critique (CAC) dont la valeur a été déterminée par la tensiométrie.

**Mots clés:** Polymères amphiphiles cationiques, copolymères amphiphiles diblocs, Polymérisation radicalaire contrôlée, RITP, Association inter-intramoléculaire, Viscosimétrie, Tensiométrie, Zétamètre.