

Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs branchés : comment la chromatographie d'exclusion stérique peut aider à la caractérisation des architectures.

Julien Rosselgong,^{1,2} Nesrine Faraj,¹ Gireesh Kumar Balakrishnan Nair,² Christophe Chassenieux,² Maud Save,¹ Elise Deniau.^{1,2}

¹ IPREM UMR5254 CRNS-Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS, Pau, France

² IMMM / PCI, UMR6283 CNRS-Le Mans Université, France

Au cours de cette présentation nous montrerons comment la chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography, SEC) permet de caractériser finement la structure de copolymères à blocs contenant un bloc branché.

Cette étude s'inscrit dans un projet dont le but est de synthétiser des copolymères à blocs amphiphiles contenant un bloc hydrophobe branché. Ces polymères peuvent, dans l'eau, conduire à des auto-assemblages sensibles au pH dont on cherche à contrôler la forme anisotrope. La structure branchée du bloc hydrophobe a été choisie de manière à contraindre le paramètre d'empilement des auto-assemblages et conduire à des courbures planes afin d'induire la formation de structures anisotropes (e.g. micelles géantes). Le premier challenge est de synthétiser de manière contrôlée des copolymères à blocs amphiphiles dont le bloc hydrophobe possède une architecture branchée. La caractérisation fine de la structure chimique est un point clé puisqu'elle influencera les propriétés d'auto-assemblage des copolymères une fois dispersés en solution aqueuse.

Au cours de cette présentation nous présenterons deux types d'architectures du bloc hydrophobe : en goupillon (bottlebrush, Figure 1a.) et hyperramifiée (Figure 1b. et 1c.), synthétisées en utilisant différentes techniques de polymérisations radicalaires contrôlées par désactivation réversible (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP). Les architectures en goupillon ont été obtenues en utilisant successivement la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP), pour synthétiser un squelette de PtBA-*b*-(PtBA-co-BiBEA) (*t*BA : acrylate de *tert*-butyle et BiBEA : acrylate de 2-(2-bromoisobutyryloxy)éthyle) précurseur de brosses P(*t*BA-co-*n*BA) (*n*BA : acrylate de *n*-butyle) amorcées par les unités bromées BiBEA en utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

Les architectures hyperramifiées ont été obtenues en synthétisant un PtBA soit par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne par addition-fragmentation (Radical Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT) ou par ATRP, utilisé par la suite comme macroamorceur (en ATRP) ou macro(agent de transfert) (en RAFT) de la synthèse d'un bloc P(*t*BA-co-*n*BA) hyperramifié. Deux architectures hyperramifiées ont été ciblées, un copolymère à blocs linéaire contenant un bloc hyperramifié et un copolymère en étoile avec un cœur hyperramifié, en faisant varier la concentration initiale en monomère (Figure 1b. et 1c.). La SEC est alors une technique de choix qui a permis de caractériser finement ces trois architectures : goupillon, hyperramifiée linéaire et hyperramifiée en étoile.

Les copolymères amphiphiles finaux ont été obtenus par acidolyse sélective des unités *t*BA en AA (acide acrylique) sensibles à des variations de pH. Nous présenterons les principaux résultats d'auto-assemblage qui montrent quelle structure chimique permet d'obtenir des nanostructures anisotropes à l'équilibre en solution aqueuse.

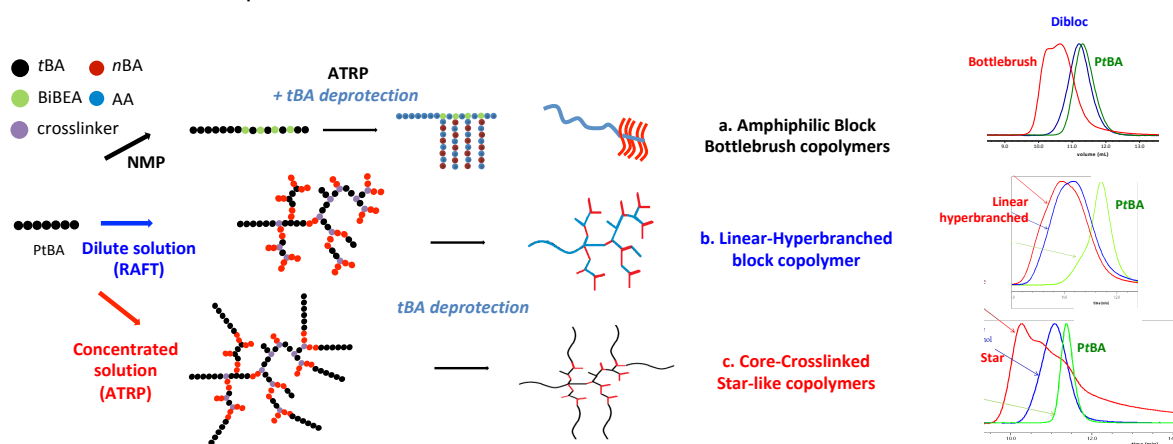


Figure 1. Synthèses des trois architectures de copolymères branchés : a. goupillon, b. hyperramifié linéaire et c. hyperramifié en étoile et leurs chromatogrammes (copolymères finaux en rouge).