

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Étude des poly(2-alkyl-2-oxazoline)s munis d'extrémités
hydrophobes en solution aqueuse et à l'interface eau / air**

par
Rodolphe Obeid ^{EL HASS}

Département de Chimie
Faculté des Arts et Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de philosophiae Doctor (Ph.D.)
en chimie

Avril, 2009

© Rodolphe Obeid, 2009



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

Étude des poly(2-alkyl-2-oxazoline)s munies d'extrémités hydrophobes en solution
aqueuse et à l'interface eau / air

présentée par :

Rodolphe ~~Obeid~~ EL HASX ~~OBEID~~

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. Julian X. Zhu, président-rapporteur
Pr. Françoise M. Winnik, directeur de recherche
Pr. William Skene, membre du jury
Pr. Mario Gauthier, examinateur externe
Pr. Julian X. Zhu, représentant du doyen de la FES

Résumé

L'objectif général de ce travail a été de préparer et d'étudier des polymères qui, dans l'eau, sont susceptibles de s'autoassembler de façon contrôlée en réponse à un faible signal de commande. A cet effet, nous nous sommes penchés sur les dérivés du poly(2-isopropyl-2-oxazoline) ou PiPrOx et du poly(2-ethyl-2-oxazoline) ou PEtOx.

Le projet porte sur la préparation, par la polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) des 2-alkyl-2-oxazolines, où AkOx est soit la 2-ethyl-2-oxazoline (EtOx), soit la 2-isopropyl-2-oxazoline (iPrOx), suivie de la fonctionnalisation des bouts de chaîne par réaction de couplage afin de produire des PAkOxs ($M_n = 7,000 - 13,000 \text{ g mol}^{-1}$) modifiés hydrophobiquement (HM-PAkOxs) par un ou deux groupements $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ (HM-PAkOx semitéléchélique ou téléchélique, respectivement). La plupart des polymères obtenus forment dans l'eau froide des nanostructures de rayon hydrodynamique (R_H entre 7 et 12 nm), ce qui fût démonté par des mesures de fluorescence, de diffusion dynamique et statique de la lumière (DLS et SLS) et de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS en anglais).

Lors du chauffage des solutions aqueuses de HM-PAkOx, les micelles s'agrègent à une températures nommée point trouble (T_{cp}), formant des microgels hydratés. Dans les solutions de température plus élevée, au voisinage de la température inférieure critique de solution (LCST) des PAkOxs, les chaînes se déshydratent, provoquant la contraction des microgels et la formation de mésoglobules.

Dans le but de connaître les propriétés thermodynamiques de ces polymères en solution aqueuse, des études de microcalorimétrie (DSC et PPC) ont été effectuées. L'influence de la masse molaire et de l'auto-assemblage des chaînes (micelles de type "étoile" ou "fleur") sur ces propriétés a été constatée. Les températures de transition de phase, les enthalpies de transition, les coefficients d'expansion thermique et les changements des volumes d'hydratation ont pu être déterminés pour les solutions de polymères dans l'eau et le D_2O . De plus, il a été démontré que les HM-PiPrOx semitéléchéliques cristallisent à partir de leurs solutions aqueuses portées à température élevée, alors que les HM-PiPrOx téléchéliques ne présentent pas cette propriété. D'autre part, l'auto-assemblage des polymères à l'interface air/eau a été étudié par la balance de Langmuir. Les effets de la masse molaire, de la concentration en polymère à l'interface

air/eau et de la température sur les propriétés interfaciales des polymères ont été évalués. Par microscopie à l'angle de Brewster (BAM) et par microscopie à force atomique (AFM), il fût établi que les polymères ne forment pas de films homogènes à l'interface, mais plutôt des domaines (entre 400 nm et 1 μm en diamètre) isolés les uns des autres.

Mots-clés : Poly(2-isopropyl-2-oxazoline), poly(2-ethyl-2-oxazoline), température critique inférieure de solution (LCST), polymères amphiphiles, polymères téléchéliques, micelles, microcalorimétrie, diffusion de la lumière, interface eau/air.

Abstract

The overall objective of this work was to synthesize and to characterize polymers that are able to self-assemble in aqueous solution in response to an external trigger. To achieve this goal, we concentrated our efforts on two polymers, poly(2-isopropyl-2-oxazoline) PiPrOx and poly(2-ethyl-2-oxazoline) PEtOx derivatives.

Hydrophobically end-modified (HM) poly(2-alkyl-2-oxazoline)s (HM-PAkOx), AkOx = 2-ethyl-2-oxazoline and 2-isopropyl-2-oxazoline, bearing an n -C₁₈H₃₇ chain on both termini (telechelic HM-PiPrOx) or on one chain end only (semitelechelic HM-PiPrOx) were prepared by cationic ring-opening polymerization (CROP) of 2-alkyl-2-oxazoline and subsequent end-group modification. The polymers had a molar mass (M_n) ranging from 7,000 to 13,000 g mol⁻¹. Most of them formed nanostructures ($R_H \sim 7 - 12$ nm) in cold water, as demonstrated by SLS, DLS, SAXS, ¹H NMR spectroscopy and fluorescence spectroscopy measurements carried out with aqueous solutions of telechelic and semitelechelic HM-PAkOx.

As HM-PiPrOx aqueous solutions are heated near their cloud point, intermicellar bridging takes place leading to the formation of large assemblies or hydrated microgels. Further heating of the solutions to the lower critical solution temperature (LCST) of PAkOx caused the dehydration of the polymer chains and collapse of the microgels, leading to mesoglogule formation.

The thermodynamic properties of polymers in water have been studied by microcalorimetry (DSC and PPC) in order to assess the influence of the molecular weight of the polymers, and of their self-assemblies into micelles (star or flower micelles). Transition temperatures, enthalpy of transition, thermal expansion coefficient, changes in the volume of the hydration layer of the polymer in H₂O and D₂O were determined for all polymers. Moreover, it was shown that semitelechelic HM-PiPrOx crystallized upon incubation in hot water, whereas telechelic HM-PiPrOx do not exhibit this property.

Furthermore, the self-assembly of the HM-polymers at the A/W interface was studied by the Langmuir film method. The influence of the molecular weight, the spreading solution concentration and the water subphase temperature on the interfacial properties of

HM-polymers was evaluated. By Brewster angle microscopy (BAM) and by atomic force microscopy (AFM) observation, it was established that HM-PiPrOx polymers form large domains (400 nm – 1 μ m in diameter) at the interface rather than homogenous films.

Keywords : Poly(2-isopropyl-2-oxazoline), poly(2-ethyl-2-oxazoline), Lower critical solution temperature (LCST), amphiphilic polymers, telechelic polymers, micelles, microcalorimetry, light scattering, air/water interface.

Table des matières

Résumé	I
Abstract	III
Table des matières	V
Liste des tableaux	XI
Liste des figures	XII
Liste des abréviations	XIX
Remerciements	XXIV
Chapitre 1: Un aperçu général sur la synthèse d'une nouvelle classe de polymères associatifs thermosensibles, leurs propriétés en solution aqueuse et à l'interface eau / air	26
1.1 Poly(2-alkyl-2-oxazoline): <i>PAkOx</i>	26
1.1.1 Méthode de synthèse : Polymérisation vivante	28
1.1.2 Polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP)	29
1.1.3 Homopolymères	32
1.1.4 Copolymères	32
1.1.5 Modification chimique du squelette du polymère (<i>par greffage</i>)	36
1.1.6 Polymérisation à partir de la chaîne principale	36
1.1.7 Fonctionnalisation en chaînes latérales	40
1.1.8 Modifications en bout de chaîne (polymère à fonctionnalité terminale [α -(ω -bi)fonctionnalisés])	41
1.2 Propriétés physiques	43

1.2.1	Polymères en solution : LCST	43
1.2.2	Structure cristalline	47
1.2.3	Autres propriétés	48
1.3	Les polymères associatifs de types "semitéléchéliques" et "téléchéliques"	48
1.3.1	L'auto assemblage des chaînes amphiphiles en solution aqueuse	50
1.3.2	Aspect physique et théorique de la structure des agrégats.....	51
1.3.3	Propriétés à l'interface eau/air	53
1.4	L'approche envisagée pour la synthèse de PAkOxs hydrosolubles munies d'extrémités hydrophobes	54
1.4.1	Le PAkOx α -C ₁₈ -fonctionnalisé (C ₁₈ -PAkOx-OH).....	54
1.4.2	Le PAkOx α , ω -C ₁₈ -fonctionnalisés (C ₁₈ -PAkOx-C ₁₈).....	55
1.5	Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s associatifs : intérêts et applications	56
1.6	References	58
Chapitre 2: Temperature Response of Self-Assembled Micelles of Telechelic Hydrophobically Modified Poly (2-alkyl-2-oxazoline)s in Water		64
2.1	Abstract.....	64
2.2	Keywords	65
2.3	Introduction.....	65
2.4	Experimental Section.....	68
2.4.1	Materials	68
2.4.2	Preparation of α - <i>n</i> -octadecyl- ω -hydroxy-poly(2-alkyl-2-oxazolines) (C ₁₈ -PAkOx-OH)	68

2.4.3	Preparation of α,ω -di- <i>n</i> -octadecyl-(2- <i>alkyl</i> -2-oxazolines) (C ₁₈ -PAkOx-C ₁₈)	69
2.4.4	Instrumentation	72
2.4.5	Fluorescence measurements.....	72
2.4.6	Turbidity measurements.....	74
2.4.7	Light scattering measurements	74
2.4.8	Small angle X-ray scattering (SAXS) measurements.....	77
2.5	Results and discussion	78
2.5.1	Polymer synthesis and characterization	78
2.5.2	Self-assembly of the modified poly(2- <i>alkyl</i> -2-oxazolines) (PAkOx) in water at room temperature	82
2.5.3	Temperature-dependence of the self-assembly of modified poly(2- <i>alkyl</i> -2-oxazolines) in water	93
2.6	Conclusion	100
2.7	Supporting information available (Appendix A)	103
2.8	Acknowledgement.....	103
2.9	References and Notes	103
Chapitre 3: Heat-Induced Phase Transition and Crystallization of Hydrophobically End-Capped Poly (2-isopropyl-2-oxazoline)s in Water		115
3.1	Abstract.....	115
3.2	Keywords	116
3.3	Introduction.....	116
3.4	Experimental Section.....	121

3.4.1	Materials	121
3.4.2	Transmittance measurements	122
3.4.3	High-Sensitivity Differential Scanning Calorimetry (HS-DSC)	123
3.4.4	Pressure Perturbation Calorimetry (PPC)	125
3.4.5	Crystallization studies	126
3.4.6	Transmission Electron Microscopy (TEM)	127
3.4.7	X-ray diffraction (XRD)	127
3.5	Results and discussion	128
3.5.1	Temperature dependent properties of aqueous Me-PiPrOx-OH solutions	128
3.5.2	Temperature dependent properties of aqueous C ₁₈ -PiPrOx-OH solutions	133
3.5.3	Temperature dependent properties of aqueous C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ solutions.....	143
3.6	Conclusion	150
3.7	Supporting information available (Appendix B)	151
3.8	Acknowledgement	151
3.9	References and Notes	151
 Chapitre 4: Temperature-Dependent Interfacial Properties of Hydrophobically End-Modified Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)s Assemblies at the Air/Water Interface and on Solid Substrate		
4.1	Abstract.....	161
4.2	Keywords	162
4.3	Introduction.....	162
4.4	Experimental Section.....	164

4.4.1	Materials	164
4.4.2	Langmuir isotherms	165
4.4.3	Hysteresis compression-expansion studies	166
4.4.4	Isobaric creep measurements	166
4.4.5	Brewster angle microscopy (BAM)	166
4.4.6	Contact angle measurements.....	167
4.4.7	Langmuir Blodgett (LB) / Langmuir Schäfer (LS) deposition	167
4.4.8	Atomic force microscopy.....	168
4.5	Results and discussion	169
4.5.1	Self-Assembly of the End-Modified Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)s on Cold Water Subphase.....	169
4.5.2	Self-Assembly of the End-Modified Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) on Hot Water Subphase	178
4.6	Conclusion	189
4.7	Supporting information available (Appendix C)	189
4.8	Acknowledgement	190
4.9	References and Notes	190
Chapitre 5:	Discussion générale et conclusions	197
5.1	L'auto-assemblage des HM-PAkOx "semitéléchéliques" et "téléchéliques" à température ambiante	197
5.1.1	La micellisation en solution aqueuse	197
5.1.2	L'assemblage des polymères à l'interface air/eau	198

5.2	La réponse des HM-PAkOx "semitéléchéliques" et "téléchéliques" dans l'eau suite à des changements de la température	202
5.2.1	La formation des microgels/mésoglobules en solution aqueuse.....	202
5.2.2	La formation des nanofibres par cristallisation des PiPrOxs dans l'eau chaude	203
5.2.3	La formation de larges domaines à l'interface air/eau.....	204
5.3	Conclusions	205
5.4	Perspectives	206
5.5	Référence	207
	Chapitre 6: Les techniques nécessaires pour étudier les polymères associatifs thermosensibles	208
6.1	Référence	234

Liste des tableaux

Table 1.1: Différentes formes de surfactants	53
Table 2.1: Polymerization Conditions and Properties of the Polymers Investigated	71
Table 2.2: Fluorescence and Light Scattering Data for Solutions of Various HM-PAkOx Samples in Dilute Aqueous Solutions.....	83
Table 2.3: Characteristics of the Micelles of Various HM-PAkOx Samples in Aqueous Solutions (20 °C).....	92
Table 3.1: Physical Properties of the Polymers Investigated ^a	122
Table 3.2: Thermal Properties of Various Semi- and Telechelic HM-PiPrOx Aqueous Solutions (Polymer Concentration 1.0 g L ⁻¹) ^a	134
Table 3.3: Thermodynamic Characteristics of Aqueous Polymer Solutions by Pressure Perturbation Calorimetry (Polymer Concentration 2.5 g L ⁻¹).....	138
Table 4.1: Physical Properties of the Polymers Investigated ^a	165

Liste des figures

Figure 1.1: 2-Oxazoline (ou 4,5-dihydrooxazole)	26
Figure 1.2: Préparation des deux oxazolines : 2-ethyl et 2-isopropyl-2-oxazoline	27
Figure 1.3: Structure chimique de poly(2-alkyl-2-oxazoline)s.....	28
Figure 1.4: Mécanisme de la polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-alkyl-2-oxazoline.	30
Figure 1.5: Schéma représentatif de la préparation des homo-, bloc, ter et quater- poly(2-alkyl-2-oxazoline)s	33
Figure 1.6: Structure des copolymères PAKOx : aléatoire ou à gradient de composition	34
Figure 1.7: Synthèse des copolymères diblocs à base de PAKOx.....	35
Figure 1.8: Cellulose- <i>graft</i> -poly(2-methyl-2-oxazoline)	37
Figure 1.9: Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamide- <i>ran</i> -methylstyrene)- <i>graft</i> -poly(2-alkyl-2-	37
Figure 1.10: Poly(méthacrylate de méthyle)- <i>graft</i> -poly(2-ethyl-2-oxazoline).....	38
Figure 1.11: Chitine- <i>graft</i> -poly(2-alkyl-2-oxazoline)	39
Figure 1.12: Synthèse de PAKOxs- <i>graft</i> -PMMA par copolymérisation de macro-monomères (PAKOxs).....	40
Figure 1.13: Exemples d'amorceurs portant des groupements fonctionnels	41
Figure 1.14: Exemples d'un PAKOx téléchélique synthétisé à partir d'un amorceur bifonctionnel	43
Figure 1.15: Solubilité du PiPrOx en dessous et au dessus de la LCST.....	46
Figure 1.16: Structures chimiques des isomères.....	46
Figure 1.17: Conformation en "zig-zag" de la chaîne PAKOx.....	48

Figure 1.18: Association de polymères "semitéléchéliques" et "téléchéliques" en solution dans l'eau	49
Figure 1.19: Micelle polymère.....	51
Figure 1.20: Représentation schématique des interactions possibles entre molécules amphiphiles dans les micelles.....	52
Figure 1.21: Polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-alkyl-2-oxazoline ..	55
Figure 1.22: Réaction de couplage entre la fonction hydroxyle terminale du PAKOx et la fonction isocyanate	55
Figure 1.23: Exemples de transition de phases décrites pour trois PAKOxs : PEtOx ^{61, 62, 82} PiPrOx ^{33, 60, 62} et PnPrOx ³³	56
Figure 1.24: Endotherme (vitesse de chauffage : 1 °C min ⁻¹) pour une solution aqueuse de C ₁₈ -PNIPAM-C ₁₈ 35K à une concentration de 5.0 g L ⁻¹	209
Figure 1.25: Schéma de la calorimétrie à perturbation de pression.....	211
Figure 1.26: Courbe expérimentale de PPC d'une solution aqueuse de PNIPAM (5.0 g L ⁻¹) à 20 °C.....	212
Figure 1.27: Courbe PPC d'une solution aqueuse de C ₁₈ -PNIPAM-C ₁₈ 35K de 5.0 g L ⁻¹ ..	214
Figure 1.28: Diffusion du rayonnement par un échantillon de volume V_r ; q_0 et q_1 sont les vecteurs de diffusion caractéristiques respectivement du faisceau incident et du faisceau diffusé	215
Figure 1.29: Cuve de Langmuir à deux barrières mobiles.....	221
Figure 1.30: Mesure de la pression de surface par la méthode de la lame de Wilhelmy. Les notions sont précisées dans le texte.	222
Figure 1.31: Isotherme typique d'un acide gras étalé à l'interface eau/air. Les schémas illustrent la configuration des molécules dans chacune des phases.	224

Figure 1.32: Schéma représentant les deux techniques de transfert de monocouches sur un support solide : Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaeffer.....	225
Figure 1.33: Réflexion sur une interface de Fresnel	226
Figure 1.34: Représentation schématique de la microscopie à angle de Brewster	228
Figure 1.35: Diagramme de Jablonski (source : invitation à la fluorescence moléculaire par Bernard Valeur)	230
Figure 2.1: Structure of the polymers used in this study	67
Figure 2.2: Reaction schemes for the cationic ring opening polymerization of 2-alkyl-2-oxazolines initiated by <i>n</i> -octadecyl-4-chlorobenzene sulfonate (C ₁₈ -PAkOx-OH) and the preparation of PAkOx derivatives (C ₁₈ -PAkOx-C ₁₈)	79
Figure 2.3: ¹ H NMR spectra of C ₁₈ -PiPrOx-OH 7K (top) and C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 7K (bottom); solvent: CDCl ₃	80
Figure 2.4: FTIR spectra of C ₁₈ -PiPrOx-OH 7K and C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 7K	81
Figure 2.5: Effect of sonication (15 min) on the particles size distributions in an aqueous solution of C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 10K. (Polymer concentration: 1.0 g L ⁻¹ , temperature 24 °C, Θ = 90°)	86
Figure 2.6: Changes in the ratio I_1/I_3 of the intensity of the first and third vibronic bands of pyrene (10 ⁻⁶ M) as a function of polymer concentration for solutions of C ₁₈ -PiPrOx-OH (open symbols) and C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ (closed symbols) samples at 24 °C. The arrows indicate the concentration corresponding to the c_{mic} of each polymer (see text).....	88
Figure 2.7: Experimental SAXS intensities for micellar solutions of telechelic (squares (a)) and semitelechelic (circles (b)) HM-PEtOx 10K (top) and HM-PiPrOx 10K (bottom). Lines are for comparison of fit curves from models of increasing complexity: (i) polydisperse spheres (dotted lines), (ii) polydisperse spheres of core-shell structure with constant shell density (dashed lines) and (iii) polydisperse sphere of core-shell structure with a shell density profile proportional to $r^{-\alpha}$ (solid lines). Polymer concentration: 20.0 g L ⁻¹ ,	

temperature 24 °C; Note that curves (b) have been multiplied by a factor of 100 for clarity of presentation.....91

Figure 2.8: (left) Temperature dependent ^1H NMR spectra of a solution of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-C}_{18}$ 13K in D_2O ; (right) changes as a function of temperature of the signal at 1.06 ppm assigned to the side chain methyl protons of telechelic and semitelechelic HM-PiPrOx 13K. The data are normalized to the intensity recorded at 25 °C. Polymer concentration: 2.0 g L^{-1} 95

Figure 2.9: Changes with temperature of the hydrodynamic radii recorded by DLS analysis of aqueous solutions of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-OH}$ (top), and $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-C}_{18}$ (bottom). The half filled symbols (diamonds and circles, lower panel) represent the hydrodynamic radii of small ($R_{\text{H,S}}$) and large ($R_{\text{H,L}}$) objects in the case of bimodal size distributions (see text). The shaded area represents the temperature range in which the size of the aggregates cannot be measured under conditions used to collect the other data points (see text).....98

Figure 2.10: Changes in fluorescence anisotropy of DPH as a function of temperature for aqueous solutions of Me-PiPrOx-OH 10K, HM-PiPrOx 10K, and HM-PEtOx 10K (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}).....100

Figure 2.11: Temperature-dependence of the hydrodynamic radii of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-C}_{18}$ 13K and $\text{C}_{18}\text{-PNIPAM-C}_{18}$ 12K micelles. Polymer concentration: 1.0 g L^{-1} . The shaded area represents the temperature range in which the size of the aggregates cannot be measured under conditions used to collect the other data points (see text)101

Figure 3.1: (top) Microcalorimetric endotherms and (bottom) changes with temperature of the light transmittance recorded for an aqueous solution of telechelic HM-PNIPAM (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}).....118

Figure 3.2: Structure of the polymers in this study.....120

Figure 3.3: Microcalorimetric endotherms (heating rate: $0.3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) recorded for solutions of telechelic (top) and semitelechelic (bottom) HM-PiPrOx 10K (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}). DSC data were fitted using a non-2-state model for two transitions (see text)124

- Figure 3.4: (top) Microcalorimetric endotherm (polymer concentration: 1.0 g L⁻¹) and (bottom) temperature dependence of the coefficient of thermal expansion (α) of an aqueous solution of Me-PiPrOx-OH 10K (polymer concentration: 2.5 g L⁻¹)129
- Figure 3.5: Temperature – concentration phase diagram of Me-PiPrOx-OH 10K / water system. It pictorially shows cloud point (solid) and collapse transition (dotted) lines which correspond to the dehydration and aggregation of polymer chains in the form of macroaggregates, and the crystallization domain (dashed line).132
- Figure 3.6: (top) Microcalorimetric endotherms (polymer concentration: 1.0 g L⁻¹) and (bottom) temperature dependence of the coefficient of thermal expansion (α) (polymer concentration: 2.5 g L⁻¹) of aqueous solutions of C₁₈-PiPrOx-OH135
- Figure 3.7: Microcalorimetric endotherms recorded for aqueous solutions of C₁₈-PiPrOx-OH 10K of polymer concentration ranging from 0.1 to 10 g L⁻¹136
- Figure 3.8: Temperature – concentration phase diagram of C₁₈-PiPrOx-OH 10K / water system. It pictorially shows cloud point (solid) and collapse transition (dotted) lines which correspond to the aggregation and dehydration of the polymer, respectively, together with associated structures such as microgels and aggregates of mesoglobules, and the crystallization domain (dashed line)139
- Figure 3.9: Transmission electron microscopy images of microfibers obtained after (left) 5 h and (right) 24 h heat treatments at 70 °C.142
- Figure 3.10: XRD data of dried HM-PiPrOxs coagulate formed in water at 70 °C143
- Figure 3.11: (top) Microcalorimetric endotherms (polymer concentration: 1.0 g L⁻¹) and (bottom) temperature dependence of the coefficient of thermal expansion (α) (polymer concentration: 2.5 g L⁻¹) of aqueous solutions of C₁₈-PiPrOx-C₁₈.145
- Figure 3.12: Changes in fluorescence anisotropy of DPH (black diamond) as a function of temperature (from ref 17) and microcalorimetric endotherm (from this study) for an aqueous solution of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K (polymer concentration: 1.0 g L⁻¹). The

fluorescence anisotropy of DPH in cold aqueous solution of C₁₈-PNIPAM-C₁₈ 10K (1.0 g L⁻¹, 20 °C) is represented by the blue diamond symbol.....147

Figure 3.13: Temperature – concentration phase diagram of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K / water system. It pictorially shows cloud point (solid) and collapse transition (dotted) lines which correspond to the aggregation and dehydration of the polymer, respectively, together with associated structures such as flowers connected by bridge chains, microgels and aggregates of mesoglobules.149

Figure 4.1: Chemical structure of the polymers investigated163

Figure 4.2: Representative π -A compression isotherms for C₁₈-PiPrOx-OH (A) and C₁₈-PiPrOx-C₁₈ (B) ($M_n = 7, 10$ and 13K) films deposited from CHCl₃ solutions (40 μ L, $c = 0.275$ g L⁻¹) at the A/W interface. Water subphase temperature: 14 °C.170

Figure 4.3: Changes of the limiting areas (A_0) of (closed symbols) C₁₈-PiPrOx-OH and (open symbols) C₁₈-PiPrOx-C₁₈ films deposited from: (A) CHCl₃ (40 μ L, $c = 0.275$ g L⁻¹) solutions and (B) a CHCl₃/EtOH (50:50, v/v) solvent mixture (40 μ L, $c = 0.55$ g L⁻¹) at the A/W as a function of the number of monomer units. Water subphase temperature: 14 °C.172

Figure 4.4: BAM images recorded for different surface pressures, as indicated in the figure, for C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 7K cast onto a cold water subphase ($T = 14^\circ\text{C}$) at two different spreading concentrations: (A) $c \sim 1.35$ g L⁻¹ and (B) $c \sim 0.55$ g L⁻¹ (spreading volume: 60 μ L, solvent: CHCl₃). The images cover an area of 538×430 μm^2 with a lateral resolution of 2 μm174

Figure 4.5: Changes with time of the MMA (at a constant surface pressure of 5 mN m⁻¹) of (top) C₁₈-PiPrOx-OH and (bottom) C₁₈-PiPrOx-C₁₈ films at a subphase temperature of 14°C.176

Figure 4.6: Schematic depiction of possible conformations and self-assembly of the various HM-PiPrOx polymers as a function of surface pressure and at a subphase temperature of 14 °C.178

- Figure 4.7: Representative π - A compression isotherms for (top) C_{18} -PiPrOx-OH 7K (A), 13K (C) and (bottom) C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K (B), 13K (D) films deposited from a $CHCl_3$ solution (40 μ L, $c = 0.275$ g L^{-1}) at the A/W interface and at three subphase temperatures: 14, 36 and 48 $^{\circ}C$180
- Figure 4.8: Changes with time of the MMA (at a constant surface pressure of 5 $mN m^{-1}$) of C_{18} -PiPrOx-OH and C_{18} -PiPrOx- C_{18} (7K and 13K) films at (left) subphase temperature of 36 $^{\circ}C$ and (right) 48 $^{\circ}C$182
- Figure 4.9: BAM images recorded at different surface pressure, as indicated in the figure, for C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K cast onto a water subphase heated to 36 $^{\circ}C$ at two different spreading concentrations: (A) $c \sim 1.35$ g L^{-1} , the images cover an area of $538 \times 430 \mu m^2$ with a lateral resolution of 2 μm and (B) $c \sim 0.55$ g L^{-1} , the images cover an area of $275 \times 220 \mu m^2$ with a lateral resolution of 1 μm . Spreading volume: 60 μ L, solvent: $CHCl_3$184
- Figure 4.10: AFM topographic images of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K LB films transferred at 25 $mN m^{-1}$. (lift-up speed: A. 10, B. 30, and C. 50 $mm min^{-1}$).....185
- Figure 4.11: AFM topographic images of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K LB films (transferred at 25 $mN m^{-1}$) heated at A. 20 $^{\circ}C$ and B. 100 $^{\circ}C$. AFM image at $6 \times 6 \mu m$ and C. temperature-dependant water contact angle of the LB films.186
- Figure 4.12: AFM topographic images of C_{18} -PiPrOx-OH nanoparticles transferred at A. 5, B. 15, and C. 25 $mN m^{-1}$187
- Figure 4.13: AFM topographic images of C_{18} -PiPrOx- C_{18} nanoparticles (transferred at 25 $mN m^{-1}$) on hydrophobic butanethiol modified gold substrates. Scan size: A. $9.88 \times 9.88 \mu m^2$ and B. Air-blowing effect. Inset of Figure 4.13A is one of collapsed nanoparticles. .188
- Figure 5.1: Auto-assemblage des HM-PiPrOx semitélchéliques et télchéliques dans l'eau, en fonction de la concentration201

Liste des abréviations

Å	Ångström
A	aire par molécule
a_0	aire de contact
α	coefficient d'expansion thermique
ACN	acétonitrile
AFM	microscopie à force atomique
BAM	Brewster angle microscopy (microscopie à l'angle de Brewster)
°C	degré Celsius
cal	calorie
CAC	concentration d'agrégation critique
CMC	concentration micellaire critique
C_p	capacité calorifique
CPC	cetylpyridinium chloride
CROP	Cationic ring opening polymerization (polymérisation cationique par ouverture de cycle)
C_{18} -NCO	octadecylisocyanate
D	coefficient de diffusion
°	degré
DLS	Dynamic light scattering (diffusion dynamique de la lumière)
DP	indice de polydispersité
DSC	microcalorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)
DMAc	diméthylacétamide
DMF	diméthylformamide
dn/dc	l'incrément d'indice de réfraction
EtOx	2-éthyl-2-oxazoline
GPC	chromatographie par perméation de gel
<i>grad</i>	gradient de composition

h	heure
ΔH	variation de l'enthalpie libre
HEUR	Hydrophobically modified ethoxylated urethanes
He-Ne	Hélium-Néon
$[I]_0$	concentration molaire initiale en amorceur
iPrOx	2-isopropyl-2-oxazoline
J	joule
K	Kilodalton
KOH	hydroxide de potassium
KPa	kilopascal
L	litre
l_c	longueur d'une chaîne aliphatique
LS	Light scattering (diffusion de la lumière)
LCST	Lower critical solution temperature (température inférieure critique de solubilisation)
Log	logarithme décimal
$[M]_0$	concentration molaire initiale en monomère
MA	groupement méthacryloyle
MeOH	méthanol
MeOx	2-methyl-2-oxazoline
μ	micro
min	minute
mM	millimolaire
MMA	méthyle de méthacrylate
M_n	masse molaire moyenne en nombre
M_w	masse molaire moyenne en poids
MWCO	molecular weight cut off
n	nombre d'unités monomère
nm	nanomètre
NonOx	2-nonyl-2-oxazoline
P	pression

Π	pression de surface
PAkOx	poly(2-ethyl-2-oxazoline)
PEO	poly(ethylene oxide)
PEtOx	poly(2-ethyl-2-oxazoline)
PhOx	2-phenyl-2-oxazoline
PiPrOx	poly(2-isopropyl-2-oxazoline)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PM-IRRAS	Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation
PNIPAM	poly(<i>N</i> -isopropylacrylamide)
nPrOx	2- <i>n</i> -propyl-2-oxazoline
PnPrOx	poly(2- <i>n</i> -propyl-2-oxazoline)
POE	polyoxyéthylène
PPC	calorimétrie à perturbation de pression (Pressure perturbation calorimetry)
Py	pyrène
q	vecteur de diffusion
Q _p	chaleur absorbée ou dégagée à pression constante
<i>ran</i>	random (aléatoire)
R _G	rayon de gyration
R _H	rayon hydrodynamique
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	second
ΔS	variation de l'entropie
SAXS	Small angle x-ray scattering (Diffusion des rayons X aux petits angles)
SLS	Static light scattering (diffusion statique de la lumière)
T _{cp}	cloud point temperature (température de point de trouble)
T _M	température de transition
UV-Vis	ultraviolet-visible

v	volume
η	viscosité
m	multiplet
ppm	partie par million
δ	déplacement chimique
λ	longueur d'onde
γ	tension superficielle
wt	weight (poids)

If the facts don't fit the theory, change the facts

Albert Einstein

Remerciements

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Madame Françoise M. Winnik, Professeure titulaire à l'Université de Montréal, pour m'avoir donné l'opportunité de préparer ma thèse au sein de son groupe de recherche. Je voudrais la remercier pour la confiance qu'elle m'a accordée. Sa rigueur, son dynamisme et son dévouement ont été de puissants facteurs de motivation et sa grande culture scientifique a permis une critique constructive pour l'analyse des résultats obtenus. Sa grande disponibilité, son aide permanente et son soutien m'ont permis de mener à bien cette recherche.

Je n'oublie pas de remercier les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail:

Dr. Elena Maltseva et Pr. Andreas Thünemann pour les mesures de rayons X aux petits angles effectuées au sein du "Federal Institute of Materials Research and Testing" en Allemagne; Dr. Jin-Young Park et Pr. Rigoberto C. Advincola pour les observations effectuées par microscopie à force atomique des films transférés par la technique de Langmuir-Blodgett/Langmuir Schäfer à l'université de Houston en U.S.A et Pr. Fumihiko Tanaka, qui, par ces précieux commentaires et ces discussions fructueuses, m'a aidé dans l'élaboration du travail.

Pour m'avoir permis d'utiliser leurs instruments afin de réaliser mes expériences, je tiens à remercier les professeurs Antonella Badia, Julian Zhu et Géraldine Bazuin. D'autre part, un grand merci à leurs étudiants/chercheurs qui m'ont formé sur les différentes machines.

Je tiens à remercier aussi tous les membres de mon groupe de recherche que j'ai côtoyés durant mon séjour dans le groupe pour les conseils judicieux qu'ils m'ont souvent donnés et pour l'ambiance agréable que nous avons su créer ensemble.

A tous ceux qui sont intervenus à un moment ou un autre dans le déroulement de cette thèse, j'adresse mes plus vifs remerciements.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, Georges Obeid et Antoinette Hindi, ainsi que mon frère et ma sœur, Tony et Nancy, pour leur soutien inconditionnel tout au long de ces années passées loin d'eux. Je les remercie de tout mon cœur ainsi pour m'avoir toujours encouragé à persévérer dans cette voie, particulièrement dans les moments difficiles.

Chapitre 1: Un aperçu général sur la synthèse d'une nouvelle classe de polymères associatifs thermosensibles, leurs propriétés en solution aqueuse et à l'interface eau / air

1.1 Poly(2-alkyl-2-oxazoline): *PAkOx*

La 2-oxazoline (voir Figure 1.1), connue précédemment sous le nom de 4,5-dihydrooxazole, a été découverte en 1884 par Andreasch et al.¹ Il a fallu attendre jusqu'en 1897 pour que Gabriel et Eschenbach² reportent la synthèse d'une oxazoline substituée par un groupement méthyle en position 2 connue à l'époque sous le nom μ -methyloxazoline (2-methyl-2-oxazoline ou MeOx).

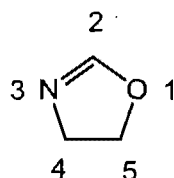


Figure 1.1: 2-Oxazoline (ou 4,5-dihydrooxazole)

Par la suite, une grande variété d'hétérocycles dérivés de la 2-oxazoline, comme MeOx, 2-ethyl-2-oxazoline ou EtOx et 2-phenyl-2-oxazoline ou PhOx, ont été préparés par différentes méthodes.³ Dans cette étude, deux oxazolines, la EtOx et la 2-isopropyl-2-oxazoline (iPrOx) (Figure 1.2), ont été utilisées pour la préparation de poly(2-ethyl-2-oxazoline)s (PEtOxs) et poly(2-isopropyl-2-oxazoline)s (PiPrOxs), respectivement.

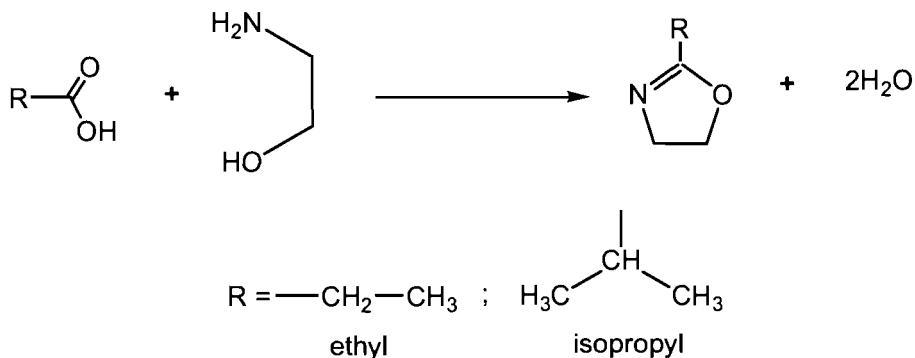
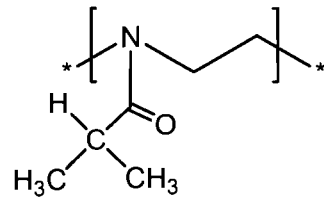


Figure 1.2: Préparation des deux oxazolines : 2-ethyl et 2-isopropyl-2-oxazoline

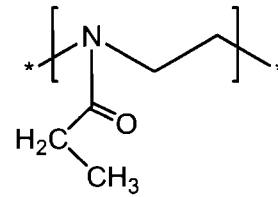
Les poly(2-alkyl-2-oxazoline)s ou PAkOxs, également connues sous le nom de poly(*N*-acyléthylèneimine), sont synthétisés par polymérisation cationique par ouverture de cycle (Cationic ring opening polymerization, CROP) des 2-alkyl-2-oxazolines. Cette polymérisation a été décrite pour la première fois par Kagiya et al. dans les années 60.⁴

Au sein de notre groupe de recherche, nous nous intéressons aux propriétés dans l'eau de polymères susceptibles de développer une réponse forte quand on les soumet à un faible signal de commande. Ainsi le poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) par exemple répond à des changements de température et en solution aqueuse présente une transition de phase au chauffage d'un état solubilisé vers un état biphasique.⁵ Les PEtOx et PiPrOx (Figure 1.3) également possèdent cette propriété de thermosensibilité de leurs solutions aqueuses. La température à laquelle se produit le passage du polymère de l'état soluble à insoluble est appelée température inférieure critique de solution (Lower critical solution temperature, LCST). Ceci permet une très grande variation des propriétés du polymère avec la température, et des applications à usages spécifiques. Les applications potentielles les plus importantes de ces polymères concernent le domaine biologique. Ces polymères sont biocompatibles et peuvent être utilisés dans la biotechnologie, comme pour la fixation des cellules ou de protéines,⁶ ou bien le transport et la libération contrôlée de médicaments.^{7, 8} De plus, ils peuvent être facilement clivés par des enzymes spécifiques puisque l'atome d'azote de la 2-oxazoline se situe dans la chaîne principale du polymère, ce qui leur donne davantage l'opportunité d'avoir de nombreuses applications notamment en médecine et

dans les domaines pharmaceutiques.⁹ La non toxicité des polymères a été également approuvée par l'administration américaine des denrées alimentaires et des médicaments (Food and drug administration, FDA)^{8, 10}



Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) ou PiPrOx



Poly(2-ethyl-2-oxazoline) ou PEtOx

Figure 1.3: Structure chimique de poly(2-alkyl-2-oxazoline)s

1.1.1 Méthode de synthèse : Polymérisation vivante

L'avancement des techniques synthétiques en chimie des polymères a pris un nouvel essor, avec le développement de nouvelles polymérisations en chaîne (cationiques et anioniques) dites *vivantes*. La polymérisation *vivante* (living) fut originalement définie par Szwarc¹¹ comme étant un processus de croissance en chaîne sans réaction de désactivation (le transfert et la terminaison). Toutes les chaînes naissent et croissent simultanément, leur arrêt de croissance n'intervenant que lorsque tout le monomère est consommé. Ces techniques permettent d'obtenir des polymères de faible polydispersité en masse, une masse molaire prévisible avec exactitude et qui, parce qu'ils conservent une fonction réactive en queue de chaîne, continueront leur croissance s'ils sont remis en réaction, ce qui permet d'accéder à des architectures macromoléculaires complexes et relativement bien définies, et de fonctionnaliser l'extrémité active. Ainsi,

- la masse molaire est contrôlée par la stœchiométrie de la réaction et le degré de conversion. Dans le cas d'un amorceur monofonctionnel, une chaîne de polymère est formée par chaque molécule d'amorceur. Ainsi, à conversion totale, la masse molaire attendue peut être calculée par le ratio [monomère] / [amorceur]. Ajoutons que le degré de

polymérisation augmente de façon linéaire avec la conversion, et qu'il est donc possible de calculer la masse molaire à tout moment de la réaction.

- si la propagation est rapide par rapport à l'amorçage, il est possible de préparer des polymères ayant une très faible polydispersité ($DP < 1,1$). La distribution des masses molaires suit donc une distribution de Poisson.
- il est possible de préparer des copolymères à blocs. En effet, quand tout le monomère a été consommé et tant qu'on ne désactive pas les centres actifs, l'extrémité du polymère reste active. Une nouvelle addition de monomère (le même ou un autre) peut conduire, suivant les conditions expérimentales, à l'amorçage et à la polymérisation de ce deuxième monomère.
- du fait de l'absence de réaction de terminaison spontanée, les polymères vivants peuvent être fonctionnalisés en bout de chaîne par action de composés nucléophiles adéquats.

1.1.2 Polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP)

Des études cinétiques détaillées, décrivant entre autre la polymérisation cationique par ouverture de cycle des poly(2-alkyl-2-oxazoline)s, ont été décrites en détail à la fin des années 60.¹²⁻¹⁸ Ces études ont menés aux conclusions suivantes: (i) la polymérisation des 2-alkyl-2-oxazolines procède d'une manière dite "vivante", (ii) et selon deux types ou mécanismes de propagation, "ionique" et "covalent", en fonction de la nature des espèces réactives (l'amorceur et le monomère) et des conditions de réaction (solvant et température). Cette polymérisation peut être amorcée par des acides de Lewis et de Brönsted, ou des agents d'alkylation.¹⁹⁻²⁴ L'activation du monomère se produit par attaque électrophile du cation de l'amorceur sur l'azote du monomère donnant transitoirement l'ion oxazolinium, un centre actif propagateur qui va être attaqué par la suite par une deuxième oxazoline pour générer une chaîne en croissance (Figure 1.4, A) ou par un contre-anion qui va forcer l'ouverture du cycle de l'oxazolinium pour former une structure covalente linéaire (Figure 1.4, B).

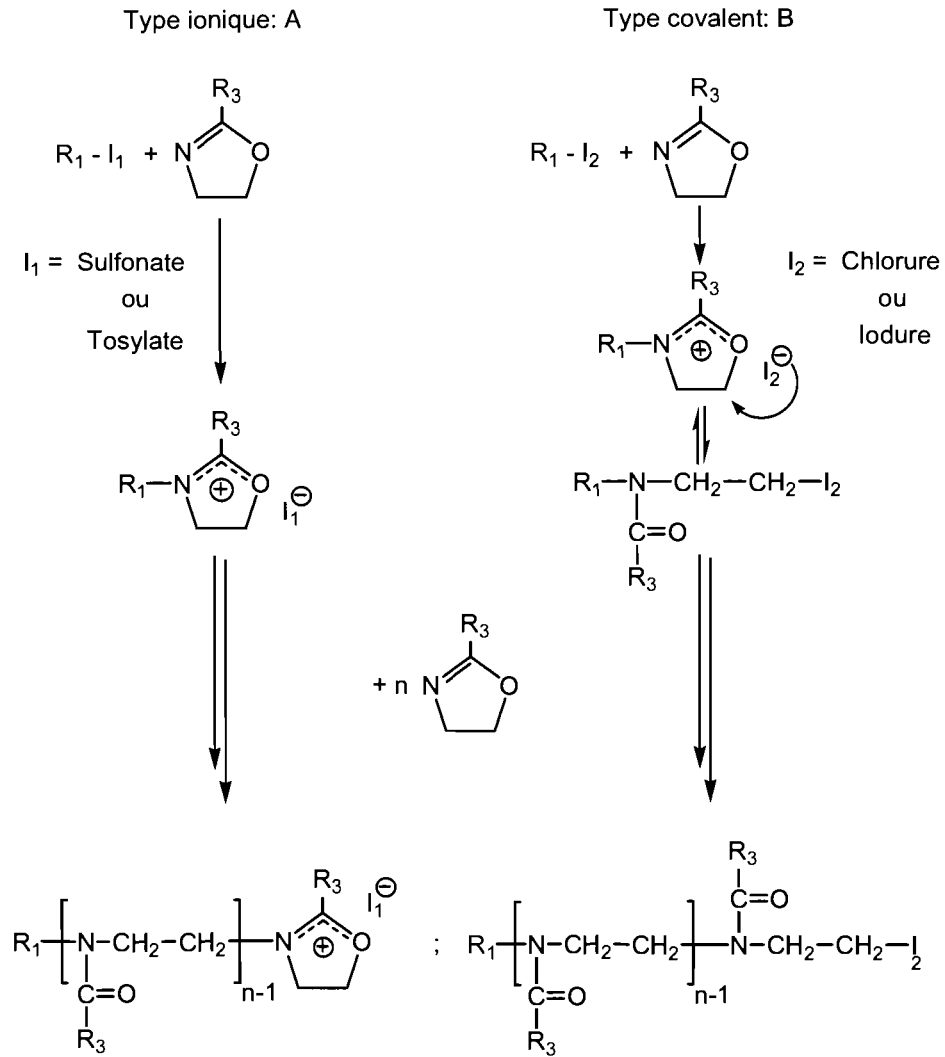


Figure 1.4: Mécanisme de la polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-alkyl-2-oxazoline.

Les deux espèces sont électrophiles et peuvent réagir avec des monomères additionnels. L'augmentation de la nucléophilicité du contre-anion et du monomère va diminuer la tendance de la réaction à être ionique. Mais peu importe le mécanisme ou le type de propagation, la croissance des chaînes à partir de leurs centres actifs propagateurs

(oxazolinium) se fait à une vitesse beaucoup plus élevée que celle des sites covalents, de sorte que les premiers contribuent exclusivement à la croissance des chaînes.²⁵ En utilisant le sulfonate ou le tosylate, par exemple, comme contre-anion, la croissance des chaînes se fait via le mode ionique, peu importe la nature des 2-alkyl-2-oxazolines utilisées tandis qu'on peut observer une propagation selon le mode covalent avec un chlorure ou iodure (nucléophile fort) comme contre-anion.³ La polymérisation peut être arrêtée à tout moment en ajoutant un nucléophile (l'eau par exemple).

Bien que la plus grande lacune des techniques ioniques soit leur grande sensibilité aux conditions de synthèse, à la présence d'eau par exemple, cette polymérisation est fortement contrôlée dans des conditions appropriées en manipulant sous azote et en utilisant des réactifs et solvants soigneusement secs. Litt et al.²⁶ ont publié au début des années 70 des résultats expérimentaux qui peuvent être interprétés par des réactions de transfert de chaîne, suggérant que des réactions secondaires peuvent se produire. Cependant, il faut noter aussi que la polymérisation décrite par Litt a eu lieu en masse à température élevée ($T > 130^{\circ}\text{C}$) et avec un rapport élevé de $[M]_0/[I]_0$, où $[M]_0$ et $[I]_0$ sont respectivement les concentrations molaires initiales en monomère et amorceur. Warakomski et al.²⁷ ont montré récemment l'apparition d'un épaulement se situant du côté des masses molaires plus élevées dans les traces de GPC (Chromatographie par perméation de gel) des poly(2-ethyl-2-oxazoline)s, qui peut être due au couplage de chaînes et à la dépolymérisation (avec des rapports de $[M]_0/[I]_0 \sim 4000$ et 8000).

En conclusion, grâce au caractère "vivant" de cette polymérisation, des architectures complexes et relativement bien définies, telles que des copolymères (statistiques ou blocs) ainsi que des polymères fonctionnalisés ou modifiés (par greffage, en chaîne latérale et en bout de chaîne) ont été synthétisés.

1.1.3 Homopolymères

Seuls, les 2-méthyl, 2-éthyl et 2-isopropyl-2-oxazolines forment des polymères solubles dans l'eau froide tandis qu'une longue chaîne latérale rend ces polymères insolubles dans l'eau.²⁸ Lorsque le contrôle de la structure n'est pas nécessaire, il est relativement aisé de fonctionnaliser des bouts de chaîne (voir paragraphe 1.1.7).

1.1.4 Copolymères

Des copolymères PAKOx peuvent être obtenus par :

i. un procédé en deux étapes appelé " One Pot two stage feeding"²⁹ ou addition séquentielle de monomères. Cette technique permet de préparer des copolymères à blocs. La possibilité de préparer de telles structures bien définies est une conséquence directe de la stabilité du centre actif "oxazolinium". Toute nouvelle addition de monomère (le même ou un autre) provoque une reprise de la polymérisation. Une considération à prendre en compte est l'ordre d'addition des monomères. Le centre actif propagateur peut amorcer la polymérisation d'un autre monomère uniquement si l'oxazolinium résultant a une stabilité comparable ou supérieure. Il est donc important d'estimer au préalable la réactivité mutuelle des monomères engagés. Le polymère actif est isolé et utilisé comme amorceur (macroamorceur) de la polymérisation du second monomère. Des copolymères diblocs PAKOx comportant des unités monomères hydrophiles (EtOx ou MeOx) et des unités hydrophobes (PhOx ou 2-nonyl-2-oxazoline = NonOx) ont été décrits.³⁰ Un autre exemple est celui de la préparation des ter- et quaterpoly(2-alkyl-2-oxazoline)s à partir des combinaisons possibles entre les MeOx, EtOx, NonOx and PhOx (voir Figure 1.5).³¹

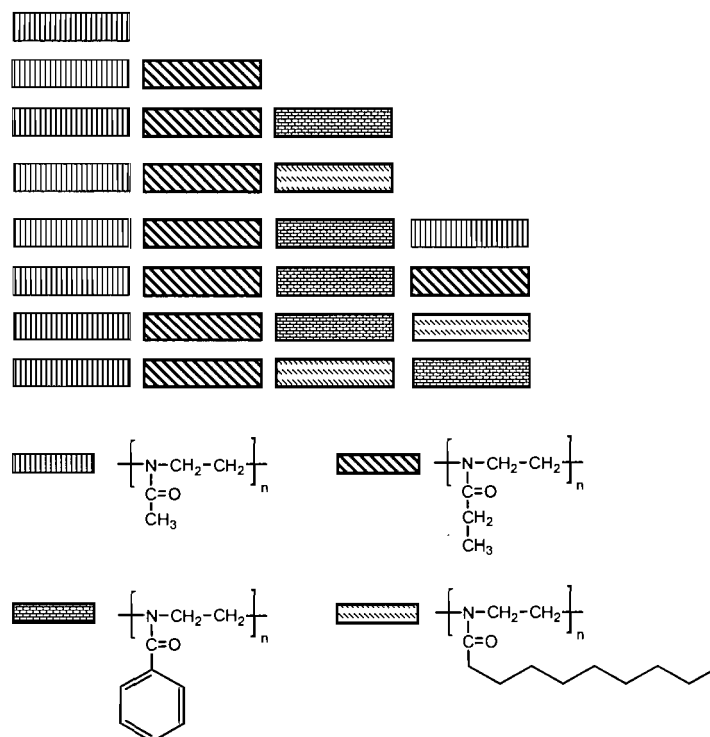


Figure 1.5: Schéma représentatif de la préparation des homo-, bloc, ter et quater- poly(2-alkyl-2-oxazoline)s

ii. une polymérisation successive de deux monomères appelée "One Shot Block Copolymerization".³² Cette voie diffère de la précédente par la continuité des processus de polymérisation. La connaissance des rapports de réactivité relative des monomères est extrêmement importante car elle permet de prédire la composition du copolymère statistique résultant. Park et al.³³ ont récemment présenté la copolymérisation de 2-*n*-propyl-2-oxazoline (nPrOx) d'abord avec l'EtOx formant un copolymère aléatoire, puis avec l'*i*PrOx conduisant à un copolymère à gradient de composition (Figure 1.6). Les réactivités relatives des monomères mesurées dans les deux systèmes sont différentes, justifiant ainsi la composition des copolymères obtenus.

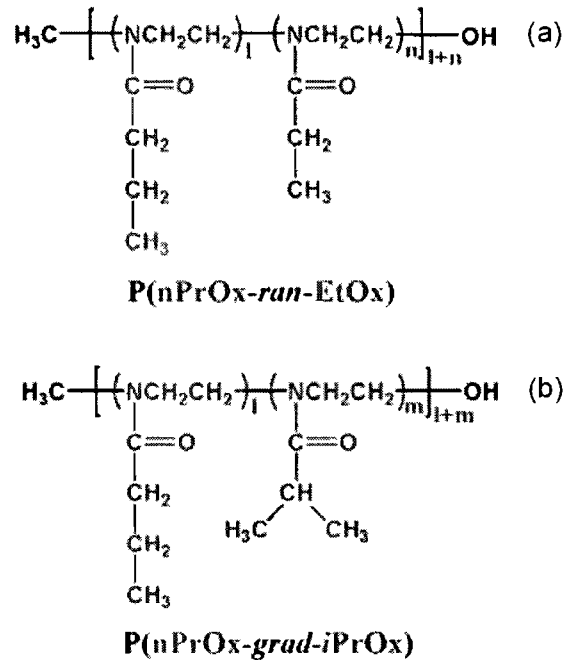


Figure 1.6: Structure des copolymères PAKOx : aléatoire (a) ou à gradient de composition (b).

- iii. polymérisation d'un monomère au moyen d'un macroamorceur. Les polymères fonctionnalisés en bout de chaîne par une fonction amine primaire ou hydroxyle (ω -amino- ou ω -hydroxyl-PAKOx) peuvent être utilisés comme macroamorceurs de la polymérisation d'un monomère. Park et al.^{34, 35} ont effectué la copolymérisation par ouverture du cycle de la *N*-carboxyanhydride d'acides aminés en utilisant le ω -amino-PiPrOx (PiPrOx-NH₂) comme macroamorceur (Figure 1.7, A), alors que Kim et al.³⁶ ont préparé le PEtOx-*b*-poly(ϵ -caprolactone) en utilisant le ω -hydroxyl-PEtOx (PEtOx-OH) pour la polymérisation par ouverture du cycle de la ϵ -caprolactone (Figure 1.7, B)
- iv. une réaction de couplage covalent de deux précurseurs polymères. Cette méthode implique que la réaction de couplage soit sélective, rapide et totale. Yang et al.³⁷ ont décrit la réaction de couplage entre l'aldéhyde terminal du polysaccharide acide hyaluronique

(HA) et l' ω -amino-PEtOx afin de préparer le copolymère dibloc PEtOx-*b*-HA (Figure 1.7, C).

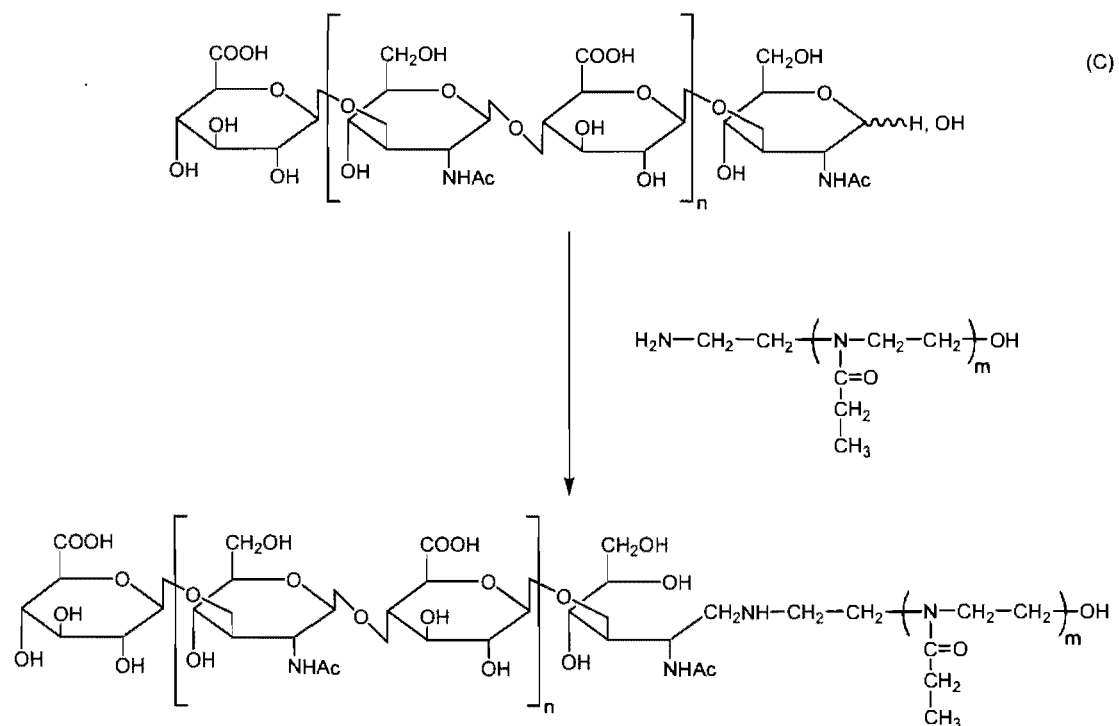
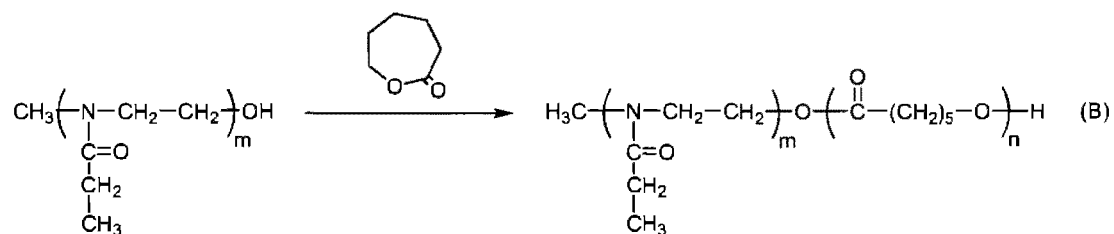
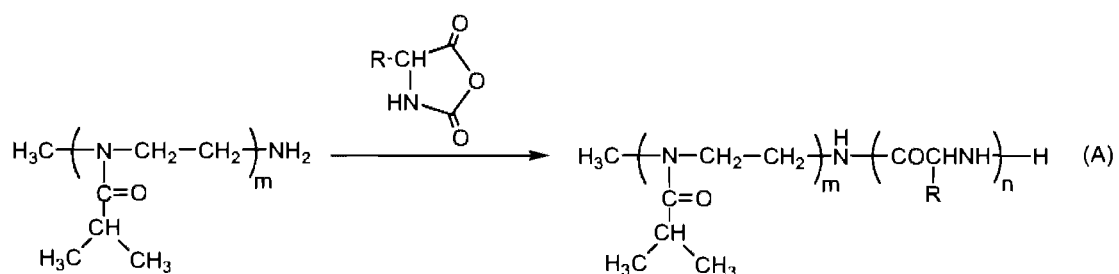


Figure 1.7: Synthèse des copolymères diblocs à base de PAkOx

1.1.5 Modification chimique du squelette du polymère (*par greffage*)

Trois méthodes générales sont utilisables pour la préparation de (co)polymères greffés:

- polymérisation à partir de la chaîne principale,
- greffage de chaînes préformées sur la chaîne principale,
- (co)polymérisation de macromonomères

1.1.6 Polymérisation à partir de la chaîne principale

Cette méthode consiste à faire amorcer la polymérisation d'un monomère à partir d'une chaîne de polymère porteuse de centres actifs "Grafting from technique". Kobayashi et Mais.^{38, 39} ont utilisé la tosyle cellulose comme macroamorceur pour préparer des polymères de la MeOx ramifiés en peigne d'architecture contrôlée (Figure 1.8). Récemment, un nouveau copolymère greffé constitué de poly(*N*-isopropylacrylamide-*ran*-methylstyrene)-*graft*-poly(2-alkyl-2-oxazoline) a été synthétisé par Rueda et al.⁴⁰ Le macroamorceur (copolymère) à base de chlorométhylstyrene (espèce fortement électrophile) va polymériser la 2-alkyl-2-oxazoline (Figure 1.9).

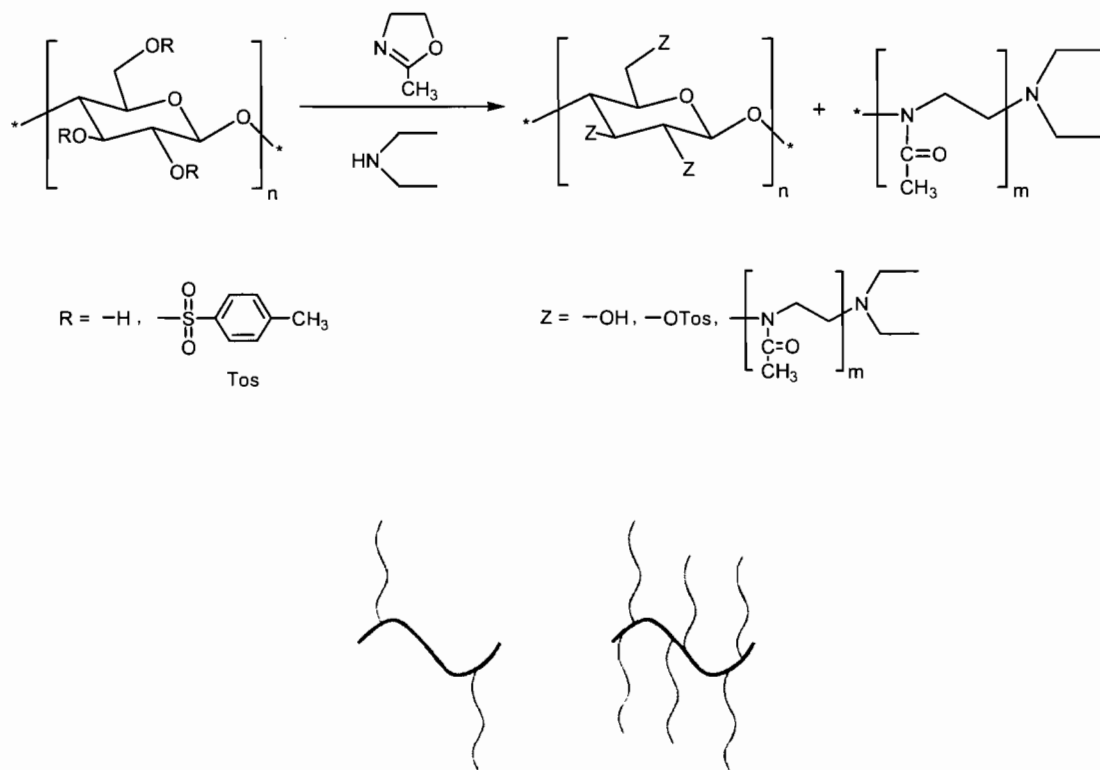


Figure 1.8: Cellulose-*graft*-poly(2-methyl-2-oxazoline)

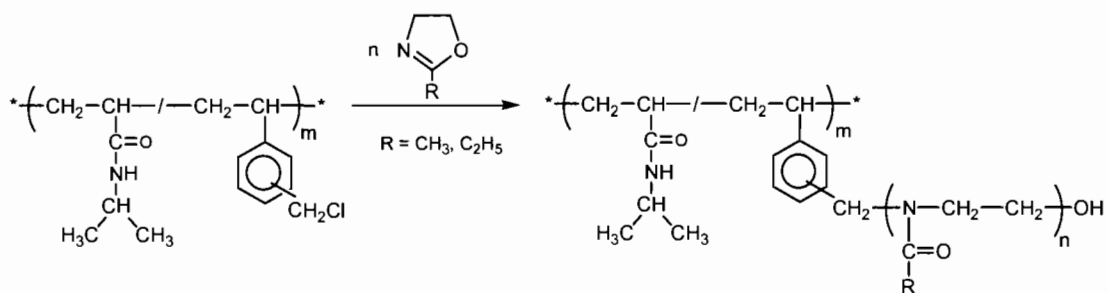


Figure 1.9: Poly(*N*-isopropylacrylamide-*ran*-methylstyrene)-*graft*-poly(2-alkyl-2-oxazoline)

1.1.6.1 Greffage de chaînes préformées sur la chaîne principale

Il s'agit de réactions de couplage entre un squelette polymérique et des chaînes polymères "Grafting to". Les fonctions situées à l'extrémité des chaînes, qui formeront les branches, réagissent avec des fonctions antagonistes distribuées le long de la chaîne d'un autre polymère, destiné à devenir le tronc. Il est ainsi possible de générer un (co)polymère greffé. Mais les taux de greffage sont souvent faibles, en raison de l'encombrement stérique qui diminue l'accessibilité aux sites réactifs. Les groupements réactifs (carboxyle, amine ou hydroxyle) servent de point d'ancrage. Poe et MacCormick.⁴¹ ont synthétisé des polymères en peigne à tronc de poly (méthacrylate de méthyle) et branches de poly(2-ethyl-2-oxazoline), en utilisant cette méthode de greffage convergent (Figure 1.10). Aoi et al.^{42, 43} ont décrit la préparation des poly(2-alkyl-2-oxazoline)s greffés sur la chitine au niveau de la 2- α -D-glucosamine en faisant réagir l'amine primaire avec le centre actif oxazolinium du poly(2-alkyl-2-oxazoline) Figure 1.11.

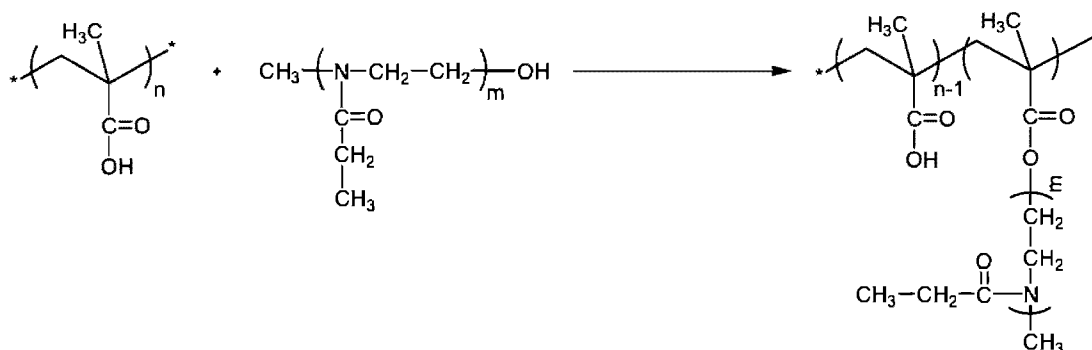


Figure 1.10: Poly(méthacrylate de méthyle)-*graft*-poly(2-ethyl-2-oxazoline)

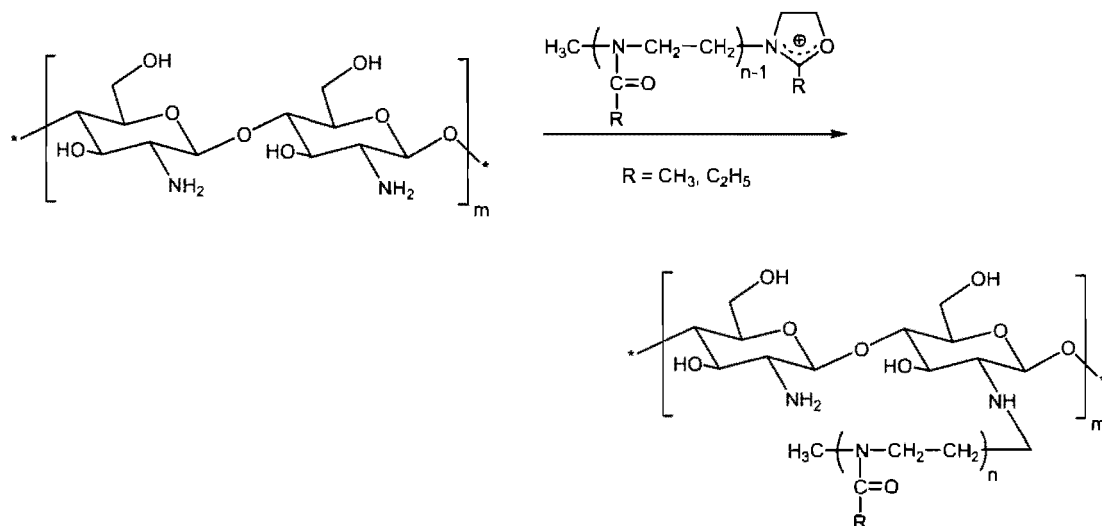


Figure 1.11: Chitine-*graft*-poly(2-alkyl-2-oxazoline)

1.1.6.2 Polymérisation de macromonomère (*grafting through*)

Rappelons qu'un macromonomère est un oligomère possédant une fonction polymérisable à l'une de ses extrémités. Sa copolymérisation ou son homopolymérisation permettent d'obtenir un grand nombre de polymères ramifiés de forme variée (peigne, étoile, brosse). Selon la nature chimique du groupement polymérisable des macromonomères, on peut aussi bien procéder à une polymérisation en chaîne ou par étapes pour leur homopolymérisation. Il y a une vingtaine d'années, des poly(2-alkyl-2-oxazoline)s portant une fonction acrylique en bout de chaînes ont été synthétisés par Kobayashi⁴⁴ et Miyamoto⁴⁵. Récemment Christova et al.⁴⁶ sont parvenus à synthétiser par la voie radicalaire des réseaux de polymères à tronc de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et branches de (co)poly(2-alkyl-2-oxazoline)s (co)PAkOxs en utilisant comme macromonomères des (co)PAkOxs possédant aux deux extrémités le groupement méthacryloyle MA (α , ω -bisacrylate) Figure 1.12.

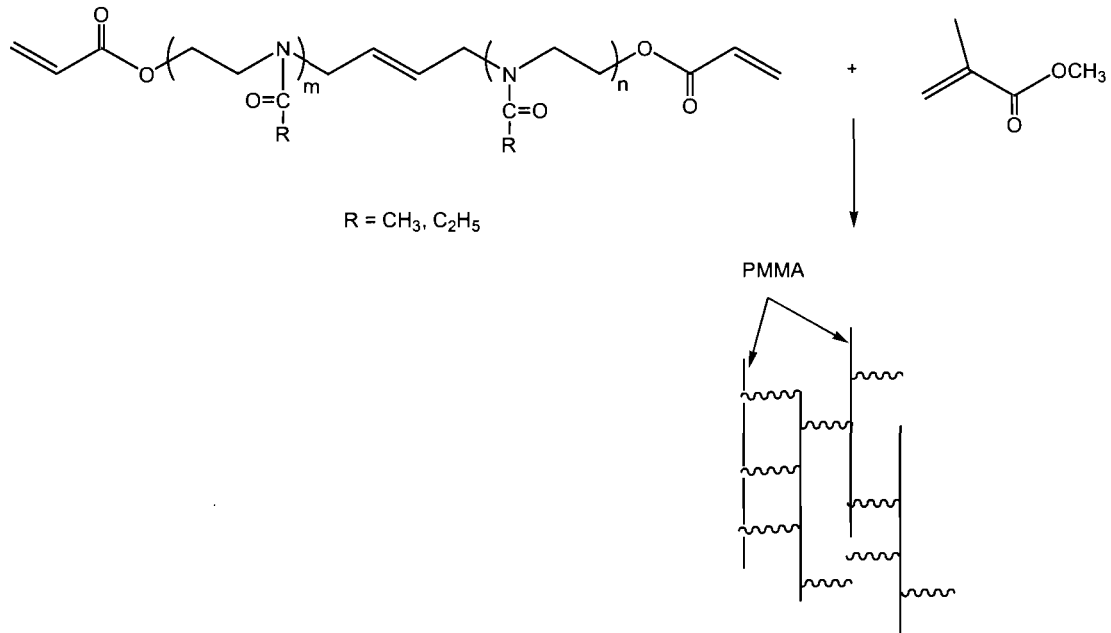


Figure 1.12: Synthèse de PAkOxs-*graft*-PMMA par copolymérisation de macro-monomères (PAkOxs)

1.1.7 Fonctionnalisation en chaînes latérales

L'introduction de groupements fonctionnels en chaînes latérales a été utilisée comme un moyen pour augmenter la fonctionnalité des polymères, qui peuvent être utilisés dans des applications variées. Il faut noter que le groupement substitué ne doit pas interférer avec le mécanisme de polymérisation cationique du monomère. Des oxazolines portant des groupements fonctionnels tel que, par exemple, le bipyridyl,⁴⁷ l'hydroxyle,⁴⁸ ou des fonctions aryliques,⁴⁹ ont été décrites par Nuyken et al. Ils ont développé des oxazolines fonctionnalisées qui peuvent être utilisées pour créer des systèmes catalytiques pouvant déclencher diverses réactions (polymérisation radicalaire par transfert d'atome : ATRP,⁵⁰ réaction de Heck⁵¹). Cependant, les groupements qui ne sont pas compatibles avec la CROP demandent des étapes intermédiaires additionnelles de protection (monomère) et de déprotection (polymère). Récemment, la méthode "Click" a été utilisée pour modifier les groupements latéraux des PAkOxs. Une seule et unique étape est nécessaire pour attacher la fonction désirée.⁵² Luxenhofert et al.⁵³ ont décrit la (co)polymérisation de la 2-(pent-4-

ynyl)-2-oxazoline (PynOx) portant un groupement alcyne pendant, avec la EtOx ou la MetOx. Dans un second temps, cette fonction alcyne va se transformer en une fonction triazole après l'ajout du trimethylsilyl methyl azide (réaction "Click").

1.1.8 Modifications en bout de chaîne (polymère à fonctionnalité terminale [α -(ω -bi)fonctionnalisés])

La voie la plus simple consiste à utiliser des amorceurs portant des groupements fonctionnels. Cette méthode d'ancrage de fonctions à l'une des extrémités de chaînes de PAKOXs a été décrite pour la première fois par Kobayashi et al.²⁸ Ils ont préparé des PAKOXs munis de groupements fortement hydrophobes en utilisant comme amorceurs les tosylates d'alkyl ou de n-perfluoro alkyl. Cette méthode a ensuite fait l'objet de nombreuses utilisations et de nombreux PAKOXs modifiés en bout de chaînes ont été synthétisés en utilisant des amorceurs portant les groupements désirés (Figure 1.13).

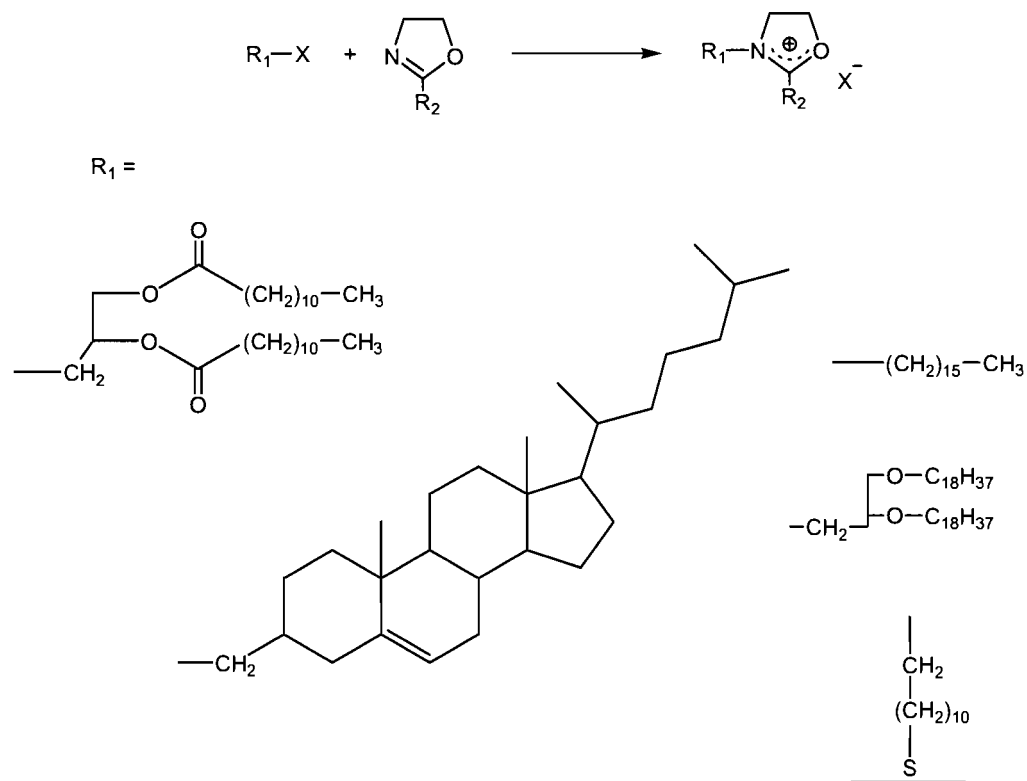


Figure 1.13: Exemples d'amorceurs portant des groupements fonctionnels

1.1.8.1 Fonctionnalisation en fin de polymérisation

Cette méthode est plus utilisée que la précédente car elle permet une plus grande variété dans la nature des groupements fonctionnels ancrés. Elle consiste à faire réagir, en fin de polymérisation, le centre actif du polymère avec une molécule nucléophile précurseur de la fonction à générer. L'ajout de l'eau, hydroxyde de potassium ou de sodium va créer une fonction hydroxyle terminale (PAkOx-OH) alors que l'ajout d'ammonium ou d'un alkyl d'amine va produire la α -amino-PAkOx (PAkOx-NH₂), par exemple. De plus, des fonctions polymérisables (fonctions acryliques ou vinyliques, par exemple) peuvent être introduites aux extrémités des chaînes en fin de polymérisation pour créer des macromonomères pouvant servir à la formation des copolymères greffés.⁵⁴ Jordan et al.^{55, 56} ont récemment introduit des fonctions radio-actives (¹¹¹In et ⁹⁰Y) et fluorescentes (rhodamine) à l'extrémité de chaînes de PAkOx.

1.1.8.2 Polymères téléchéliques

Ce sont des polymères portant un groupement particulier à chacune de leurs extrémités. Des PAkOx à extrémités α, ω - hydroxyle (OH), amino (NH₂) ou alkyl d'amine (RNH) ont été synthétisés par Kobayashi et al.⁴⁴ en utilisant le tosylate *N,N'*-diméthyl-2,2'-tetraméthylène bis (oxazolinium) comme amorceur bifonctionnel (Figure 1.14). Il existe aussi des polymères hétéro-téléchéliques, porteurs de fonctions différentes à chacune des extrémités des chaînes.

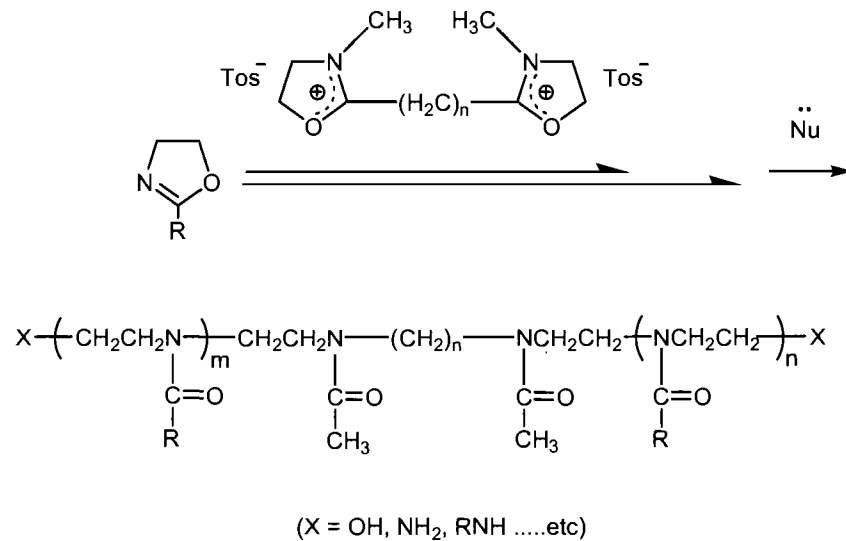


Figure 1.14: Exemples d'un PAKOx téléchélique synthétisé à partir d'un amorceur bifonctionnel

1.1.8.3 Modifications des bouts de chaînes par couplage chimique

Cette technique consiste à faire réagir les extrémités de chaînes α -monofonctionnalisées ou α, ω -bifonctionnalisées avec celle d'une nouvelle molécule portant éventuellement une fonction réactive pour donner lieu à une réaction de couplage (§ 1.5).

1.2 Propriétés physiques

1.2.1 Polymères en solution : LCST

L'interaction entre le solvant et le polymère se traduit par une variation de l'entropie (ΔS), de l'enthalpie (ΔH) et même du volume de la solution. Ces variations entraînent un changement de l'énergie libre qui s'écrit, pour un mélange isotherme,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

T étant la température. D'un point de vue thermodynamique, la miscibilité des deux composés est obtenue pour $\Delta G \leq 0$. Les solutions de polymères sont en général

caractérisées par une enthalpie de mélange non nulle. D'après la théorie de Flory-Huggins, trois types d'interactions sont à prendre en considération : les interactions monomère-monomère, monomère-solvant et solvant-solvant. Si les interactions monomère-solvant sont prépondérantes, ΔH sera négatif et les polymères auront une conformation proche de celle des pelotes statistiques. Lorsque la qualité du solvant diminue, les interactions monomère-solvant deviennent de moins en moins favorables, ΔH sera positive, et finissent par provoquer une transition brutale de la conformation du polymère. Ce phénomène a une origine à la fois enthalpique et entropique.

La dissolution de polymères dans l'eau est un phénomène complexe qui prend en considération plusieurs types d'interactions:

- la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements fonctionnels de la chaîne du polymère : une liaison hydrogène est une interaction d'attraction entre un atome fortement électronégative (^8O , ^7N , ^9F , par exemple) et l'atome d'hydrogène (H). C'est une interaction dipôle-dipôle, soit comme l'attraction entre une charge positive partielle de H et une charge négative partielle de l'oxygène, par exemple. La force de la liaison hydrogène est d'environ $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- les interactions de van der Waals et l'effet hydrophobe: il s'agit d'interactions entre groupements non polaires en solution aqueuse.

Lorsque l'eau est un bon solvant, l'enthalpie de mélange négative l'emporte sur la réduction de l'entropie et permet la solubilisation des chaînes de polymère (Figure 1.15). Les parties polaires (les fonctions amides, par exemple) se lient aux molécules d'eau par liaison hydrogène, formant des sphères de solvation. Si le polymère contient des parties apolaires, comme le groupement isopropyl, les molécules d'eau avoisinantes vont alors se lier entre elles, formant une cage appelée clathrate.⁵⁷ Ce phénomène est connu sous le nom d'effet hydrophobe et diminue l'entropie de mélange. Mais lorsque la température dépasse la LCST, l'eau devient un mauvais solvant. La séparation de phase résulte provenant de deux effets:

- l'augmentation de l'entropie due à la libération des molécules d'eau formant les cages autour des parties hydrophobes.

- l'augmentation de l'enthalpie entraînée par la rupture ou l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les parties polaires (fonctions amides) de la chaîne polymère.

C'est le cas du PNIPAM par exemple, qui possède une LCST \sim de 32 °C. Les dernières études obtenues avec le PNIPAM sont utiles à la compréhension de la transition pelote-globule.⁵⁸ La transition se ferait en deux étapes:

- chaque chaîne subit d'abord un effondrement intramoléculaire, les pelotes précédemment gonflées deviennent denses.
- puis, les globules ainsi formés s'agrègent pour former de grosses particules colloïdales qui donneront des phases macroscopiques séparées.

La transition de phase observée lors du chauffage de la solution aqueuse de PNIPAM se produit à une température quelque peu différente de celle observée lors du refroidissement. Ce phénomène est appelé phénomène d'hystérèse ou hystérésis. Ce dernier est dû à la formation de liaisons intrachânes lorsque les chaînes sont dans l'état de globule et à la cinétique lente de désenchevêtrement des chaînes précipitées.⁵⁹

Dans le cas des solutions aqueuses de PEtOx et PiPrOx (isomère de PNIPAM, Figure 1.17), la transition pelote-globule associée à leur LCST est brutale et dépend à la fois de la nature du groupement latéral [*i.e.* \sim 39 °C pour le PiPrOx ($M_n \sim 9,700 \text{ g mol}^{-1}$, $c \sim 10 \text{ g L}^{-1}$),⁶⁰ et $\sim 100^\circ\text{C}$ pour le PEtOx ($M_n \sim 10,000 \text{ g mol}^{-1}$, $c \sim 5.0 \text{ g L}^{-1}$)⁶¹] et de la masse molaire du PAkOx.⁶¹⁻⁶³

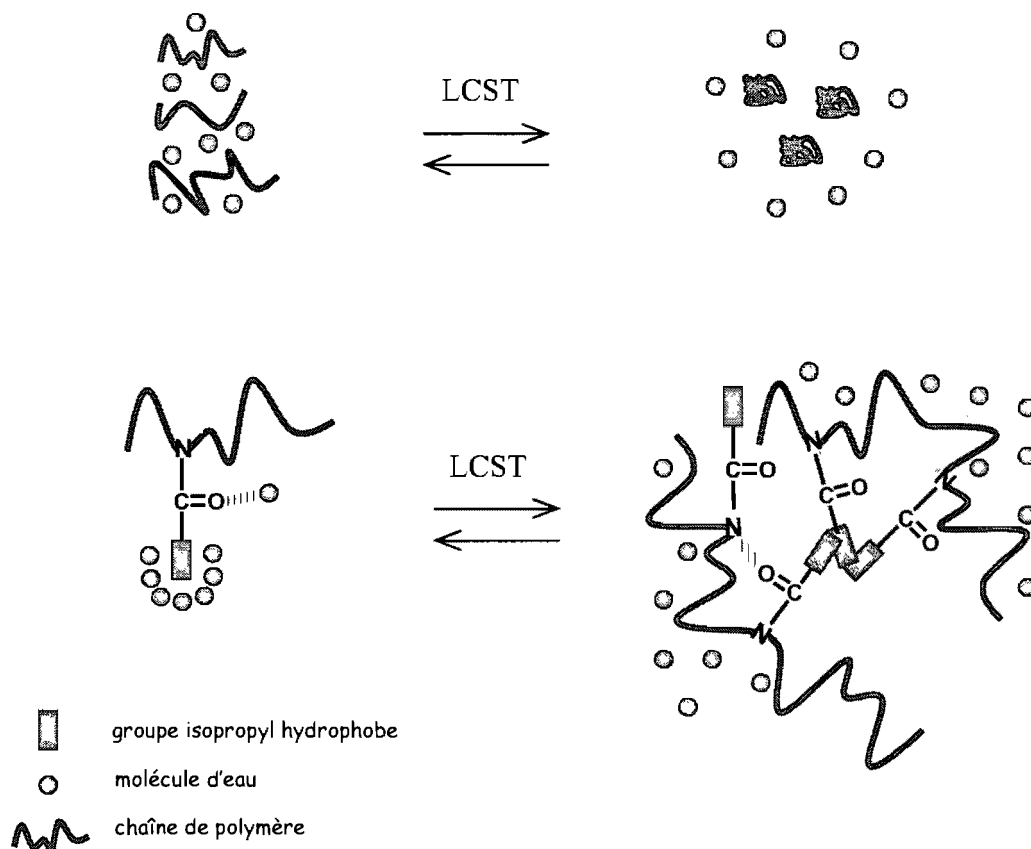


Figure 1.15: Solubilité du PiPrOx en dessous et au dessus de la LCST

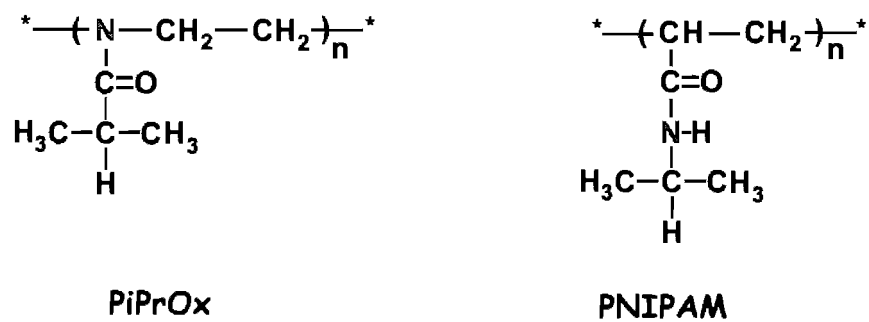


Figure 1.16: Structures chimiques des isomères

1.2.2 Structure cristalline

La connaissance détaillée des relations existant entre la structure chimique des chaînes et leur organisation à l'échelle microscopique est une condition indispensable pour la compréhension des nombreuses propriétés physiques des polymères. De façon générale, un polymère amorphe est caractérisé par l'absence d'ordre entre les chaînes à longue portée. Par contre, un polymère cristallin présente dans sa structure des régions où les chaînes sont ordonnées. Cependant, en raison de la longueur des chaînes, les polymères forment rarement des cristaux à chaînes étendues, c'est à dire un état complètement cristallin. On parle donc d'une structure semi-cristalline qui se distingue par la coexistence des régions cristallines et amorphes. La structure cristalline des polymères est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons de van der Waals ou des ponts hydrogène. Cette structure dépend d'abord de l'architecture moléculaire du polymère (structure conformationnelle globale). La présence de branchements longs modifie la structure conformationnelle locale (orientation relative des segments de chaînes et des groupes latéraux) du polymère. De plus, l'assemblage périodique des chaînes dépend largement de la flexibilité ou de la rigidité de chaînes de polymère. Litt et al.⁶⁴ ont décrit la structure cristalline par diffraction des rayons X de filaments de PAKOxs, ayant différents groupes latéraux comme des chaînes alkyles de 3 à 16 atomes de carbones, obtenus par extrusion (étirage uniaxial). Des régions cristallines ont été observées pour des polymères ayant des chaînes latérales de quatre atomes de carbones et plus.

Le motif constitutif des PAKOxs est formé de trois atomes, dont l'un (l'atome d'azote) fait partie du groupement amide tertiaire qui relie le substituant latéral à la chaîne principale. La conformation est décrite comme trans en zig zag planaire, dans laquelle les liaisons amides forment un angle de 54° avec la chaîne principale (Figure 1.17). Cependant, la forme correspond à une maille cristalline triclinique (système cristallin dont la maille élémentaire est un prisme, les axes cristallographiques sont de longueur différente et dont les angles sont différents de 90°) contenant deux unités répétitives. Récemment, Schlaad et al.^{65, 66} ont étudié le comportement des solutions aqueuses de PiPrOx chauffées à 65°C pendant 24 h. Les résultats obtenus montrent que le polymère cristallise dans l'eau, formant des nanofibres insolubles dans l'eau froide.

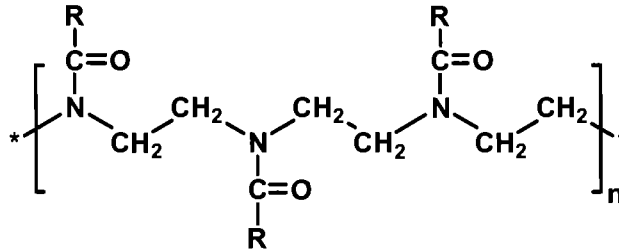


Figure 1.17: Conformation en "zig-zag" de la chaîne PAkOx

1.2.3 Autres propriétés

Il a été démontré que les PAkOxs de masse molaire supérieure à $5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ peuvent être utilisés comme agent de stabilisation pour effectuer la synthèse des nanoparticules monodisperses à cœur organique (*i.e.* styrène ou méthyle de méthacrylate (MMA)) et à membrane hydrophile (PEtOx ou PMeOx) par polymérisation en milieu hétérogène dispersé.^{67, 68} De plus, de nombreuses études ont révélé le caractère compatibilisant du polymère. Ce dernier est miscible avec la plus part des polymères organiques polaires (solubles en solvant organique : DMF, EtOH, DMAc,...etc.) et montre aussi une miscibilité envers beaucoup de copolymères comme poly(styrene-*co*-acrylonitrile)⁶⁹ ou poly(ethylene-*co*-méthacrylate de méthyle)⁷⁰ par exemple.

1.3 Les polymères associatifs de types "semitéléchéliques" et "téléchéliques "

Les polymères associatifs de type "semitéléchélique" et "téléchélique" sont des polymères constitués d'une chaîne principale généralement de faible masse moléculaire (5,000 à 50,000 g mol^{-1}) dont respectivement l'une ou les deux extrémités sont liées à des groupements de solubilité différente. Ces extrémités peuvent être hydrophobes, des groupements apolaires comme des chaînes alkyles de 8 à 18 atomes de carbone mais on peut également trouver des groupements aromatiques, si la chaîne principale intermédiaire

est hydrophile. Les extrémités peuvent aussi être des polymères à blocs présentant des propriétés différentes. Ces polymères forment en solution aqueuse des micelles, respectivement, de type "étoile" et "fleur" en raison des chaînons hydrophobes situés à une seule ou aux deux extrémités des chaînes (Figure 1.18). Ces systèmes micellaires polymériques ont plusieurs applications, entre autre dans le domaine pharmaceutique, où la possibilité de les utiliser comme système de largage contrôlé de principe actif a engendré une recherche importante. L'une des premières familles de polymères téléchéliques développés industriellement est connue sous le nom de HEUR (Hydrophobically modified Ethoxylated URethanes). Ce sont des polymères composés de groupes oxyéthylènes reliés entre eux par des fonctions uréthanes et de terminaisons alkyles.⁷¹ Ce type de polymère est utilisé couramment comme épaississant dans la formulation des peintures vinyliques et de produits cosmétiques. Dans cette famille, on peut trouver le polyoxyéthylène (POE)⁷².

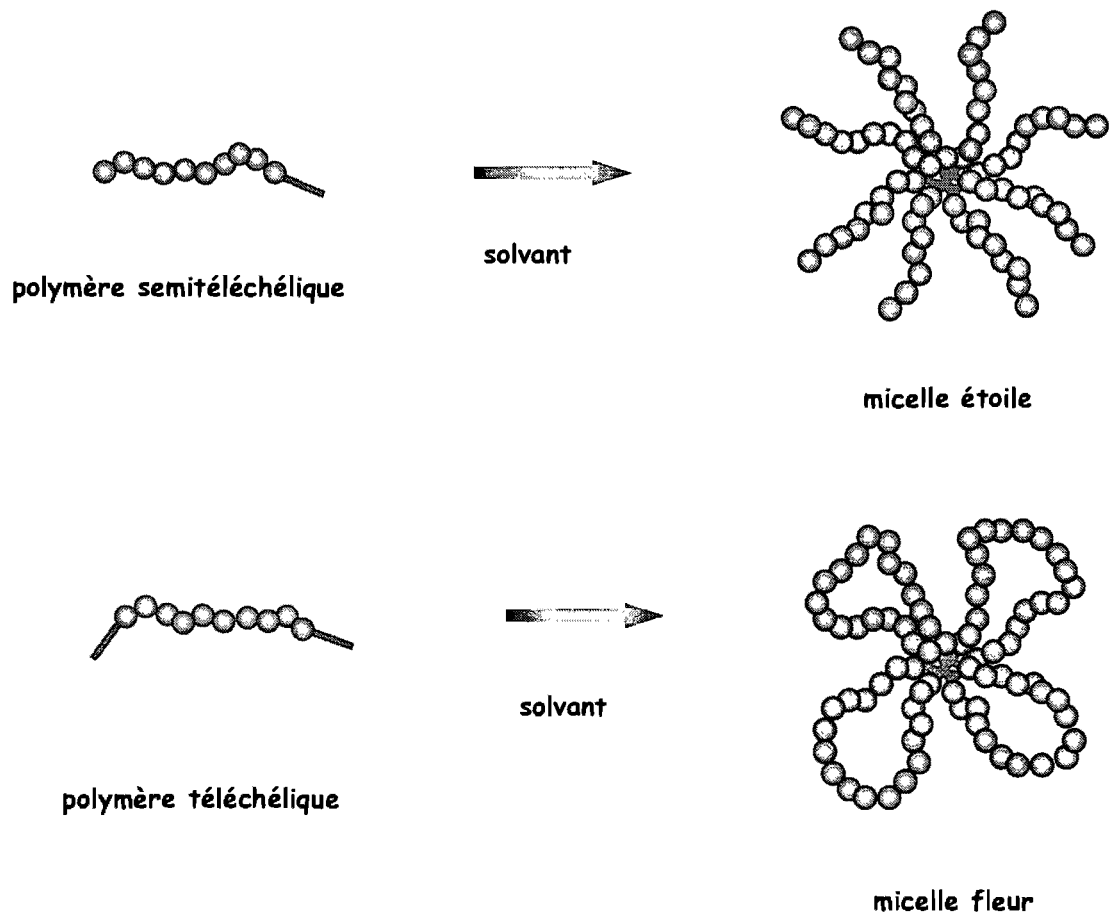


Figure 1.18: Association de polymères "semitéléchéliques" et "téléchéliques" en solution dans l'eau

1.3.1 L'auto assemblage des chaînes amphiphiles en solution aqueuse

Le comportement en solution des macromolécules amphiphiles est complexe, et implique souvent la formation d'entités plurimoléculaires, que ce soient des réseaux ou des micelles. Un des objectifs de ce travail de thèse est d'obtenir des polymères d'architecture contrôlée pour étudier leur comportement en solution aqueuse, notamment la formation de micelles, et l'influence de l'incorporation de groupements hydrophobes. Il est donc nécessaire de définir les concepts de micelles et micelles polymères et de résumer les études faites dans ces domaines.

Une micelle est un assemblage de molécules amphiphiles, c'est-à-dire possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, regroupées en solution aqueuse de façon à réduire le contact de la partie hydrophobe avec l'eau. La géométrie obtenue est celle d'un cœur hydrophobe entouré d'une couronne formée par les régions hydrophiles. Afin de faciliter la discussion, nous utiliserons une micelle de détergent en milieu aqueux pour nos explications bien que des micelles dites inverses puissent exister en milieu organique. Les molécules amphiphiles sont aussi appelées tensioactifs. Les surfactants ioniques, des molécules comprenant une tête chargée en guise de partie hydrophile et une longue queue hydrocarbonée, furent les premières substances pour lesquelles la formation de micelles fut étudiée.⁷³

Une micelle est décrite par trois paramètres : sa concentration micellaire critique (CMC), sa température de Krafft et son nombre d'agrégation. La CMC est la concentration de molécules à partir de laquelle il existe des micelles en solution. La conductivité molaire, la tension de surface et la pression osmotique sont quelques-unes des propriétés qui subissent un changement drastique selon que la concentration en surfactant est inférieure ou supérieure à la CMC.⁷⁴ La température de Krafft est la température minimum à laquelle la formation de micelles devient possible pour un tensioactif donné. Le nombre d'agrégation est le nombre de molécules de surfactant qui seront incorporées dans une micelle.

Les micelles polymères sont obtenues à l'aide des polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes^{75, 76} ou à l'aide de copolymères à blocs (Figure 1.19).⁷⁷ Elles peuvent être unimoléculaires, c'est-à-dire une seule macromolécule reproduit la structure de la micelle en solution, ou plurimoléculaires. Les polymères amphiphiles ont

généralement une CMC très faible, ce qui confère une grande stabilité aux systèmes obtenus.

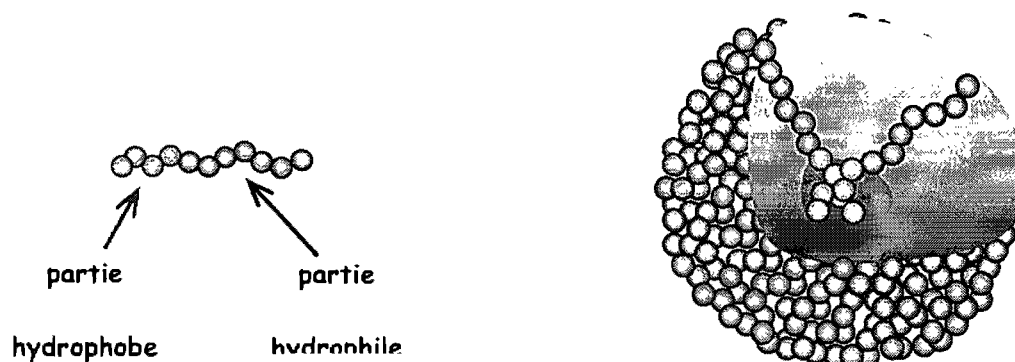


Figure 1.19: Micelle polymère

1.3.2 Aspect physique et théorique de la structure des agrégats

La structure des agrégats dans les solutions de concentration supérieure à la CMC a fait l'objet de très nombreuses études en particulier par des techniques de diffusion de rayonnement. Ces études structurales ont permis de mettre en évidence de nombreuses structures des agrégats : sphères, ellipsoïdes de révolution allongés ou aplatis, cylindres, phases lamellaires.⁷⁸ D'un point de vue théorique, plusieurs approches microscopiques^{79, 80} ont été développées afin de rendre compte de ce polymorphisme. Une approche plus géométrique a été récemment développée afin de classifier toutes les formes possibles obtenues aussi bien avec des molécules amphiphiles (tensioactifs), qu'avec des copolymères blocs. Dans le modèle géométrique simplifié dû à Israelachvili et al.⁷⁹ présenté ici (Figure 1.20), on suppose que le cœur hydrophobe n'intervient que par des contraintes géométriques : volume (v) et longueur (l_c) d'une chaîne aliphatique. En ce qui concerne l'énergie de surface, on l'exprime sous la forme de deux termes de tendances opposées : un premier terme prend en compte le contact eau-cœur hydrophobe et tend donc à diminuer l'aire de contact (a_θ), et un second terme prenant en compte les interactions

entre têtes polaires qui tendent à augmenter cette même aire. Dans le cadre de ce modèle, on obtient un facteur de forme (p) donné par :

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (2)$$

On peut alors utiliser le nombre sans dimension p pour déterminer la forme si l'on obtient des micelles (Table 1.1):

- sphériques: $\frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{3}$
- cylindriques: $\frac{1}{3} < \frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{2}$
- lamellaires: $\frac{1}{3} < \frac{v}{a_0 l_c} < 1$

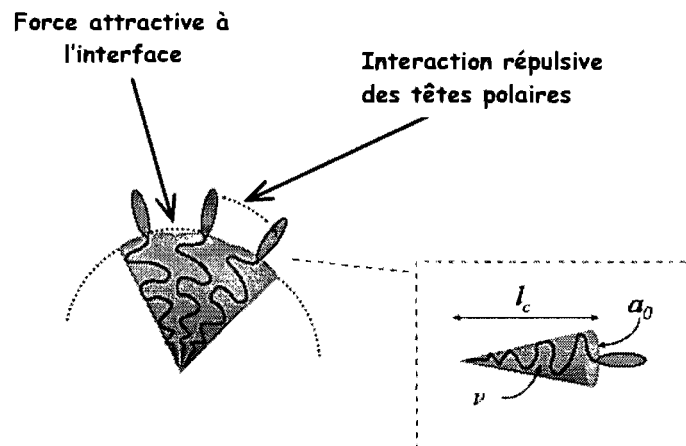
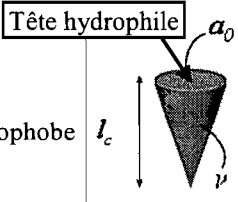


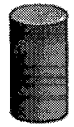
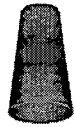


Figure 1.20: Représentation schématique des interactions possibles entre molécules amphiphiles dans les micelles.

Table 1.1: Influence des paramètres géométriques de tensioactifs sur l'autoassemblage dans l'eau

(a_0 : aire optimale du groupe de tête)

					
$p = \frac{v}{a_0 l_c}$ <small>a)</small>	$\frac{1}{3}$	$< \frac{1}{3}$	$\frac{1}{2} - 1$	~ 1	> 1
Structures micellaires	Micelle sphérique	Micelle cylindrique	Vésicule	Micelle lamellaire	Structure inversée

^{a)} Facteur géométrique théorique qui contrôle l'assemblage des tensioactifs et détermine la structure de l'agrégat formé.

1.3.3 Propriétés à l'interface eau/air

Pour obtenir des films contrôlés, on peut étaler directement à la surface de l'eau un film de polymères amphiphiles. Ce sont des macromolécules tensioactives pouvant faire varier la tension de surface à l'interface eau/air, et si la partie hydrophobe du polymère est suffisamment longue, on obtient des polymères confinés dans une géométrie bidimensionnelle à l'interface eau/air. Il est possible dans ce cas d'étudier le comportement du polymère à l'interface en contrôlant les paramètres expérimentaux (concentration du polymère à l'interface, température, pH, salinité,....etc).

La présence à une interface liquide-gaz de ces polymères dépend du rapport entre leurs caractères hydrophile et hydrophobe. Ainsi, plusieurs situations sont envisageables:

- si les polymères sont partiellement solubles dans l'eau, un équilibre s'établit entre les concentrations en solution et à l'interface. On parle alors de film de Gibbs.

- si les polymères sont très nettement hydrophobes, les chaînes de polymères ne s'étalent pas et forment des agrégats tridimensionnels à la surface.
- enfin, dans le cas intermédiaire où il s'établit un juste équilibre, une couche monomoléculaire se forme à l'interface de l'eau. C'est le cas pour les polymères modifiés à l'aide de groupements hydrophobes principalement des chaînes alkyles de 16 et 18 atomes de carbone. On appelle ces monocouches des films de Langmuir.

1.4 L'approche envisagée pour la synthèse de PAkOxs hydrosolubles munies d'extrémités hydrophobes

Il s'agit dans un premier temps de synthétiser le polymère semitéléchélique muni d'un groupement hydrophobe à l'une des extrémités et d'une fonction réactive l'hydroxyle terminale (OH) à l'autre bout de la chaîne. Ce produit va réagir ensuite avec une nouvelle molécule (alkylisocyanate) ayant une autre fonction réactive et le groupement hydrophobe désiré pour donner lieu à une réaction de couplage et la formation d'un polymère téléchélique.

1.4.1 Le PAkOx α -C₁₈-fonctionnalisé (C₁₈-PAkOx-OH)

Ce polymère a été synthétisé par polymérisation cationique par ouverture du cycle de la 2-alkyl-2-oxazoline en utilisant l'octadecyl-4-chlorobenzène sulfonate comme amorceur (fonctionnalisation à l'amorçage). En fin de polymérisation, l'ajout d'un nucléophile comme un mélange de MeOH/KOH (50:50, v/v) va créer une fonction hydroxyle terminale et arrêter la réaction (fonctionnalisation en fin de polymérisation). Voir Figure 1.33.

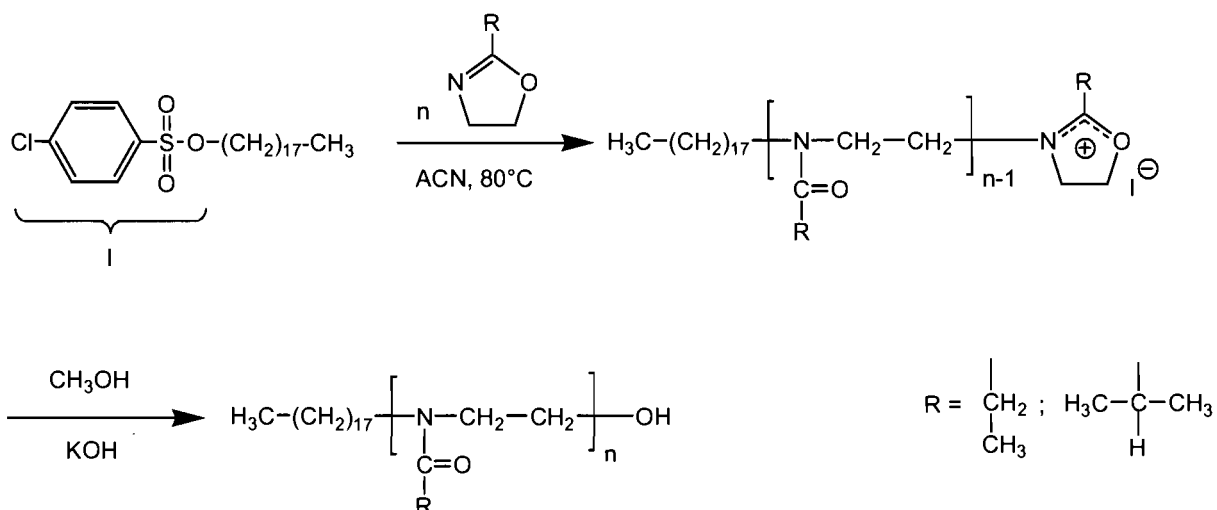


Figure 1.21: Polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-alkyl-2-oxazoline

1.4.2 Le PAkOx α , ω -C₁₈-fonctionnalisés (C₁₈-PAkOx-C₁₈)

Il s'agit d'une modification en bout de chaîne par couplage chimique entre la fonction hydroxyle terminale portée par le polymère semitéléchélique (C₁₈-PAkOx-OH) et la fonction isocyanate de la molécule octadécylisocyanate (C₁₈-NCO) donnant lieu à une liaison uréthane.

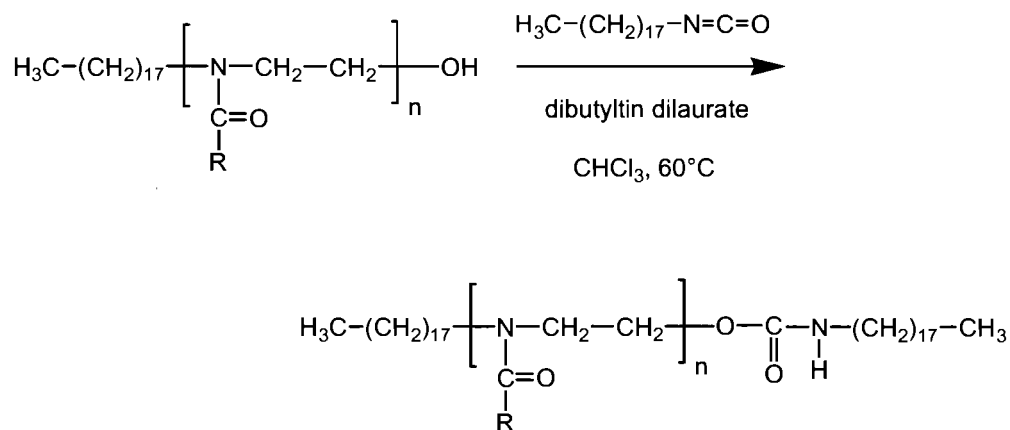


Figure 1.22: Réaction de couplage entre la fonction hydroxyle terminale du PAkOx et la fonction isocyanate

1.5 Poly(2-alky-2-oxazoline)s associatifs : intérêts et applications

L'intérêt du PAKOx, par rapport à d'autres polymères associatifs tel le PEO, vient tout d'abord du fait qu'il change de conformation suivant la température comme il a été décrit à la section 1.2.1. De plus, sa transition de phase se produit à une température facilement modulable, contrairement à d'autres polymères thermosensibles tel le PNIPAM (LCST $\sim 32^\circ\text{C}$).⁸¹ A part la masse molaire du polymère, la nature ou la longueur de la chaîne latérale substituée (2-alkyl-) vont avoir un effet important sur la LCST (Figure 1.35).

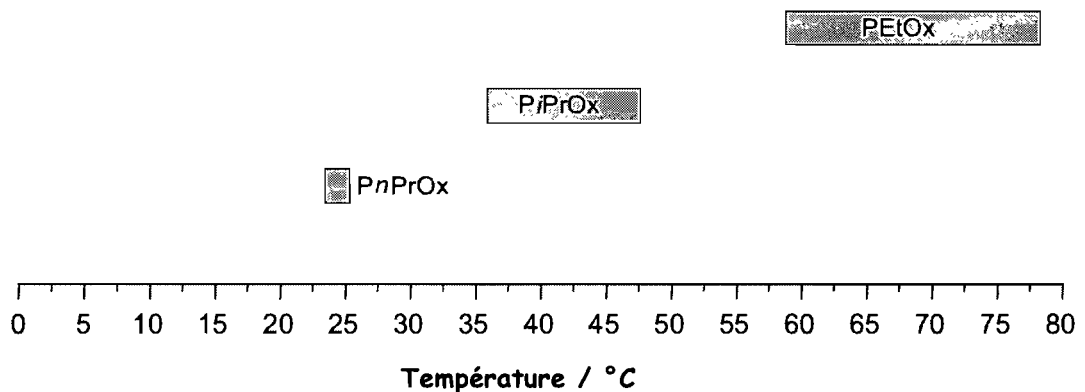


Figure 1.23: Exemples de transition de phases décrites pour trois PAKOx : PEtOx^{61, 62, 82} PiPrOx^{33, 60, 62} et PnPrOx³³.

Ceci permet une très grande variation des propriétés du PAKOx avec la température, et des applications industrielles à usages très spécifiques. Ils sont par exemple utilisés dans l'industrie cosmétique,^{83, 84} comme agents dispersants dans le domaine des adhésifs, peintures et ancrés,⁸⁵⁻⁸⁷, ou encore pour l'élaboration de matériaux dont la transparence varie avec la température.⁸⁸ Les applications potentielles les plus importantes du PAKOx associatif concernent le domaine biomédical. En dessous de la LCST, des microstructures hétérogènes peuvent être ainsi formées. Les caractéristiques du PAKOx peuvent donc être modifiées en fonction de l'application visée. En effet, l'incorporation des composés comme des lipides ou des peptides à la chaîne de polymères est une méthode très efficace pour

optimiser des propriétés telles que la bioactivité et la biocompatibilité.^{89, 90} Ce polymère peut être utilisé pour de nouvelles techniques de traitement biomédical, comme pour la modification de surface des lentilles,⁹¹ ou bien le transport et la libération contrôlée de protéines ou de médicaments.⁹² L'incorporation de segments hydrophobes incompatibles (hydrocarbonés et fluorocarbonés) à la chaîne de PAKOx^{93, 94} permet d'obtenir des micelles multicompartimentées susceptibles d'ouvrir la voie à des systèmes perfectionnés de transport et de solubilisation (fluide intelligent).⁹⁵

1.6 References

1. Andreasch, R. *Monatsh. Chem.* **1884**, 5, 33-46.
2. Gabriel, S.; Eschenbach, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 2494-7.
3. Aoi, K.; Okada, M. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, (1), 151-208.
4. Kagiya, T.; Narisawa, S.; Maeda, T.; Fukui, K. *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* **1966**, 4, 441-445.
5. Heskins, M.; Guillet, J. E. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, 1441-1455.
6. Sackmann, E.; Tanaka, M. *Trends Biotechnol.* **2000**, 18, (2), 58-64.
7. Goddard, P.; Hutchinson, L. E.; Brown, J.; Brookman, L. J. *J. Control. Release* **1989**, 10, (1), 5-16.
8. Woodle, M. C.; Engbers, C. M.; Zalipsky, S. *Bioconjugate Chem.* **1994**, 5, (6), 493-496.
9. Konradi, R.; Pidhatika, B.; Muhlebach, A.; Textort, M. *Langmuir* **2008**, 24, (3), 613-616.
10. Zalipsky, S.; Hansen, C. B.; Oaks, J. M.; Allen, T. M. *J. Pharm. Sci.* **1996**, 85, (2), 133-137.
11. Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168-1169.
12. Kobayashi, S.; Uyama, H. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2002**, 40, (2), 192-209.
13. Saegusa, T.; Kobayashi, S.; Nagura, Y. *Macromolecules* **1974**, 7, (6), 713-716.
14. Saegusa, T.; Kobayashi, S.; Nagura, Y. *Macromolecules* **1974**, 7, (3), 265-272.
15. Saegusa, T.; Kobayashi, S.; Nagura, Y. *Macromolecules* **1974**, 7, (3), 272-277.
16. Saegusa, T.; Kobayashi, S.; Ishiguro, M. *Macromolecules* **1974**, 7, (6), 958-959.
17. Seeliger, W.; Aufderhaar, E.; Diepers, W.; Feinauer, R.; Nehring, R.; Thier, W.; Hellmann, H. *Angew. Chem. Int. Edt.* **1966**, 5, (10), 875-888.
18. Tomalia, D. A.; Sheetz, D. P. *J. Polym. Sci.* **1966**, 4, 2253-2265.
19. Kobayashi, S.; Saegusa, T., *Ring-Opening Polymerization*. Ivin, K. J., Saegusa, T., Ed., Elsevier Applied Science, Essex: UK, 1984; Vol. 2, p 761-780.
20. Kobayashi, S.; Uyama, H.; Narita, Y. *Macromolecules* **1990**, 23, (1), 353-354.
21. Kobayashi, S.; Uyama, H.; Narita, Y.; Ishiyama, J. *Macromolecules* **1992**, 25, (12), 3232-3236.
22. Dworak, A.; Schulz, R. C. *Soc. Chim. Belge* **1990**, 99, 881-888.

23. Kobayashi, S. *Prog. Polym. Sci.* **1990**, 15, (5), 751-823.
24. Dworak, A.; Schulz, R. C. *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 437-445.
25. Dworak, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, (9), 1843-1849.
26. Litt, M.; Levy, A.; Herz, J. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1975**, A9, (5), 703-727.
27. Warakomski, J. M.; Thill, B. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, 28, (13), 3551-3563.
28. Kobayashi, S.; Iijima, S.; Igarashi, T.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1987**, 20, (8), 1729-1734.
29. Kobayashi, S.; Igarashi, T.; Moriuchi, Y.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1986**, 19, (3), 535-541.
30. Wiesbrock, F.; Hoogenboom, R.; Leenen, M.; Van Nispen, S. F. G. M.; Van der Loop, M.; Abeln, C. H.; Van den Berg, A. M. J.; Schubert, U. S. *Macromolecules* **2005**, 38, (19), 7957-7966.
31. Hoogenboom, R.; Wiesbrock, F.; Leenen, M. A. M.; Thijs, H. M. L.; Huang, H. Y.; Fustin, C. A.; Guillet, P.; Gohy, J. F.; Schubert, U. S. *Macromolecules* **2007**, 40, (8), 2837-2843.
32. Saegusa, T.; Chujo, Y.; Aoi, K.; Miyamoto, M. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1990**, 32, 1-10.
33. Park, J. S.; Kataoka, K. *Macromolecules* **2007**, 40, (10), 3599-3609.
34. Park, J. S.; Akiyama, Y.; Yamasaki, Y.; Kataoka, K. *Langmuir* **2007**, 23, (1), 138-146.
35. Park, J. S.; Akiyama, Y.; Winnik, F. M.; Kataoka, K. *Macromolecules* **2004**, 37, (18), 6786-6792.
36. Kim, C.; Lee, S. C.; Kang, S. W.; Kwon, I. C.; Jeong, S. Y. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2000**, 38, (18), 2400-2408.
37. Yang, Y.; Kataoka, K.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2005**, 38, (6), 2043-2046.
38. Kobayashi, S.; Kaku, M.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1988**, 21, (7), 1921-1925.
39. Mais, U.; Binder, W. H.; Knaus, S.; Gruber, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, (16), 2115-2122.
40. Rueda, J.; Zschoche, S.; Komber, H.; Schmaljohann, D.; Voit, B. *Macromolecules* **2005**, 38, (17), 7330-7336.

41. Poe, G. D.; McCormick, C. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, (10), 2520-2533.
42. Aoi, K.; Takasu, A.; Okada, M.; Imae, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, (5), 1112-1120.
43. Aoi, K.; Takasu, A.; Okada, M.; Imae, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, (18), 2650-2657.
44. Kobayashi, S.; Masuda, E.; Shoda, S.; Shimano, Y. *Macromolecules* **1989**, 22, (7), 2878-2884.
45. Miyamoto, M.; Naka, K.; Tokumizu, M.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1989**, 22, (4), 1604-1607.
46. Christova, D.; Velichkova, R.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E. *Polymer* **2002**, 43, (17), 4585-4590.
47. Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1993**, 26, (24), 6315-6319.
48. Krause, J. O.; Zarka, M. T.; Anders, U.; Weberskirch, R.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Angew. Chem. Int. Edt.* **2003**, 42, (48), 5965-5969.
49. Persigehl, P.; Jordan, R.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2000**, 33, (19), 6977-6981.
50. Kotre, T.; Nuyken, O.; Weberskirch, R. *Macromol. Rapid. Comm.* **2002**, 23, (15), 871-876.
51. Schönfelder, D.; Weberskirch, R.; Nuyken, O. *Polym. Prepr. (ACS)* **2004**, 45, 450-451.
52. Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discov. Today* **2003**, 8, (24), 1128-1137.
53. Luxenhofer, R.; Jordan, R. *Macromolecules* **2006**, 39, (10), 3509-3516.
54. Uyama, H.; Kobayashi, S. *Macromolecules* **1991**, 24, (2), 614-615.
55. Bonne, T. B.; Ludtke, K.; Jordan, R.; Stepanek, P.; Papadakis, C. M. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, (8), 833-843.
56. Gaertner, F. C.; Luxenhofer, R.; Blechert, B.; Jordan, R.; Essler, M. *J. Control. Release* **2007**, 119, (3), 291-300.
57. Tanford, C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*. Wiley: New York, 1980.
58. Winnik, F. M. *Macromolecules* **1990**, 23, (1), 233-242.
59. Ding, Y.; Ye, X.; Zhang, G. *Macromolecules* **2005**, 38, (3), 904-908.
60. Park, J. S.; Kataoka, K. *Macromolecules* **2006**, 39, (19), 6622-6630.

61. Christova, D.; Velichkova, R.; Loos, W.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E. *Polymer* **2003**, 44, (8), 2255-2261.
62. Uyama, H.; Kobayashi, S. *Chem. Lett.* **1992**, 1643-1646.
63. Diab, C.; Akiyama, Y.; Kataoka, K.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2004**, 37, (7), 2556-2562.
64. Litt, M.; Rahl, F.; Roldan, L. G. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1969**, 7, 463-473.
65. Meyer, M.; Antonietti, M.; Schlaad, H. *Soft Matter* **2007**, 3, (4), 430-431.
66. Demirel, A. L.; Meyer, M.; Schlaad, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, (45), 8622-8624.
67. Uyama, H.; Kobayashi, S. *Polym. Int.* **1994**, 34, 339-344.
68. Kobayashi, S.; Uyama, H.; Yamamoto, I.; Matsumoto, Y. *Polym. J.* **1990**, 22, 759-761.
69. Keskkula, H.; Paul, D. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 1189-1197.
70. Lichkus, A. M.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1988**, 21, (8), 2636-2641.
71. Hulden, M. *Colloid. Surface. A.* **1994**, 82, (3), 263-277.
72. Yekta, A.; Xu, B.; Duhamel, J.; Adiwidjaja, H.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1995**, 28, (4), 956-966.
73. Randall, M.; McBain, J. W.; White, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2517-2522.
74. Atkins, P., *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company: New York, 1998; p 702-704.
75. Beaudoin, E.; Hiorns, R. C.; Borisov, O.; Francois, J. *Langmuir* **2003**, 19, (6), 2058-2066.
76. Volet, G.; Chanthavong, V.; Wintgens, V.; Amiel, C. *Macromolecules* **2005**, 38, (12), 5190-5197.
77. Kabanov, A. V.; Alakhov, V. Y., *In amphiphilic block copolymers: Self-assembly and application*. Lindman, B., Alexandridis, P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2000; p 1-12.
78. Ben-Shaul, A.; Szleifer, I.; Gelbart, W. M. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, (7), 3597-3611.
79. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and surface Forces*. Academic Press: Londres, 1985.

80. Ben-Shaul, A.; Szleifer, I.; Gelbart, W. M., *Micelles, vesicles and microemulsions*. Degiorgio, V., Corti, M., Ed., North-Holland: Amsterdam, 1985; p 404.
81. Huber, S.; Jordan, R. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, (4), 395-402.
82. Lin, P. Y.; Clash, C.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K.; Aponte, M. A. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1988**, 26, (3), 603-619.
83. Mougin, N. Cosmetic or dermatological composition containing polymers exhibiting a critical temperature of the LCST type or of the USCT type uses thereof. Patent US6159457, 2000.
84. Dupuis, C. Cosmetic composition containing an oxazoline polymer and a 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone-5-sulfonic acid or its salts to keep one's hair do. European Patent EP0330193, 1992.
85. Warchol, J. F.; Walton, C. D. Creping adhesives containing oxazoline polymer blends and use in paper product applications. Patent, US 97-795911, 1998.
86. Brinkhuis, R. H. G. Hyperbranched ester-oxazoline polymers as binders for coatings, inks and adhesives. Patent, WO 2002-EP13898, 2003.
87. Ma, S.-H.; Rodriguez-Parada, J. N. Preparation of block copolymers of oxazolines and/or oxazines and their use in Ink-Jet inks as pigment dispersants. Patent, US 97-963839, 1998.
88. Werner, S. Polymer mixtures with lower critical solution temperature (LCST) behavior. Patent, US5430104 1995.
89. Velander, W. H.; Madurawe, R. D.; Subramanian, A.; Kumar, G.; Sinaizingde, G.; Riffle, J. S.; Orthner, C. L. *Biotechnol. Bioeng.* **1992**, 39, (10), 1024-1030.
90. Ludtke, K.; Jordan, R.; Hommes, P.; Nuyken, O.; Naumann, C. A. *Macromol. Biosci.* **2005**, 5, (5), 384-393.
91. Kunzler, J. F.; Lai, Y. C.; Mcgee, J. A.; Valint Jr., P. L. Poly(2-oxazoline) biomedical devices. Patent, US6759496, 2004.
92. Ansari, A. M.; Scaria, P. V.; Woodle, M. C. Polymers for delivering peptides and small molecules in vivo. Patent, WO 2003-US2710, 2003.
93. Weberskirch, R.; Preuschen, J.; Spiess, H. W.; Nuyken, O. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, (10), 995-1007.
94. Nuyken, O.; Weberskirch, R.; Bortenschlager, M.; Schonfelder, D. *Macromol. Symp.* **2004**, 215, 215-229.

95. Zhuang, D. Q.; Guo, J. F.; Zhang, Y. X. *Macromol. Rapid. Commun.* **2002**, 23, (2), 109-112.
96. Prime, R. B., *Chapter on "Thermosets" in Thermal Characterization of Polymeric Materials*. E. A. Turi, Ed., Academic Press: New York, 1981; p 435-571.
97. Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, 39, (1), 341-348.
98. Chen, C. H.; Wilson, J.; Chen, W.; Davis, R. M.; Riffle, J. S. *Polymer* **1994**, 35, (17), 3587-3591.
99. Brandts, J. F.; Lin, L. N. *Thermochim. Acta* **2004**, 414, (1), 95-100.
100. Lin, L. N.; Brandts, J. F.; Brandts, J. M.; Plotnikov, V. *Anal. Biochem.* **2002**, 302, (1), 144-160.
101. Kujawa, P.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2001**, 34, (12), 4130-4135.
102. Linder, P.; Zemb, T., *Neutron, x-ray and light scattering: Introduction to an investigate tool for colloidal and polymeric systems*. Elsevier: Amsterdam, 1991.
103. Pedersen, J. S. *Adv. Colloid Interfac.* **1997**, 70, 171-210.
104. Borsali, R.; Lecommandoux, S.; Pecora, R.; Benoit, H. *Macromolecules* **2001**, 34, (12), 4229-4234.
105. Tuzar, Z.; Kratochvil, P., *In surface and colloid science*. Matijevic, E., Ed., Plenum Press: New York, 1993; Vol. 15, p 1-83.
106. Berne, B. J.; Pecora, R., *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics*. Wiley: New York, 2000.
107. Chu, B., *Laser Light-Scattering*. 2nd Ed., Academic Press: New York, 1991.
108. Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, (12), 1099-1116.
109. Langmuir, I.; Schaefer, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, (9), 1762-1763.
110. Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, (6), 1007-1022.
111. Henon, S.; Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, 62, (4), 936-939.
112. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press: New York, 1999.

Chapitre 2: Temperature Response of Self-Assembled Micelles of Telechelic Hydrophobically Modified Poly (2-alkyl-2-oxazoline)s in Water[†]

2.1 Abstract

Hydrophobically end-modified (HM) poly(2-ethyl-2-oxazolines) (PEtOx) and poly(2-isopropyl-2-oxazolines) (PiPrOx) bearing an *n*-octadecyl chain on both termini or on one chain end only were prepared by cationic ring-opening polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline and 2-isopropyl-2-oxazoline, respectively, and subsequent end-group modification. The polymers had a molar mass (M_n) ranging from 7,000 to 13,000 g mol⁻¹, a size distribution $M_w/M_n < 1.20$, and end-group functionality > 0.97 . All polymers, except the semitelechelic sample C₁₈-PiPrOx-OH 13K ($M_n = 13,000$ g mol⁻¹), formed core-shell micelles in cold water with a hydrodynamic radius (R_H), measured by dynamic light scattering, between 7 nm and 12 nm and a core of radius (R_c), determined by analysis of small angle X-ray scattering (SAXS) data, of ~ 1.3 nm. Aqueous solutions of all polymers underwent a heat-induced phase transition detected by an increase in solution turbidity at a temperature (T_{cp} , cloud point) ranging from 32 °C to 62 °C, depending on polymer structure and size. Temperature dependent light scattering (LS) measurements and fluorescence depolarization studies with the probe diphenylhexatriene (DPH) revealed that extensive intermicellar bridging takes place in solutions heated in the vicinity of T_{cp} leading to large assemblies ($R_H \geq 1$ μ m). Further heating caused these assemblies to shrink into objects with $R_H \sim 300$ to 700 nm, depending on the size and structure of the polymer. The formation of H-bonds between water molecules and the main chain amide nitrogen atoms imparts distinct features to the flower/star micelles formed by telechelic/semitelechelic HM-PiPrOx and HM-PEtOx, compared to the micelles formed by other hydrophobically end-modified water soluble polymers, such as poly(ethylene oxide) or poly(*N*-isopropylacrylamide).

[†] Rodolphe Obeid, Elena Maltseva, Andreas F. Thönemann, Fumihiko Tanaka, and Françoise M. Winnik. *Macromolecules*, 42 (6), 2204-2214, 2009

2.2 Keywords

Thermo-responsive polymer, poly(2-alkyl-2-oxazoline), hydrophobically modified, self-assembly, telechelic polymer, flower micelle, cloud point

2.3 Introduction

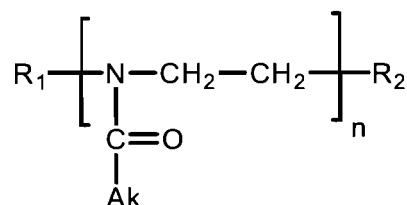
The creation of organized nanostructured materials and fluids remains one of the major challenges in polymer science, even though it has been the focus of intensive research over several decades. The current thrust in this field is geared towards the design of waterborne organized systems, partly for environmental considerations and partly in view of specific needs in biotechnology and medicine. Amphiphilic polymers consisting of a water-soluble block linked to two hydrophobic chains, also known as associative polymers, have proven to be particularly useful in this context. The structure of associative polymers can be tailored at will so that their aqueous solutions exhibit rheological properties enabling applications in coatings, oil production and transportation fluids, water treatment systems, or as thickeners for food and health care products.¹ In most cases, the hydrophilic moiety is poly(ethylene oxide) (PEO) or a block copolymer with a PEO block and a block of a second hydrophilic monomer. The hydrophobic end groups may be alkyl- or aralkyl chains, as in the case of the industrial polymers known as "hydrophobic ethylene oxide-urethane copolymers" (HEUR),² or short water insoluble blocks made-up of poly(ethylene-co-propylene) or polystyrene.^{3, 4} Current research focuses on the design of more complex associative polymers in order to develop stimuli-responsive systems able to respond repeatedly and reversibly to an external trigger, such as a change of solution pH or temperature, or upon irradiation with a beam of light.^{5, 6} Stimuli-responsive "smart" polymers often contain blocks able to change rapidly from being hydrophobic to hydrophilic, or vice-versa, on the basis of acid-base reactions, changes in pH, or irradiation with light of a specific wavelength. They may also take advantage of the changes in the hydration and conformation of a polymer chain in water as the solution is heated or cooled through its lower critical solution temperature (LCST). Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is the most studied thermosensitive water-soluble polymer.⁷ Other thermosensitive aqueous polymers of industrial or academic interest include cellulose

ethers,⁸ certain poly(2-alkyl-2-oxazolines),⁹ poly(methyl vinyl ether),¹⁰ as well as various poly(acrylates), and poly(methacrylates).¹¹

We reported recently the synthesis and properties of a family of thermoresponsive associative polymers consisting of a PNIPAM chain carrying an *n*-octadecyl group at each chain end (C₁₈-PNIPAM-C₁₈).^{12, 13} In aqueous media below their LCST, the C₁₈-PNIPAM-C₁₈ samples self-assemble following the well-established patterns typical of HEUR copolymers: formation of flower micelles in solutions of low concentration and, above a critical concentration, intermicellar bridging leading to clusters of micelles and, eventually, to a cross-linked micellar network. Aqueous C₁₈-PNIPAM-C₁₈ solutions also respond to changes in temperature in a controlled manner: in the dilute regime, they form stable mesoglobules in solutions heated above the LCST,¹⁴ while in the concentrated regime, syneresis takes place. We describe here a new class of thermoresponsive associative polymers in which the water soluble main chain is either poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEtOx) or poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (PiPrOx). Poly(2-alkyl-2-oxazolines), where the alkyl group is methyl, ethyl, or isopropyl, are biocompatible, biodegradable, and possess stealth characteristics in vitro and in vivo comparable to those of poly(ethyleneglycols).¹⁵ They are used increasingly as biomaterials, hydrogels, proteins modifiers, antibacterial agents,¹⁶ and drug carriers.^{17, 18} In water, PEtOx and PiPrOx undergo a phase transition upon heating beyond a specific temperature, the cloud point (T_{cp}), which ranges from $\sim 62 - 100$ °C^{9, 19} and $36 - 80$ °C,²⁰ respectively, depending on polymer size and concentration. The macroscopic phase separation reflects the dehydration of the polymer chains, followed by aggregation of the denuded non-polar chains into large particles. In most situations, the phase transition is reversible: cooling the solution below its cloud point triggers the rehydration of the polymer chains and the solution recovers its limpidity. It has been reported recently that if aqueous solutions of PiPrOx are kept well above their cloud point (e.g. 65 °C) for extended periods of time (24 h), the phase-separated PiPrOx chains crystallize into water-insoluble fibrils.^{21, 22} In contrast, PEtOx is an amorphous polymer²³ and shows no tendency to crystallize from hot water. There have been only a few reports so far on the preparation of telechelic or semitelechelic hydrophobically-modified poly(2-alkyl-2-oxazolines). Volet et al.²⁴ have described the synthesis and solution properties of semitelechelic poly(2-methyl-2-oxazolines) bearing an *n*-dodecyl- or an *n*-octadecyl group

at one chain end. Telechelic poly(2-methyl-2-oxazolines) with a perfluorooctyl group at one end and a hydrocarbon group 6 to 18 carbons long were prepared with a view towards the creation of multidomain micelles containing segregated fluorinated and hydrocarbon hydrophobic compartments.²⁵

We report here the synthesis of a series of α,ω -di-*n*-octadecyl poly(2-isopropyl-2-oxazolines) (C₁₈-PiPrOx-C₁₈) of various molecular weights, together with their semitelechelic homologues, α -*n*-octadecyl- ω -hydroxy-poly(2-isopropyl-2-oxazolines) (C₁₈-PiPrOx-OH) and a pair of telechelic/semitelechelic poly(2-ethyl-2-oxazolines) (C₁₈-PEtOx-C₁₈ and C₁₈-PEtOx-OH) (Figure 2.1).



C₁₈-PAkOx-C₁₈: R₁ = R₂ = C₁₈H₃₇-, Ak = -CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂

C₁₈-PAkOx-OH: R₁ = C₁₈H₃₇-, Ak = -CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, R₂ = OH

Me-PiPrOx-OH: R₁ = -CH₃, Ak = -CH(CH₃)₂, R₂ = OH

Figure 2.1: Structure of the polymers used in this study

We employed dynamic and static light scattering (DLS and SLS) to gain information on the size and aggregation number of the polymeric micelles formed in cold aqueous solutions and to monitor their fate as a function of temperature. Using small angle X-ray scattering (SAXS) measurements, we determined the size of the micellar core and evaluated the micelle aggregation number. Static fluorescence measurements were carried out with poly(2-alkyl-2-oxazoline) aqueous solutions containing small amounts of pyrene (Py) to determine the onset of micellization and the micelle aggregation number. Fluorescence depolarization studies were conducted using diphenylhexatriene to assess the microviscosity of the hydrophobic core of hydrated micelles and of the aggregates formed above the solutions LCST. The results are discussed in the context of the current

understanding of the association of telechelic amphiphilic copolymers, based on previous reports on the solution properties of telechelic hydrophobically-modified poly(ethylene oxides) and poly(*N*-isopropylacrylamides).

2.4 Experimental Section

2.4.1 Materials

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich Chemicals Co. and used as received, unless otherwise stated. 2-Isopropyl-2-oxazoline was prepared from isobutyric acid and 2-aminoethanol following a known procedure²⁶ and purified by two consecutive vacuum distillations over calcium hydride (CaH₂). It was used to prepare derivatized poly(2-isopropyl-2-oxazolines) (see below) and a sample of α -hydroxy- ω -methyl poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (Me-PiPrOx-OH 10K) ($M_n = 10,400 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.06) obtained by cationic ring opening polymerization initiated with methyl *p*-tosylate, following a known procedure.²⁰ Acetonitrile (Accusolv) and chloroform were dried by reflux over CaH₂ under a dry nitrogen atmosphere and subsequently distilled prior to use. Methanolic KOH was prepared by addition of potassium hydroxide (KOH) pellets into methanol. Water was deionized with a Millipore MilliQ system.

2.4.2 Preparation of α -*n*-octadecyl- ω -hydroxy-poly(2-alkyl-2-oxazolines) (C₁₈-PAkOx-OH)

The polymers were prepared by cationic ring opening polymerization of either 2-ethyl-2-oxazoline or 2-*i*-propyl-2-oxazoline initiated with *n*-octadecyl-4-chlorobenzene sulfonate. The procedure, exemplified here in the case of C₁₈-PiPrOx-OH 7K, was followed to prepare all polymers using the monomer/initiator ratios and reaction times listed in Table 2.1. 2-*i*-Propyl-2-oxazoline (5 ml, 49.55 mmol) was added with a syringe to a solution of *n*-octadecyl-4-chlorobenzene sulfonate (220 mg, 0.5 mmol) in acetonitrile (20 ml) kept under dry nitrogen. The polymerization mixture was heated at reflux (80 °C) for 48 h. The mixture was cooled to room temperature and treated with methanolic KOH (0.1 N) to

introduce a hydroxyl group at one chain end. The polymer was isolated by precipitation into diethyl ether. It was dissolved in water and purified by dialysis against distilled water for 3 days using a Spectra/Por CE membrane (MWCO: 6,000 – 8,000 g mol⁻¹) and isolated by freeze-drying; yield: 3.46g; 71 %. ¹H NMR (CDCl₃) ppm, δ: 0.9 (t, CH₃-(CH₂)₁₇-), 1.11 (br s, CO-CH-(CH₃)₂), 1.27 (s, CH₃-(CH₂)₁₇-N-), 2.7-2.9 (br m, CO-CH-(CH₃)₂), 3.48 (br m, -N-CH₂-CH₂-).

2.4.3 Preparation of α,ω-di-*n*-octadecyl-(2-alkyl-2-oxazolines) (C₁₈-PAkOx-C₁₈)

The synthesis is exemplified in the case of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 7K. The same procedure was followed to prepare all polymers, starting with the appropriate semitelechelic HM-polymer. A solution of C₁₈-PiPrOx-OH 7K (2.0 g, 17.7 mmol OH) in dry CHCl₃ (13.5 mL, freshly distilled from CaH₂) was heated to 60 °C for 5 min under nitrogen to ensure complete dissolution of the polymer. *n*-Octadecyl isocyanate (0.088 g, 0.298 mmol) was added to the solution, followed by dibutyltin laurate (10 drops). The reaction mixture was kept at 60 °C under dry nitrogen. After 12 h, *n*-octadecyl isocyanate (0.264 g, 0.894 mmol) was added to the reaction mixture to ensure quantitative end-capping. The reaction mixture was kept at 60 °C for another 24 h. It was cooled to room temperature. The polymer was isolated by precipitation into hexanes. It was redissolved into CHCl₃. The solution was filtered through a 0.45 μm filter. The polymer was precipitated into hexanes and dried in vacuum; (1.8 g, 90%); ¹H NMR (CDCl₃) ppm, δ: 0.9 (t, CH₃-(CH₂)₁₇-), 1.11 (br s, CO-CH-(CH₃)₂), 1.27 (s, CH₃-(CH₂)₁₇-N-), 2.7-2.9 (br m, -CO-CH-(CH₃)₂), 3.48 (br m, -N-CH₂-CH₂-). The efficiency of the conversion (*C*_{eff}) of semitelechelic HM-polymers into telechelic HM-polymers was determined from the relationship:

$$C_{eff} = 2 \times \frac{(n_{CH_2} / n_{CH_3})_{NMR}}{(n'_{CH_2} / n'_{CH_3})_{GPC}} \quad (1)$$

where *n*_{CH₂} and *n'*_{CH₂} are the numbers of methylene protons of the *n*-octadecyl chains obtained from ¹H NMR and GPC data, respectively, and *n*_{CH₃} and *n'*_{CH₃} are the numbers of methyl protons of the isopropyl or ethyl moieties of the repeat unit, obtained from ¹H NMR and GPC data, respectively. All α,ω-di-*n*-octadecyl-(2-ethyl-2-oxazolines) readily

dissolved in water. However, α,ω -di-*n*-octadecyl-(2-isopropyl-2-oxazolines) recovered after precipitation were only soluble in water up to a concentration of $\sim 2.0 \text{ g L}^{-1}$. In order to enhance the solubility in water, polymers were dissolved in dimethylsulfoxide (DMSO) and dialysed against water for 3 days using membranes of MWCO $1,000 \text{ g mol}^{-1}$. The polymers recovered by lyophilisation of the dialysates dissolved readily in water up to a concentration of 20 g L^{-1} .

Table 2.1: Polymerization Conditions and Properties of the Polymers Investigated

Polymer		Reaction time (h) at 80 °C	[AkOx]/[I] ^a	M_n^c	M_w/M_n^c	n^d	Hydrophobe per chain ^e	$T_{cp}^f/°C$
Me-PiPrOx-OH	10K	72	100 ^b	10400	1.06	90		44
C ₁₈ -PEtOx-OH	10K	72	100	9700	1.12	95	0.99	62.4
C ₁₈ -PiPrOx-OH	7K	40	60	6700	1.21	57	0.99	32.5
C ₁₈ -PiPrOx-OH	10K	72	100	9900	1.17	85	0.98	33.2
C ₁₈ -PiPrOx-OH	13K	120	140	12800	1.16	111	0.99	39
C ₁₈ -PEtOx-C ₁₈	10K	48		10100	1.11	95	2.00	57.1
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈	7K	48		7000	1.15	57	1.98	31.6
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈	10K	48		10300	1.15	85	1.99	32.1
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈	13K	48		13100	1.18	111	1.97	34.9

^a I: initiator (*n*-octadecyl-4-chlorobenzene sulfonate), ^b I: methyl *p*-tosylate, ^c M_n and M_w : number- and weight-average molecular weight from GPC analysis, ^d number of monomer units, ^e from ¹H NMR, ^f T_{cp} : cloud point, from turbidity measurements (polymer concentration: 1.0 g L⁻¹)

2.4.4 Instrumentation

All ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker AMX-400 (400 MHz) spectrometer. Variable temperature ^1H NMR spectra were recorded using polymer solutions (2.0 g L^{-1}) in D_2O (D, 99.9%). For each temperature, the solution was equilibrated for 20 min before acquiring the data. Fourier transform infra red (FTIR) spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrometer using dispersions of polymer powders in potassium bromide (KBr) pellets. A total of 256 scans were signal-averaged in the range from 4000 to 400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} . UV-Vis spectra were recorded on an Agilent 8452A photodiode array spectrometer used also for turbidity measurements. Gel permeation chromatography (GPC) was performed on a GPC-MALLS system consisting of an Agilent 1100 isocratic pump, a set of TSK-gel α -M (particle size $13\ \mu$, exclusion limit $1 \times 10^7\text{ g mol}^{-1}$ for polystyrene in DMF) and a TSK-gel α -3000 (particle size $7\ \mu$, exclusion limit $1 \times 10^5\text{ g mol}^{-1}$ for polystyrene in DMF) (Tosoh Biosep) columns, a Dawn EOS multi-angle laser light scattering detector $\lambda = 690\text{ nm}$ (Wyatt Technology Co.) and an Optilab DSP interferometric refractometer $\lambda = 690\text{ nm}$ (Wyatt Technology Co.) under the following conditions: injection volume, $100\ \mu\text{L}$; flow rate, 0.5 mL min^{-1} ; eluent, DMF; temperature, $40\text{ }^\circ\text{C}$, using dn/dc values of the derivatized PEtOx (0.074 mL g^{-1}) and the derivatized PiPrOx (0.084 mL g^{-1}) in DMF (λ ; 690 nm , $40\text{ }^\circ\text{C}$).

2.4.5 Fluorescence measurements

Steady-state fluorescence spectra were recorded on a Varian Cary Eclipse spectrometer equipped with a GRAMS/32 data analysis system. For fluorescence depolarization measurements, the spectrometer was fitted with two Glan-Thompson polarizers in the L-format configuration. Temperature control of the samples was achieved using a water-jacketed cell holder connected to a Cary circulating water bath. The temperature of the sample fluid was measured with a thermocouple immersed in a water-filled cell placed in one of the four cell holders in the sample compartment. All measurements were carried out at $24\text{ }^\circ\text{C}$, unless stated otherwise.

Determination of c_{mic} and N_{agg} . Slit widths were set at 5 and 2.5 nm for the excitation and emission monochromators, respectively. Pyrene fluorescence spectra were recorded from 360 to 600 nm using an excitation wavelength of 334 nm. To determine the onset of micellization (c_{mic}) solutions of polymer concentration ranging from 3.0 to 10^{-4} g L⁻¹ were prepared by dilution of a polymer stock solution (3.0 g L⁻¹) in water containing pyrene (Py $\sim 10^{-6}$ M). The aqueous pyrene solution was prepared as follows: A solution of pyrene in ethanol (10 μ l, 6.5×10^{-3} M) was added to an empty flask. The ethanol was evaporated with a stream of argon to form a thin film on the bottom of the flask, followed by addition of water. Solutions were stirred at room temperature for 48 h prior to measurement. The emission intensities measured at 373 nm (I_1) and 383 nm (I_3), the first and third vibronic peaks in the fluorescence emission spectrum of pyrene, were used to calculate the ratio I_1/I_3 . To determine the aggregation number of the polymer micelles, polymer solutions of various concentrations (2.0 – 6.0 g L⁻¹) were prepared in water containing $\sim 10^{-6}$ M Py. The solutions were stirred at room temperature for 48 h. Aliquots (10 μ L) of an aqueous solution of cetylpyridinium chloride (CPC) (1.5×10^{-4} M) were added to the polymer/Py solution immediately prior to fluorescence measurements. Control DLS measurements confirmed that the addition of CPC to the polymer solution does not affect significantly the size of the micelles. The aggregation number (N_{agg}) was estimated²⁷ using equation 2 where I/I_0 is the ratio of Py fluorescence intensities at 383 nm in the presence and in the absence of the quencher (Q), respectively, $[Q]$ is the quencher concentration, $[C_{18}]$ is the concentration of *n*-octadecyl groups, and $[M]$ is the concentration of micelles. A plot of $\ln \frac{I_0}{I}$ against $[Q]$ gives a straight line, the slope of which corresponds to $[M]^{-1}$.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[Q]}{[M]} \quad \text{with} \quad N_{agg} = \frac{[C_{18}]}{[M]} \quad (2)$$

Anisotropy Measurements. The slit settings were 2.5 nm for both excitation and emission monochromators. The probe was 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene (DPH). The excitation and emission wavelengths were set at 360 and 428 nm, respectively. The fluorescence anisotropy (r) was calculated from the relationship:

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}} \quad (3)$$

where $G = I_{VH}/I_{HH}$ is an instrumental correction factor and I_{VV} , I_{VH} , and I_{HH} refer to the resultant emission intensities at 428 nm polarized in the vertical or horizontal planes (second subindex) upon excitation with either vertically or horizontally polarized light (first subindex). The values reported in the text are averages of five measurements (standard error ± 0.01). Samples for analysis were prepared as follows. A stock solution of DPH (10 μL , 0.5 mM) in tetrahydrofuran was placed in a flask. The solvent was removed under a stream of nitrogen. Water was added in the flask such that the final DPH concentration was 1.0 μM . Polymer/DPH solutions (1.0 g L^{-1}) were prepared by dissolving each polymer in aqueous DPH (1.0 μM). The mixture was stirred vigorously at room temperature overnight. Fluorescence depolarization data were recorded at fixed temperature intervals while polymer/DPH solutions were heated at a constant rate ($\sim 2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) from 17 to 53 $^\circ\text{C}$ within the spectrometer sample holder.

2.4.6 Turbidity measurements

Cloud points were determined by spectrometric detection of the changes in turbidity ($\lambda = 550 \text{ nm}$) of aqueous polymer solutions (1.0 g L^{-1}) heated at a constant rate (1 $^\circ\text{C min}^{-1}$). The cloud point value reported is the temperature corresponding to a decrease of 20 % of the solution transmittance. The estimated error in T_{cp} determined by this procedure is $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.4.7 Light scattering measurements

Static (SLS) and dynamic (DLS) light scattering experiments were performed on a CGS-3 goniometer (ALV GmbH) equipped with a ALV/LSE-5003 multiple- τ digital correlator (ALV GmbH), a He-Ne laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$), and a C25P circulating water bath (Thermo Haake). SLS experiments yield the apparent weight-average molar mass ($M_{w,\text{app}}$) and the z-average root-mean square radius of gyration (R_G) of scattering objects in dilute solution, based on the angular dependence of the excess absolute scattering intensity, known as the excess Rayleigh ratio $R(q,c)$ given by equation 4:

$$\frac{K(c - c_{mic})}{R(q, c)} \cong \frac{I}{M_{w,app} P(\Theta)} + 2A_2(c - c_{mic}) \quad (4)$$

where c is the polymer concentration, c_{mic} is the concentration of micellization onset, q is the scattering vector ($q = (4\pi n/\lambda)\sin(\Theta/2)$), A_2 is the second virial coefficient, n is the refractive index of the solvent, λ is the wavelength of the light in vacuum, and Θ is the scattering angle (30° - 150°). The scattering constant is $K = 4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda^4$, where dn/dc is the refractive index increment and N_A is Avogadro's number. The dn/dc of the derivatized PEOx and the derivatized PiPrOx were 0.172 and 0.213 mL g⁻¹, respectively, for aqueous solutions at 24 °C and a wavelength of 690 nm. In equation 4, it is assumed that the contribution of a single polymer chain to the scattering intensity is negligible, compared to that of the micelles. Data recorded for solutions of concentration c were analyzed according to the Zimm equation, assuming that the macromolecules are in a swollen conformation. In this case, the particle scattering function is $P(\Theta) = 1 - (q^2 R_G^2)/3$, where R_G is the radius of gyration. Since $(q^2 R_G^2)/3 \ll 1$, it may be assumed that $1/[1 - (q^2 R_G^2)/3] \cong 1 + (q^2 R_G^2)/3$. Thus, equation 4 becomes:

$$\frac{K(c - c_{mic})}{R(q, c)} \cong \frac{I}{M_{w,app}} \left(1 + \frac{R_G^2}{3} q^2 \right) + 2A_2(c - c_{mic}) \quad (5)$$

The apparent mass of a polymer ($M_{w,app}$) in a solution of concentration c was obtained by extrapolation of the scattered intensity $R(q, c)/(c - c_{mic})$ to $q = 0$. The apparent radius of gyration of the scattering objects in a solution of concentration c was obtained by a mean-square linear fit of the inverse of the scattered intensity versus q^2 (see eq. 5). See supporting information (Appendix A) for details of the analysis and examples of plots of the inverse of the scattering intensity vs q^2 , Figure SI.2.1. The traditional Zimm plot analysis could not be carried out with these samples as a result of the coexistence, depending on the solution concentration, of micelles and unimers or of micelles and larger aggregates. Similar observations were reported in previous studies of telechelic and semitelechelic poly(ethylene oxides)²⁸⁻³⁰ and telechelic-PNIPAM.¹⁴

In DLS experiments, one measures the normalized time autocorrelation function of the scattered intensity, which can be expressed in terms of the autocorrelation function of the concentration fluctuations. In our experiments, the relaxations had always a diffusive

character with a characteristic time (τ) inversely proportional to q^2 . A cumulant analysis was applied to obtain the diffusion coefficient (D) of the scattering objects in solution. Extrapolation of the first reduced cumulant $(\tau q^2)^{-1}$ to $q = 0$ yields the value of D , which is related to the average hydrodynamic radius R_H of the scattering objects by equation 6:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_H} \quad (6)$$

where η_s the viscosity of the solvent, k_B is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. In some cases, the average relaxation time was determined by the CONTIN analysis based on the inverse Laplace transform of the normalized dynamical correlation function of the polymer concentration fluctuations. This method is more appropriate for solutions characterized by several relaxation mechanisms. It was found that the relaxation times obtained using this method coincides, within experimental uncertainties, with those calculated by the cumulant analysis.

Solutions for DLS and SLS analysis were prepared by two different methods: (i) a polymer stock solution (20.0 g L^{-1}) in water was obtained by direct dissolution of the polymer and gentle stirring at room temperature for at least 12 h. The stock solution was used to prepare solutions ranging in concentration from 0.5 to 20.0 g L^{-1} ; (ii) the polymer was first dissolved in ethyl alcohol. Deionised water was added dropwise to a solution of the polymer in ethanol. The ethanol was eliminated by dialysis against water during 3 days using Spectra-Por membranes ($\text{MWCO } 6,000 - 8,000 \text{ g mol}^{-1}$). Identical LS data were obtained for solutions of a given polymer, independently of the preparation method. Solutions were kept at room temperature for at least 12 h prior to analysis. They were filtered through a $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ Millex Millipore PVDF filter directly into the sample cell. In some experiments with solutions of telechelic HM-PiPrOx, samples were subjected to ultrasonication for 15 min using a W450 digital sonifier (Branson). Sonicated solutions were stored for 24 h at room temperature. For temperature-dependent measurements, polymer solutions (1.0 g L^{-1}) were placed in the system sample holder and equilibrated at a set temperature for 30 min prior to measurement. Three measurements of 1 min each were carried out and averaged, then the sample was brought to a higher temperature and

subjected to the same treatment. A complete experiment (from 20 °C to 55 °C) took approximately 9 h.

To determine the size of particles of $R_H > \sim 1 \mu\text{m}$, for which multiple scattering effects are significant, we used a Zetasizer Nano ZS light scattering apparatus (Malvern Instruments) with a He-Ne laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$). The Nano ZS instrument incorporates non-invasive backscatter (NIBS) optics with a detection angle of 173° . In this configuration, which allows one to change measurement position within the cell, the illuminating beam and the detected light do not need to travel through the entire sample, reducing the extent of multiple scattering. The size of particles was determined by cumulant analysis using the software supplied by the manufacturer.

2.4.8 Small angle X-ray scattering (SAXS) measurements

SAXS measurements were performed on a SAXSess instrument (Anton Paar, Austria) attached to a laboratory X-ray generator (PW3830, PANalytical) equipped with a fine focus glass PW1316/92 X-ray tube and operated at 40 kV and 50 mA. The monochromatic primary beam (Cu, Ka $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) was attenuated by a Ni semi-transparent beam stop that enables normalization of the scattered intensity to the primary intensity (intensity at $q = 0$). The scattered intensities were recorded with a cooled ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) CCD camera (PI-SCX, Princeton Instruments, USA) in the line collimation geometry and integrated into the one-dimensional scattering function $I(q)$ using the SAXSQuant 1D software (Anton-Paar, Austria). Solutions for analysis were prepared as follows: the polymer was first dissolved in ethyl alcohol. Deionised water was added dropwise to a solution of the polymer in ethanol. The ethanol was eliminated by dialysis against water during 3 days using Spectra-Por membranes ($\text{MWCO } 6,000 - 8,000 \text{ g mol}^{-1}$). Solutions for analysis were poured at room temperature in vacuum-tight thin quartz capillaries and placed in a TCS 120 temperature controlled sample holder. Background contributions from capillary and solvent scattering were subtracted from the sample scattering. The scattering vector q , defined as $q = 4\pi/\lambda \sin \theta$ where θ is the scattering angle and λ the wavelength of the radiation, varied in the 0.2 to 3.0 nm^{-1} range. In all our calculations for core/shell

micelles we have used the program Scatter Version 2.0 created by Stefan Förster (University of Hamburg) which is based on general expressions and scattering functions derived in his previous work.³¹

2.5 Results and discussion

2.5.1 Polymer synthesis and characterization

The hydrophobically-modified telechelic poly(2-alkyl-2-oxazolines) (C_{18} -PEtOx- C_{18} and C_{18} -PiPrOx- C_{18}) were prepared in two steps by a sequence, depicted in Figure 2.2, which generates pairs of telechelic and semitelechelic HM-polymers of identical molecular weight, but different end-groups. The semitelechelic HM-PAkOx samples were obtained by cationic ring opening polymerization of the corresponding 2-alkyl-2-oxazoline initiated with *n*-octadecyl-4-chorobenzene sulfonate and quenched with methanolic KOH, a procedure that introduces an *n*-octadecyl group at the α end and a hydroxyl group at the ω chain end. The molecular weight of the polymers was adjusted by varying the reaction time and the initiator/monomer molar ratio (Table 2.1). The purified hydroxyl terminated polymers were reacted with *n*-octadecylisocyanate under conditions developed for the synthesis of amphiphilic telechelic poly(ethylene oxides),^{2, 32, 33} yielding the desired α,ω -di-*n*-octadecyl-poly(2-alkyl-2-oxazolines).

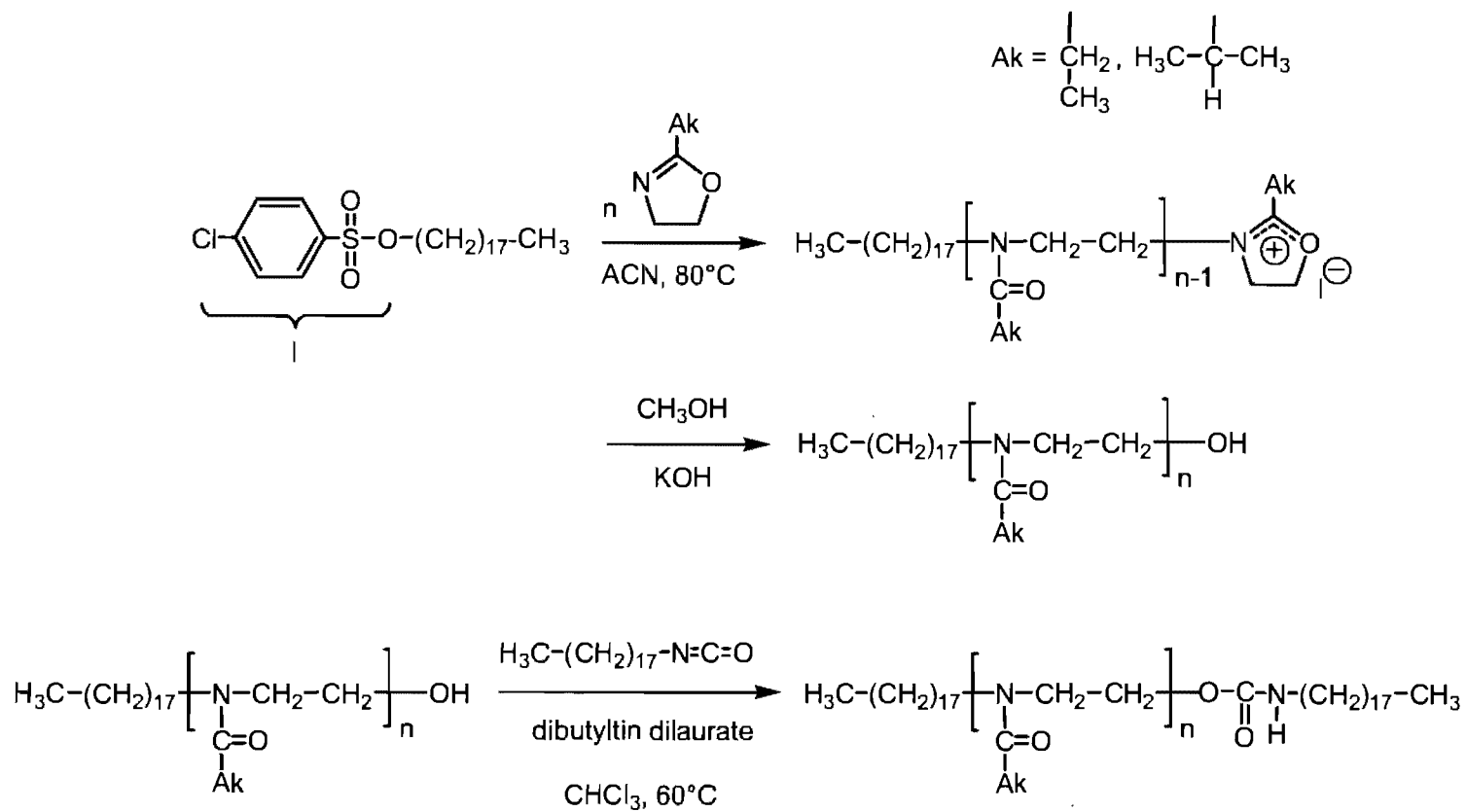


Figure 2.2: Reaction schemes for the cationic ring opening polymerization of 2-alkyl-2-oxazolines initiated by *n*-octadecyl-4-chlorobenzene sulfonate (C₁₈-PAkOx-OH) and the preparation of PAkOx derivatives (C₁₈-PAkOx-C₁₈)

The efficiency of the conversion of semitelechelic HM-polymers into telechelic HM-polymers was determined from ^1H NMR spectra recorded for polymer solutions in CDCl_3 , using the signal at $\delta = 1.27$ ppm, attributed to the resonance of the methylene protons of the *n*-octadecyl chains together with the broad singlet at $\delta = 1.11$ ppm (PiPrOx) or $\delta = 1.14$ ppm (PEtOx) ascribed to the resonances of the methyl protons of the isopropyl or ethyl moieties of the repeat units (Figure 2.3).

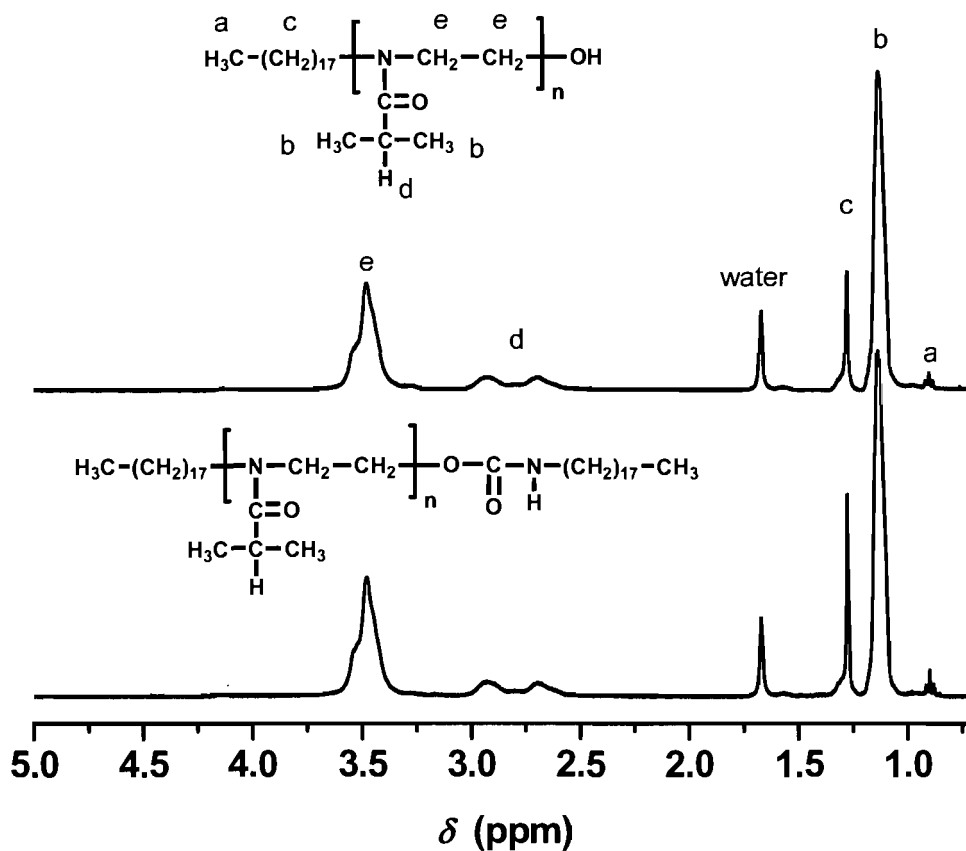


Figure 2.3: ^1H NMR spectra of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-OH}$ 7K (top) and $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-C}_{18}$ 7K (bottom); solvent: CDCl_3

The polymer functionality exceeded 97 % in all cases (Table 2.1). Further proof of the successful end-capping of the semitelechelic HM-polymers was extracted from the FTIR spectra of the polymers. The FTIR spectrum of the telechelic HM-polymers presents a weak band at $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$, a wavenumber characteristic of the urethane carbonyl group.³⁴ This band is not observed in the spectrum of the semitelechelic samples, as exemplified in Figure 2.4 in the case of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-OH}$ 7K and $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-C}_{18}$ 7K. The spectra of both polymers exhibit a strong amide I band ($\sim 1656\text{ cm}^{-1}$) characteristic of the tertiary amide group of the repeat unit, bands around 2977 cm^{-1} and 1421 cm^{-1} , characteristic of the stretching and deformation vibration modes of the main chain methylene groups, a CH_2 scissor band at 1470 cm^{-1} and the asymmetric and symmetric CH_3 deformation modes at 1458 cm^{-1} and 1375 cm^{-1} , respectively.

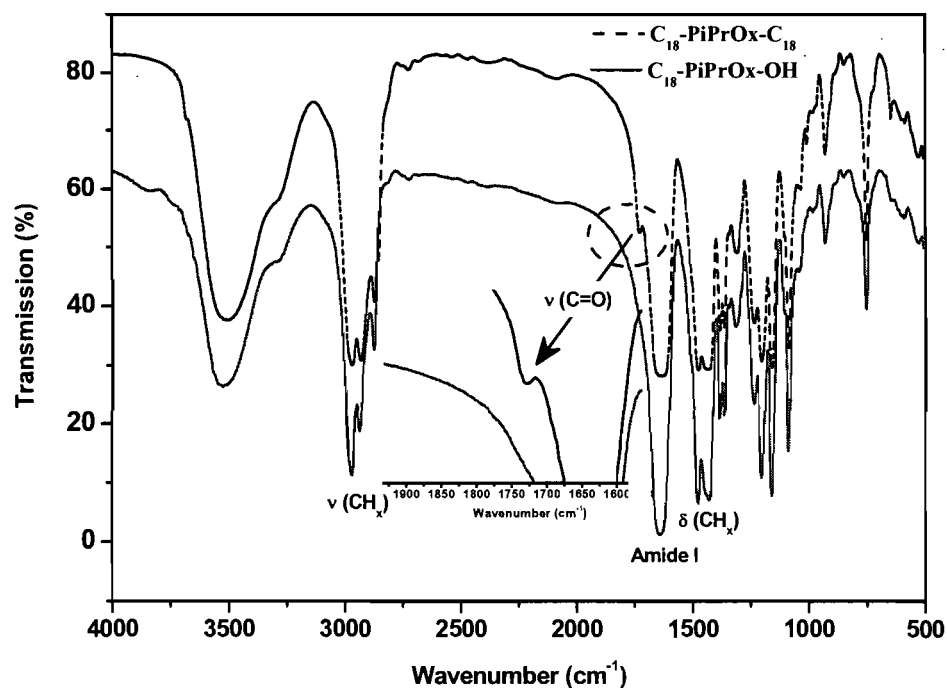


Figure 2.4: FTIR spectra of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-OH}$ 7K and $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-C}_{18}$ 7K

2.5.2 Self-assembly of the modified poly(2-alkyl-2-oxazolines) (PAkOx) in water at room temperature

On the basis of previous studies of hydrophobically-modified poly(ethylene oxides),³⁵⁻³⁷ poly(N-isopropylacrylamides)^{12-14, 38} and poly(2-methyl-2-oxazoline),^{24, 25} bearing one or two hydrophobic end groups, we anticipated that the semitelechelic C₁₈-PAkOx-OH and telechelic C₁₈-PAkOx-C₁₈ samples assemble in water in the form of "star micelles" and "flower micelles", respectively. The experiments described below were aimed at confirming the formation of micellar assemblies in aqueous C₁₈-PAkOx-OH and C₁₈-PAkOx-C₁₈ solutions and at characterizing them in terms of size, shape, and aggregation number, and (critical) association concentration. Key parameters extracted from this analysis are listed in Table 2.2. They include the hydrodynamic radius (R_H), the apparent radius of gyration (R_G , for $c = 1.0 \text{ g L}^{-1}$), the apparent molecular weight ($M_{w,app}$, $c = 1.0 \text{ g L}^{-1}$), the aggregation number (N_{agg} : number of polymer chains per micelle) and the average polymer density (Φ) of the micelles, defined by equation 7 where N_A is Avogadro's number.

$$\Phi = \left(\frac{M_{w,app}}{N_A} \right) \left(\frac{4}{3} \pi R_H^3 \right)^{-1} \quad (7)$$

Table 2.2: Fluorescence and Light Scattering Data for Solutions of Various HM-PAkOx Samples in Dilute Aqueous Solutions

polymer	T = 24 °C		N_{agg}		$M_{\text{w,app}} (10^4)$	Φ (g/ml)	R_G/nm	R_G/R_H	R_H/nm	
	$c_{\text{mic}}^a / \text{g L}^{-1}$	Fluo ^b	SLS	24 °C					50 °C	
C ₁₈ -PEtOx-OH 10K	0.040	21 ± 1	22 ± 2	22 ± 0.2	0.073	13.3 ± 0.3	1.26	10.6 ± 0.3	580 ± 7 ^d	
C ₁₈ -PiPrOx-OH 7K	0.012	7 ± 2	8 ± 1	6 ± 0.7	0.060	8.8 ± 0.5	1.22	7.2 ± 0.5	250 ± 7	
C ₁₈ -PiPrOx-OH 10K	0.016	6 ± 1	6 ± 2	6 ± 1.1	0.042	10.4 ± 0.8	1.27	8.2 ± 0.8	260 ± 6	
C ₁₈ -PiPrOx-OH 13K	0.300			1.7 ± 0.1		3.7 ± 0.3	1.28	2.9 ± 0.3	880 ± 20 ^e	
C ₁₈ -PEtOx-C ₁₈ 10K	0.020	13 ± 2	16 ± 1	16 ± 0.1	0.076	11.2 ± 0.5	1.19	9.40 ± 0.5	1000 ± 50 ^{d,e}	
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 7K	0.006	14 ± 2	13 ± 1	10 ± 0.8	0.086	9.1 ± 0.4	1.20	7.6 ± 0.4	370 ± 8	
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 10K	0.009	9 ± 1	— ^c					10.5 ± 0.3	630 ± 11	
								126 ± 0.7		
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 13K	0.011	6 ± 1	— ^c					7.9 ± 0.5	715 ± 50	
								102 ± 0.4		

^a From fluorescence probe measurements, ^b From fluorescence quenching experiments, ^c Bimodal size distribution, ^d Values measured at 70 °C, ^e Values measured using a Zetasizer Nano ZS light scattering instrument.

The R_H value of the semitelechelic HM-polymer of highest molecular weight, C₁₈-PiPrOx-OH 13K, in water (1.0 to 10.0 g L⁻¹) was ~ 2.9 nm, a value expected for isolated chains or clusters of 2 - 3 chains. Thus, for this polymer the hydrophilic/lipophilic balance is such that micellization does not take place at room temperature throughout the concentration domain probed. The molecular weight of C₁₈-PiPrOx-OH 13K in water ($M_{w,app} \sim 17,000$ g mol⁻¹) derived from SLS measurements confirms this conclusion.

The other semitelechelic HM-polymers formed larger assemblies with R_H ranging from 7 to 9 nm, depending on the length and structure of the polymer chain, and unimodal size distributions with a polydispersity index (PDI) of $\sim 0.15 \pm 0.02$. DLS measurements were performed at different scattering angles (40° - 150°). No angular dependence was found for telechelic/semitelechelic samples, the R_H being almost identical at every angle. This suggests that the scattering particles are isotropic objects,³⁹ such as spheres, as confirmed by the angular dependence of SAXS data presented below. R_H values decreased slightly with increasing solution concentration, the largest shift, from $R_H = 7.2$ nm (1.0 g L⁻¹) to $R_H = 5.2$ nm (20.0 g L⁻¹) being registered in the case of C₁₈-PiPrOx-OH 7K. The R_G/R_H ratio was ~ 1.26 for C₁₈-PiPrOx-OH 7K and 10K, which is within the range expected for star polymers and branched clusters (1.22 to 1.53).^{40, 41} The aggregation number of C₁₈-PEtOx-OH micelles in a solution of concentration 1.0 g L⁻¹, estimated from the apparent molar mass of the polymeric micelles obtained from SLS data and the molecular weight of the polymer, was of the same order of magnitude as the N_{agg} values reported for semitelechelic-PEO or -PNIPAM (~ 16 to 30, depending on the molecular weight of the polymer and the solution concentration).⁴² In contrast, micelles of the C₁₈-PiPrOx-OH samples were significantly smaller ($N_{agg} \sim 7$). To confirm this finding, we carried out a series of fluorescence quenching experiments. The method, designed originally by Turro and Yekta⁴³ to determine the aggregation number of surfactant micelles, can be applied also to micelles of amphiphilic polymers, as a qualitative measure of trends in aggregation numbers.^{24, 36} The quencher was cetylpyridinium chloride (CPC), pyrene was the fluorescence probe, and the polymer. The N_{agg} values of the polymeric micelles, over a concentration range of 2.0 to 6.0 g L⁻¹, derived from fluorescence quenching were of the same order of magnitude as the values obtained by SLS (Table 2.2).

We turn our attention next to aqueous solutions of the telechelic HM-polymers. Micelles formed by C_{18} -PEtOx- C_{18} in water are smaller and more compact than the micelles formed by the corresponding semitelechelic HM-polymer (Table 2.2). These data are consistent with a flower-like micellar morphology, with no sign of intermicellar bridging in solutions within the 1.0 to 10.0 g L⁻¹ concentration range tested here. The C_{18} -PiPrOx- C_{18} samples dissolved readily in water, but DLS analysis of the solutions revealed the co-existence of two populations of particles: small objects of $R_H \sim 8$ to 10 nm, and larger objects of $R_H \sim 100$ to 130 nm. The fraction of large objects was predominant in solutions of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 10K and C_{18} -PiPrOx- C_{18} 13K. Sonication of telechelic HM-PiPrOx 10K solutions affected their composition, enhancing the fraction of small objects, as depicted in Figure 2.5, where we present the size distributions recorded for solutions of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 10K before and after a 15 min sonication. Prolonged sonication did not bring about further changes in size distribution. For solutions of the shortest telechelic HM-PiPrOx sample, however, sonication (15 min) led to a unimodal distribution of particles with $R_H \sim 7.6$ nm and $R_G/R_H = 1.20$, a value similar to the ratio recorded in the case of C_{18} -PEtOx- C_{18} . The larger objects observed in solutions of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 10K and C_{18} -PiPrOx- C_{18} 13K may be clusters of several flower micelles linked to each other via bridging chains.

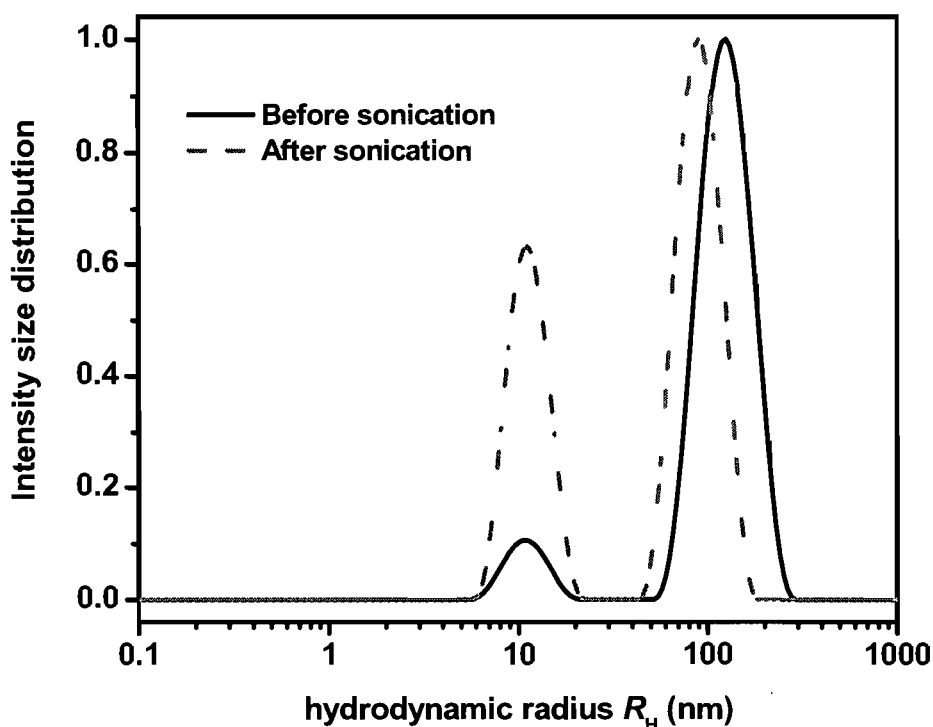


Figure 2.5: Effect of sonication (15 min) on the particles size distributions in an aqueous solution of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 10K. (Polymer concentration: 1.0 g L^{-1} , temperature $24 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Theta = 90^\circ$)

We determined the critical association concentrations of the polymers in water by fluorescence spectroscopy using pyrene (Py) as probe. In aqueous micellar solutions, Py, which is poorly soluble in water, is preferentially solubilized within hydrophobic microdomains. The ratio, I_1/I_3 , of the intensities of the first to third bands of the pyrene emission takes a value (~ 1.8) for Py in water and decreases to $\cong 1.0 - 1.1$, when Py is solubilized in non polar media, such as alkanes or within the hydrophobic core of surfactant micelles.⁴⁴ Thus, the amphiphile concentration for which a decrease in I_1/I_3 value occurs gives an estimate of the amphiphile critical micellar concentration. Plots of the changes in the ratio I_1/I_3 as a function of polymer concentration are presented in Figure 2.6 for solutions C_{18} -PiPrOx-OH (Figure 2.6, top) and C_{18} -PiPrOx- C_{18} (Figure 2.6, bottom). The

ratio remained constant (1.8) with increasing polymer concentration up to a point beyond which it decreased gradually towards a plateau value of ~ 1.0 in the most concentrated solutions tested (3.0 g L^{-1}). The decrease took place over a very large concentration range, a feature characteristic of telechelic HM-polymers which, unlike low molecular weight surfactants, do not assemble cooperatively.^{35, 45} We used the polymer concentrations corresponding to the onset of the drop of I_1/I_3 , indicated by arrows in Figure 2.6, as an estimate of the lowest polymer concentration, c_{mic} , for which hydrophobic domains able to host Py molecules form in solution via assembly of the end groups (Table 2.2). For the three PiPrOx pairs, the c_{mic} of the telechelic HM-polymer was lower than that of the semitelechelic sample of identical molar mass. It increased with increasing polymer molecular weight for the semitelechelic samples.

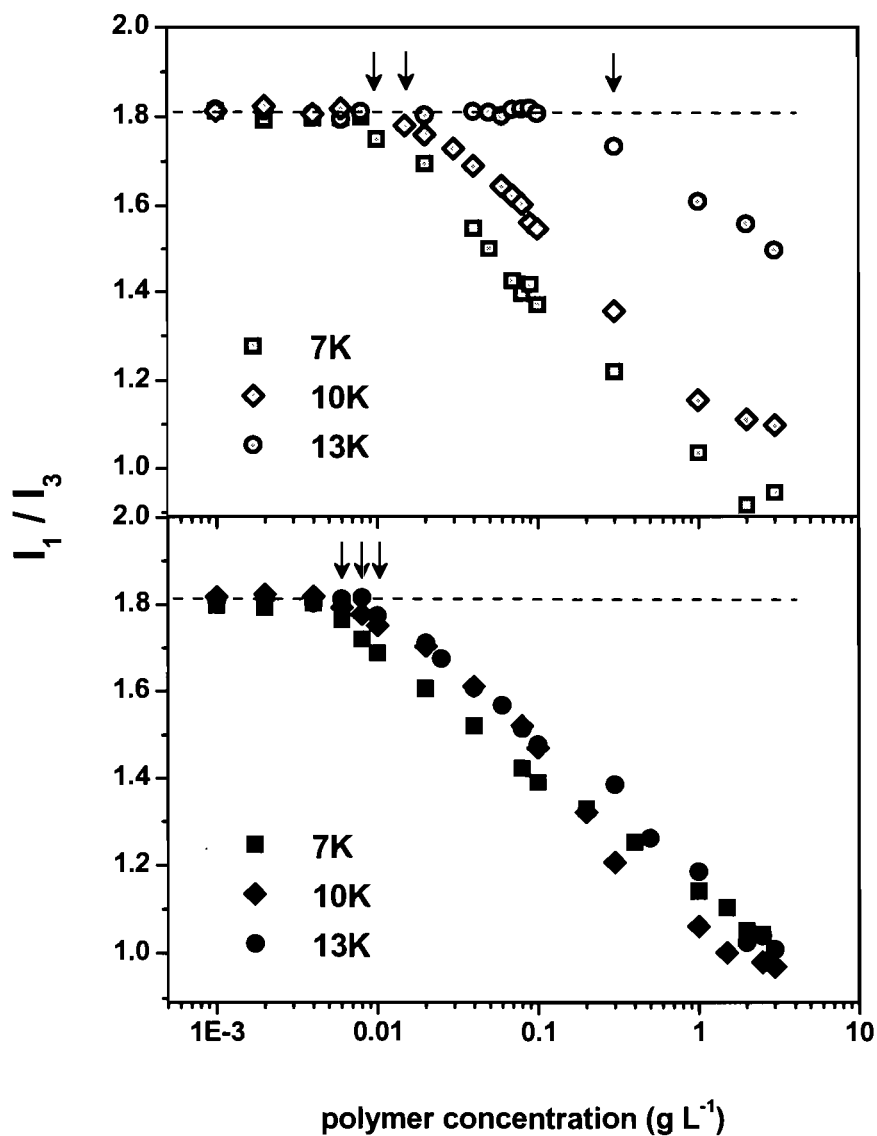


Figure 2.6: Changes in the ratio I_1/I_3 of the intensity of the first and third vibronic bands of pyrene (10^{-6} M) as a function of polymer concentration for solutions of C_{18} -PiPrOx-OH (open symbols) and C_{18} -PiPrOx-C₁₈ (closed symbols) samples at 24 °C. The arrows indicate the concentration corresponding to the c_{mic} of each polymer (see text)

A similar trend was reported previously in a study of α -*n*-octadecyl- ω -hydroxy-poly(2-methyl-2-oxazolines), with c_{mic} values ranging from 0.007 g L⁻¹ ($M_n \sim 3,200$ g mol⁻¹) to 0.05 g L⁻¹ ($M_n \sim 8,500$ g mol⁻¹).²⁴ For polymers of similar molecular weights, $M_n \sim 7,000$ g mol⁻¹ and 8,500 g mol⁻¹, respectively, the c_{mic} of C₁₈-PiPrOx-OH is ~ 5 times lower than that of C₁₈-PMeOx-OH, indicating the enhanced hydrophobicity of the PiPrOx chain compared to PMeOx. For pyrene solutions of C₁₈-PiPrOx-OH 13K, the I_1/I_3 value did not decrease below 1.5 even at the highest polymer concentration probed, implying that the probe environment remains hydrophilic in these solutions. This observation confirms the reluctance of C₁₈-PiPrOx-OH 13K to micellize in water, as noted above on the basis of LS data.

A series of SAXS measurements were performed to get information on the relative sizes of the core and the shell of the micelles. Scattering curves for solutions of telechelic /semitelechelic HM-PEtOx 10K and HM-PiPrOx 10K are presented in Figure 2.7 (top and bottom, respectively). The shapes of the curves recorded for solutions of concentration 2.0 g L⁻¹ and 20.0 g L⁻¹ are similar, allowing us to assume that models based on non-interacting spheres are valid for interpretation of data gathered with solutions of 20.0 g L⁻¹ polymer. Qualitatively, one notes that in the high q region, the curves recorded for C₁₈-PAkOx-C₁₈ are more structured than those obtained for the corresponding semitelechelic HM-polymer, indicating that the electron density transition between micelles and water is sharper in solutions of the telechelic samples, compared to their semitelechelic counterparts. The experimental scattering curves were fitted according to three models: (i) polydisperse spheres, (ii) polydisperse spheres of core-shell structure with constant shell density, and (iii) polydisperse spheres of core-shell structure with a shell density profile proportional to $r^{-\alpha}$, where r is the distance from the core to the outer layer of the micelle and α is a scaling parameter which depends on the quality of the solvent. Best fits to the experimental curves were obtained by using the third model (see Figure 2.7). The core radius (R_{core}), the overall radius of the micelles ($R_{micelle}$), the ratio, ρ , of the shell to the core electron densities, and the radius of gyration (R_G^{SAXS}) are listed in Table 2.3. The radius of the micellar core ranged from 1.2 to 1.4 nm, which is on the order of magnitude of the length of an *n*-octadecyl chain in the all-trans configuration [~ 2.3 nm : 17×0.1265 nm (methylene groups) + 0.15 nm (terminal methyl group)]. The number of alkyl chains per core was

calculated by dividing the volume of the core ($\frac{4}{3} \pi R_c^3$) by the volume of an octadecyl chain (0.311 nm^3). This results in a number of about 23 ($R_c = 1.2 \text{ nm}$) to 37 ($R_c = 1.4 \text{ nm}$) octadecyl chains, or 11 to 18 polymer chains per micelle. By comparing the characteristics of the micelles formed by PiPrOx and PEtOx chains ($M_n 10,000 \text{ g mol}^{-1}$), one notes that the core is smaller in the case of the PEtOx samples while the overall size of the micelle is larger. These features, together with the higher electron density contrast between the shell and the core in the case of the PEtOx micelles, may indicate that the corona of PEtOx micelles is more hydrated than the PiPrOx micellar corona. Within the series of telechelic HM-PiPrOx, the core size increases slightly with increasing polymer molecular weight. In all cases, we observe higher SAXS intensities at low q -values for micelles of the telechelic HM-polymers, compared to the semitelechelic HM-polymers micelles. Taking into account that the radii of the micelles are similar, it must be concluded that the density difference between shell and water is considerably higher for the micelles of the telechelic HM-polymers than for the semitelechelic.

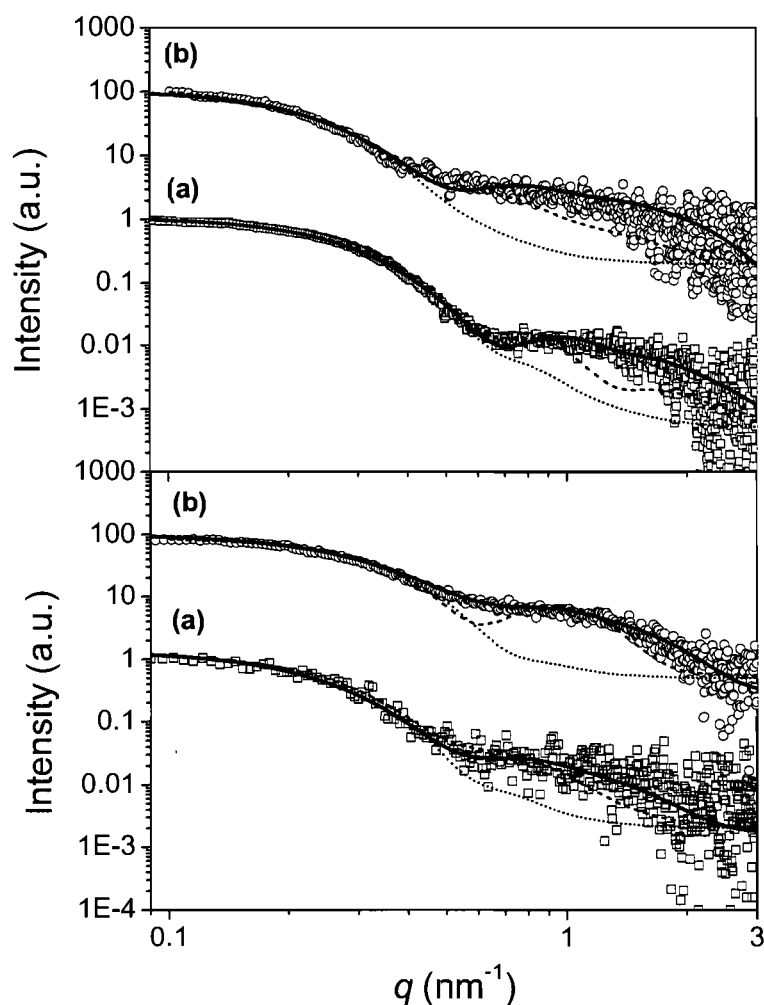


Figure 2.7: Experimental SAXS intensities for micellar solutions of telechelic (squares **(a)**) and semitelechelic (circles **(b)**) HM-PEtOx 10K (top) and HM-PiPrOx 10K (bottom). Lines are for comparison of fit curves from models of increasing complexity: (i) polydisperse spheres (dotted lines), (ii) polydisperse spheres of core-shell structure with constant shell density (dashed lines) and (iii) polydisperse sphere of core-shell structure with a shell density profile proportional to $r^{-\alpha}$ (solid lines). Polymer concentration: 20.0 g L⁻¹, temperature 24 °C; Note that curves (b) have been multiplied by a factor of 100 for clarity of presentation.

Table 2.3: Characteristics of the Micelles of Various HM-PAkOx Samples in Aqueous Solutions (20 °C)

Polymer	$c / \text{g L}^{-1}$	$R_{\text{core}}/\text{nm}$	$R_{\text{micelle}}/\text{nm}$	ρ	σ	α	$R_G^{\text{SAXS}}/\text{nm}^a$
C ₁₈ -PEtOx-OH 10K	20	1.2	11.7	0.002	0.15	1.33	7.5
C ₁₈ -PiPrOx-OH 7K	10	1.3	9.5	0.0027	0.09	1	7.8
C ₁₈ -PiPrOx-OH 10K	20	1.4	11.2	0.0015	0.13	1.33	9.3
C ₁₈ -PiPrOx-OH 13K	30						4.2 ^b
C ₁₈ -PEtOx-C ₁₈ 10K	20	1.2	9.2	0.006	0.15	1	9.7
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 7K	10	1.3	8.9	0.0029	0.08	1.1	7.3
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 10K	20	1.4	11.1	0.0036	0.16	1.1	9.1
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 13K	20	1.4	8.6	0.006	0.2	1.2	7.1

Represented fit parameters are: R_{core} : radius of the core, R_{micelle} : overall radius of the core/shell spheres, ρ : ratio of shell/core electron densities, σ : relative standard deviation of particle radius, α : scaling parameter. ^a Calculated according to Föster and Burger (ref 31), ^b Radius of gyration for a Gaussian coil from Debye fit. Polymer concentration: 10 - 30 g L⁻¹.

This strongly argues in favor of the presence of flower micelles. Furthermore, the scattering intensity bends slightly downward in the low q -region for micelles of C₁₈-PEtOx-OH 10K and C₁₈-PiPrOx-OH 10K. This hints towards repulsive interactions between the micelles of the semitelechelic HM-polymers. Hence the coronae of the semitelechelic HM-polymer micelles penetrate mutually, while the telechelic HM-polymer micelles, in comparison, act more like hard spheres.

Comparing data extracted from SAXS and LS measurements, we note that the R_G values of the micelles obtained by LS are larger than those obtained by SAXS. Several factors may lead to this discrepancy. There are intrinsic differences between the two techniques: the R_G value derived from SAXS measurements is based on the differences in electron density between the micelles and their environment, while LS derived values reflect differences in refractive index between micelles and their surroundings. Also, the measurable wavenumber by LS is smaller than by SAXS. Thus, if the LS data contain a contribution from large micellar aggregates, which are not detected by SAXS, size estimated via LS become larger than single micelles. Moreover, LS measurements were carried out with solutions of concentration 1.0 g L⁻¹, while SAXS data were acquired with more concentrated solutions (2.0 to 30 g L⁻¹) for which inter-micellar interactions may influence the size of individual micelles.

2.5.3 Temperature-dependence of the self-assembly of modified poly(2-alkyl-2-oxazolines) in water

Turbidity measurements confirmed that aqueous solutions of all semitelechelic and telechelic HM-PAkOx described here undergo a heat-induced phase transition. The cloud points of the various polymers (solution concentration: 1.0 g L⁻¹) are listed in Table 2.1. A detailed thermodynamic analysis of the solution phase transition will be reported elsewhere.⁴⁶ In the following sections, we focus on the heat-induced changes in polymer self-assembly detected by ¹H NMR spectroscopy, LS, and fluorescence depolarization measurements. Figure 2.8 presents ¹H NMR spectra of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K in D₂O at various temperatures. At 25 °C, the PAkOx chains are fully hydrated and flexible, giving

rise to well resolved and sharp resonances. Signals due to resonances of the *n*-octadecyl methylene protons ($\delta = 1.24$ ppm, figure 2.8, left) are weak and poorly resolved as a consequence of the confinement of the alkyl chains in the core of the micelles. As the C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K solution was heated beyond its cloud point (~ 35 °C in D₂O), the intensity of the PiPrOx protons resonances, such as the signal at $\delta = 1.06$ ppm due to the isopropyl methyl groups, decreased gradually. The signals almost disappeared in spectra of solutions of $T > 45$ °C, indicating a decrease in the mobility of the dehydrated PiPrOx chain. Similar phenomena have been described in great detail for aqueous solutions of PNIPAM.⁴⁷

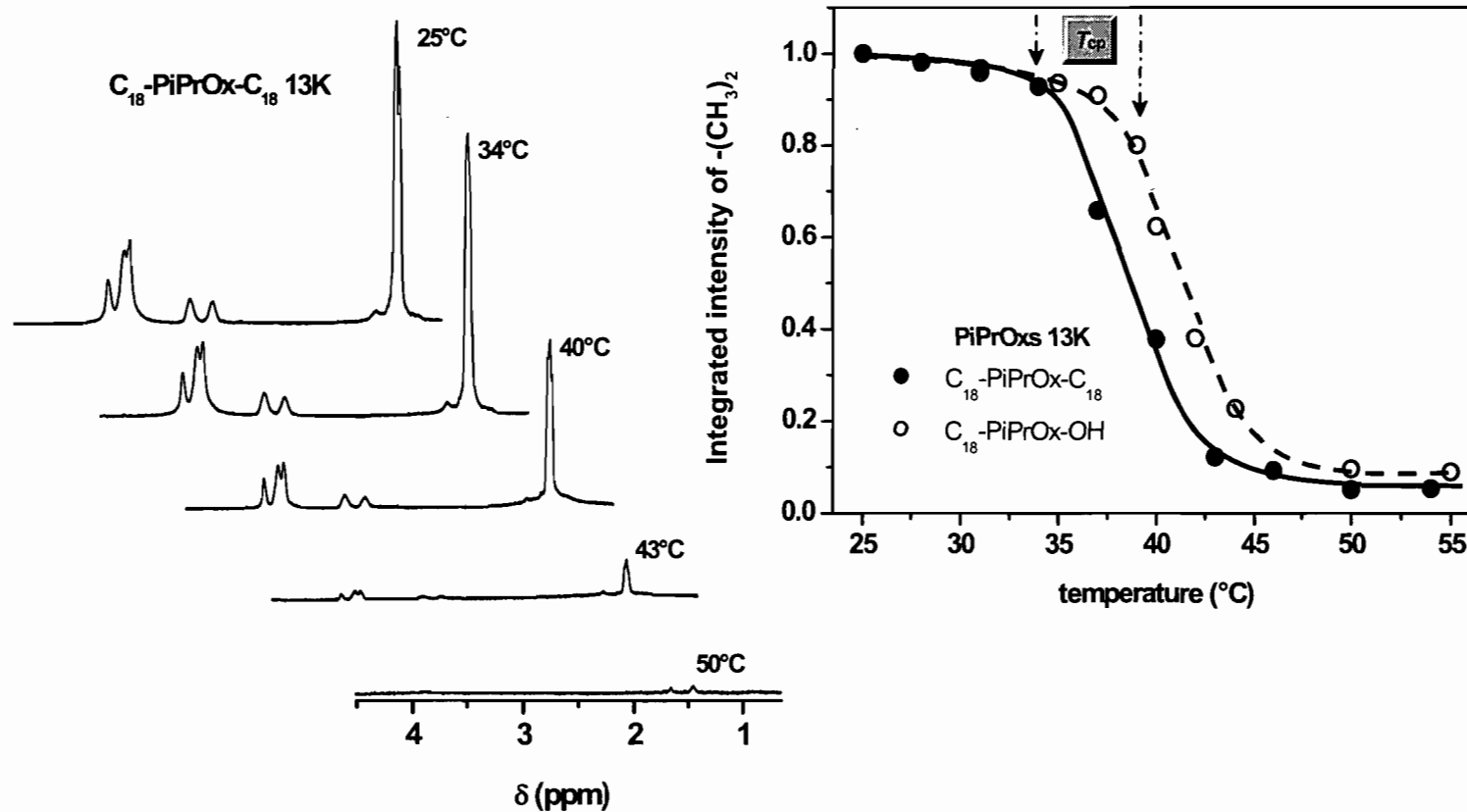


Figure 2.8: (left) Temperature dependent ¹H NMR spectra of a solution of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K in D₂O; (right) changes as a function of temperature of the signal at 1.06 ppm assigned to the side chain methyl protons of telechelic and semitelechelic HM-PiPrOx 13K. The data are normalized to the intensity recorded at 25 °C. Polymer concentration: 2.0 g L⁻¹

Note, however, (Figure 2.8, right) that the decline in signal intensity is initiated only when the solution reaches a temperature *higher than* T_{cp} (e.g. $T = T_{cp} + 2$ °C). For typical heat-sensitive polymer solutions, such as PNIPAM in D₂O, the main chain protons signals decrease in intensity for temperature slightly *below* T_{cp} and vanish as the solution temperature barely exceeds T_{cp} .⁴⁷ Our results imply that the polymer chains still possess significant mobility in aqueous solutions beyond their cloud point.

Temperature-dependent light scattering measurements were carried out following a procedure (see experimental section) designed to achieve equilibrium conditions before each measurement and to avoid PiPrOx crystallization known to occur upon prolonged heating.²² For all solutions, the size of the micelles remained constant upon heating from 25 °C to $\sim T_{cp}$. For $T > T_{cp}$, association of the micelles took place, as illustrated in Figure 2.9. Focussing first on solutions of the semitelechelic HM-polymers C₁₈-PiPrOx-OH 10K (top) and C₁₈-PiPrOx-OH 7K (top), we note that the size of the aggregates increases sharply, reaching an R_H value of ~ 400 nm and 700 nm, respectively, for $T = T_{cp} + 4$ °C. This increase in size is concomitant with a sharpening of the particle size distribution (PDI $\sim 0.02 \pm 0.01$). Further increase in temperature induces a decrease in R_H , which reaches a plateau value of ~ 260 nm (PDI $\sim 0.04 \pm 0.01$) once the solution temperature exceeds 45 °C. When solutions of telechelic HM-PiPrOx were heated beyond their cloud points extensive intermicellar association occurred leading to micron-sized aggregates. Their size was estimated from measurements carried out using a Nano ZS (Malvern) instrument designed to minimize the interference from multiple scattering (see experimental section). The R_H of the aggregates formed in a solution (1.0 g L⁻¹) of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K heated at 35 °C was 1.3 μ m (see Figure SI.2.3, supporting information). Further heating of the solutions triggered a shrinking of the aggregates, which ranged in R_H values from ~ 370 nm for the shortest polymer to ~ 715 nm for the longest polymer (Figure 2.9, bottom). For these samples DLS measurements were performed at different scattering angles (40° - 150°). Plots of $\ln[G_1(t)]$ vs q^2t appear to be straight lines with a small upward deviation from the straight line for 150° (see Figure SI.2.2.1-2). This deviation is an indication of a significant polydispersity of the aggregate size. One can envisage two mechanisms whereby the associates drop in size after having reached a maximum value for T_{cp} : (i) particles split into smaller objects due to solution fluctuations occurring as the chains dehydrate; or (ii) each particle shrinks as a result of dehydration, much like thermosensitive gels for which

the hydrophobic cores act as crosslinking agents. When solutions of the semitelechelic HM-polymer C₁₈-PiPrOx-OH 13K, which does not micellize in cold water, were brought above their T_{cp} , large aggregates ($R_H \sim 880$ nm) formed over a narrow temperature domain. Their size did not increase upon further heating. This behavior, which is typical of unmodified PiPrOx, lead us to conclude that the post- T_{cp} shrinking exhibited by the other polymers is a consequence of their association into micelles in cold solutions.

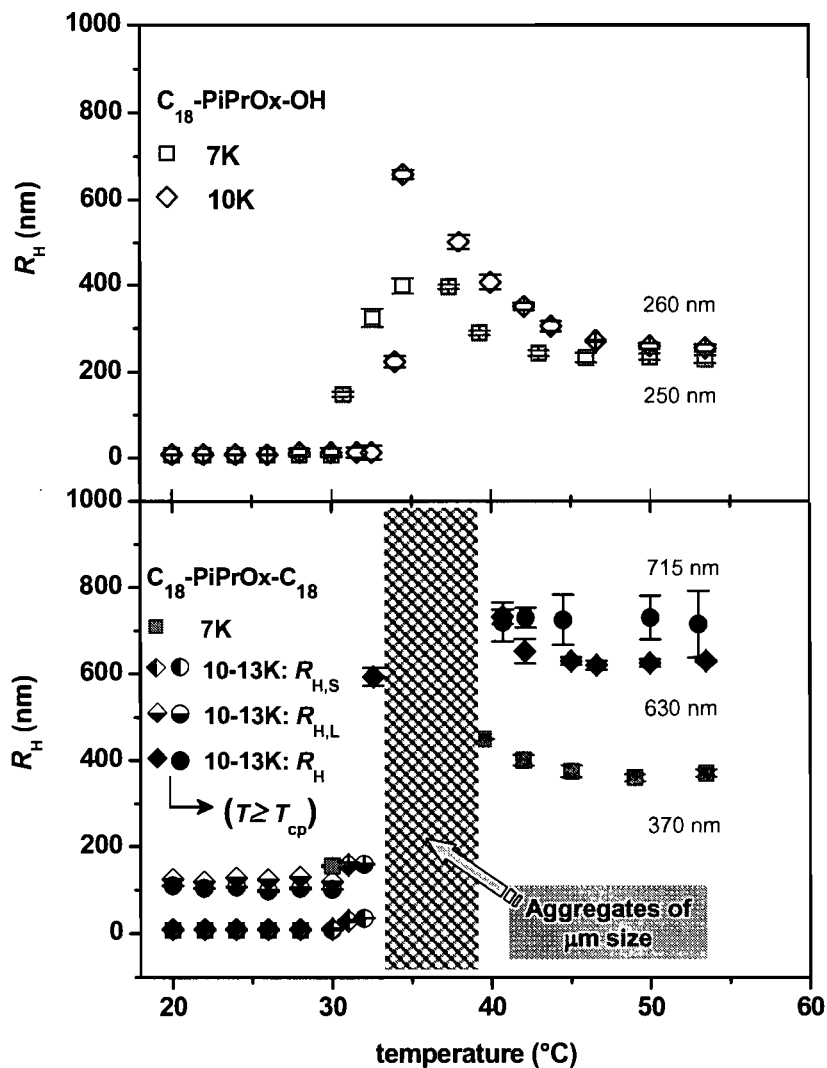


Figure 2.9: Changes with temperature of the hydrodynamic radii recorded by DLS analysis of aqueous solutions of C_{18} -PiPrOx-OH (top), and C_{18} -PiPrOx- C_{18} (bottom). The half filled symbols (diamonds and circles, lower panel) represent the hydrodynamic radii of small ($R_{H,S}$) and large ($R_{H,L}$) objects in the case of bimodal size distributions (see text). The shaded area represents the temperature range in which the size of the aggregates cannot be measured under conditions used to collect the other data points (see text).

We carried out temperature-dependent fluorescence depolarization studies on polymer solutions doped with low amounts of the hydrophobic probe diphenylhexatriene (DPH). This probe is known to solubilize preferentially in hydrophobic alkylated environments, such as lipid bilayers. Typical anisotropy values for DPH in lipid bilayers⁴⁸ or in hydrophobically-modified water-soluble polymers range from 0.20 to 0.30.⁴⁹ We measured first the temperature-induced changes in fluorescence anisotropy of DPH in a solution of the unmodified polymer (Me-PiPrOx-OH 10K). The anisotropy recorded for the cold solution was very small (~ 0.04), as expected since this polymer does not associate in cold water, providing no hydrophobic microdomains to accommodate the probe which remains dissolved in water. As the Me-PiPrOx-OH solution reached T_{cp} , the anisotropy reached a value in the vicinity of the limiting anisotropy ($r_o \sim 0.362 \pm 0.015$) of DPH⁴⁸ (Figure 2.10). This large anisotropy enhancement indicates that the probe, solubilized within the polymer-rich phase that separates above the solution LCST, senses a rigid environment. Next, we determined the fluorescence anisotropy of DPH in cold solutions of C₁₈-PiPrOx-OH 10K and C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K (1.0 g L⁻¹, 17 °C) and of C₁₈-PEtOx-OH 10K and C₁₈-PEtOx-C₁₈ 10K. It took values between ~ 0.22 and ~ 0.27 (Figure 2.10) confirming that DPH is solubilized preferentially in the alkyl-rich core of the polymer micelles. The anisotropies recorded for solutions of hydrophobically-modified HM-PiPrOx were somewhat larger than the values measured for HM-PEtOx solutions, implying that the core of HM-PiPrOx micelles is more compact than the core of HM-PEtOx micelles, in agreement with conclusions drawn from SAXS data (see above). Upon heating solutions of HM-PiPrOx and HM-PEtOx beyond their respective cloud point, the fluorescence anisotropy *decreased slightly* (to ~ 0.20 and 0.12 , respectively), an indication that the DPH environment becomes more fluid as a consequence of the heat-induced phase transition. The difference in the DPH anisotropy in Me-PiPrOx-OH aggregates ($\sim 0.38 \pm 0.02$) and in HM-PiPrOx aggregates ($\sim 0.28 \pm 0.01$) implies either that the alkyl core of the polymer micelles is mostly preserved within the particles formed above the solution cloud point, or that the octadecyl chain ends, acting as "plasticizers" foil the rigid assembly of the dehydrated PiPrOx chains. Temperature dependent SAXS experiments are in progress in order to determine the inner structure of the aggregates.

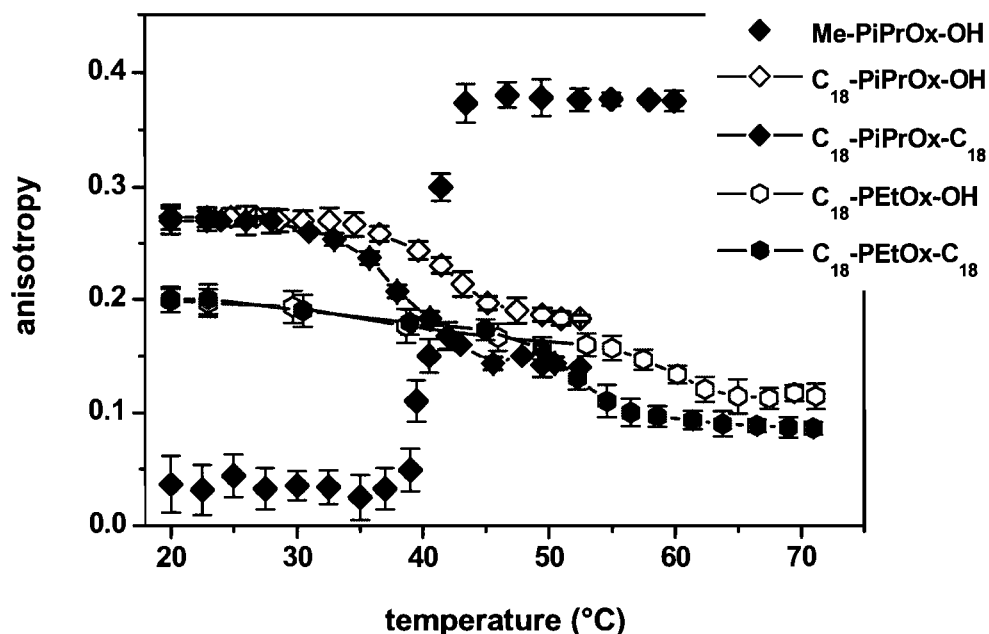


Figure 2.10: Changes in fluorescence anisotropy of DPH as a function of temperature for aqueous solutions of Me-PiPrOx-OH 10K, HM-PiPrOx 10K, and HM-PEtOx 10K (polymer concentration: 1.0 g L⁻¹).

2.6 Conclusion

The analysis of aqueous solutions of telechelic and semitelechelic HM-PiPrOx and HM-PEtOx by SLS, DLS, SAXS, ¹H NMR spectroscopy and fluorescence spectroscopy led to the following description of the polymer self-assembly in water. In cold dilute aqueous solution, the polymers form micelles which may exist either as isolated entities or as clusters, depending on the solution concentration and the length of the polymer main chain. As the solutions are heated through and beyond their cloud point, the micelles or clusters of micelles form larger objects in which the PAKOx main chains retain their flexibility, until the solution exceeds a temperature well beyond T_{cp} . Eventually, when the temperature exceeds $\sim T_{cp} + 2$ °C, rigid objects form and their size remains constant upon further heating. These general features are reminiscent of the behavior of aqueous telechelic C₁₈-

PNIPAM- C_{18} solution, as we anticipated since the monomer units of PNIPAM and PiPrOx are structural isomers. However, a closer examination of data gathered for the two families of HM-polymers unveiled striking differences which reveal the impact of the main chain motif on the self-assembly of the two isomeric polymers. To illustrate this point, we plot in Figure 2.11 the temperature-dependence of the hydrodynamic radii of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 13K and C_{18} -PNIPAM- C_{18} 12K micelles (1.0 g L^{-1}). The C_{18} -PNIPAM- C_{18} 12K sample forms flower micelles in cold water ($R_H \sim 11 \text{ nm}$).⁵⁰ Upon heating above the cloud point ($28 \text{ }^\circ\text{C}$), individual micelles associate into larger objects ($R_H \sim 75 \text{ nm}$) as the solution temperature reaches $31 \text{ }^\circ\text{C}$, the temperature corresponding to the coil-to-globule collapse of the PNIPAM chains.⁷

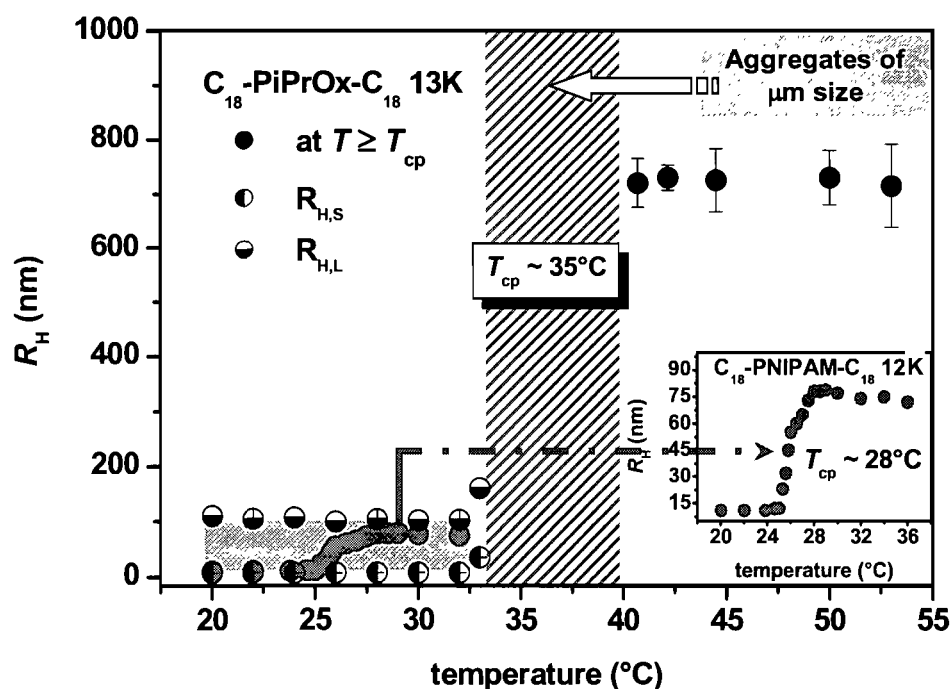


Figure 2.11: Temperature-dependence of the hydrodynamic radii of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 13K and C_{18} -PNIPAM- C_{18} 12K micelles. Polymer concentration: 1.0 g L^{-1} . The shaded area represents the temperature range in which the size of the aggregates cannot be measured under conditions used to collect the other data points (see text)

Comparing these data with results reported here for telechelic HM-PiPrOx we note that: (i) below the cloud point, the micellar size distribution of C₁₈-PNIPAM-C₁₈ is monomodal, whereas it is bimodal for C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K; (ii) for $T > 31$ °C, the C₁₈-PNIPAM-C₁₈ micelles associate to form mesoglobules which have a R_H nearly 10 times smaller than the R_H of the C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K assemblies formed under similar conditions; (iii) the growth with temperature of the C₁₈-PNIPAM-C₁₈ mesoglobules proceeds gradually towards the final size, without forming intermediate micron-sized aggregates, as in the case of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K. In addition, the temperature-dependant fluorescence depolarization data suggest that the hydrophobic core of the C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K micelles is preserved within the aggregates formed in solutions at $T > T_{cp}$, whereas for C₁₈-PNIPAM-C₁₈ samples, the micellar core disintegrates within the mesoglobules, as shown via temperature-dependant small-angle neutron scattering measurements.⁵¹

Unlike PNIPAM, PiPrOx is held in a rigid extended conformation by the main chain amide nitrogen. Under conditions of steric confinement, such as the corona of star/flower micelles, hydration of the PiPrOx chain is restricted and water molecules may act as intercalates between two neighboring chains, as suggested by Naumann et al.⁵² in their study of the rheological properties of Langmuir monolayers of poly(2-ethyl-2-oxazoline)- or poly(2-methyl-2-oxazoline)-based lipopolymers at the air/water interface. This interchain crosslinking via water molecules leads to a reduction of the conformational entropy of the PiPrOx chains, affects the heat-induced association of dehydrated micelles and may account for the large size of the aggregates formed in solutions heated above T_{cp} . The phenomenological study reported here constitutes merely the first step towards the establishment of the mechanism of hydration/dehydration of the PiPrOx chain in core-shell micelle. Further work is in progress aimed at assessing by calorimetry the thermodynamic parameters associated with the phase transition.

2.7 Supporting information available (Appendix A)

Data analysis and representative plots for the determination of R_G , M_w and the angular dependence of R_H by light scattering. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

2.8 Acknowledgement

We thank Dr. P. Kujawa for critical reading of the manuscript and for valuable comments, and Dr. X. X. Zhu (University of Montreal) for use of a Nanosizer Nano ZS light scattering instrument. This work was supported by a research grant of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada to FMW.

2.9 References and Notes

1. *Associative polymers in Aqueous Solution*. Glass, J. E., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 2000; Vol. 765.
2. Kaczmarek, J. P.; Glass, J. E. *Macromolecules* **1993**, *26*, (19), 5149-5156.
3. Poppe, A.; Willner, L.; Allgaier, J.; Stellbrink, J.; Richter, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, (24), 7462-7471.
4. Xu, R.; Winnik, M. A.; Riess, G.; Chu, B.; Croucher, M. D. *Macromolecules* **1992**, *25*, (2), 644-652.
5. Khoukh, S.; Oda, R.; Labrot, T.; Perrin, P.; Tribet, C. *Langmuir* **2007**, *23*, (1), 94-104.
6. Desponds, A.; Freitag, R. *Langmuir* **2003**, *19*, (15), 6261-6270.
7. Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, (2), 163-249.
8. Gao, J.; Haidar, G.; Lu, X.; Hu, Z. *Macromolecules* **2001**, *34*, (7), 2242-2247.
9. Chen, F. P.; Ames, A. E.; Taylor, L. D. *Macromolecules* **1990**, *23*, (21), 4688-4695.
10. Van Durme, K.; Van Mele, B.; Bernaerts, K. V.; Verdonck, B.; Du Prez, F. E. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2005**, *44*, (2), 461-469.

11. Hua, F.; Jiang, X.; Li, D.; Zhao, B. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2006**, 44, (8), 2454-2467.
12. Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, 39, (1), 341-348.
13. Kujawa, P.; Watanabe, H.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Eur. Phys. J. E* **2005**, 17, (2), 129-137.
14. Kujawa, P.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, 39, (8), 3048-3055.
15. Woodle, M. C.; Engbers, C. M.; Zalipsky, S. *Bioconjugate Chem.* **1994**, 5, (6), 493-496.
16. Waschinski, C. J.; Herdes, V.; Schueler, F.; Tiller, J. C. *Macromol. Biosci.* **2004**, 5, (2), 149-156.
17. Adams, N.; Schubert, U. S. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2007**, 59, (15), 1504-1520.
18. Yang, Y.; Kataoka, K.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2005**, 38, (6), 2043-2046.
19. Christova, D.; Velichkova, R.; Loos, W.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E. *Polymer* **2003**, 44, (8), 2255-2261.
20. Diab, C.; Akiyama, Y.; Kataoka, K.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2004**, 37, (7), 2556-2562.
21. Meyer, M.; Antonietti, M.; Schlaad, H. *Soft Matter* **2007**, 3, (4), 430-431.
22. Demirel, A. L.; Meyer, M.; Schlaad, H. *Angew. Chem. Int. Edt.* **2007**, 46, (45), 8622-8624.
23. Litt, M.; Rahl, F.; Roldan, L. G. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1969**, 7, 463-473.
24. Volet, G.; Chanthavong, V.; Wintgens, V.; Amiel, C. *Macromolecules* **2005**, 38, (12), 5190-5197.
25. Weberskirch, R.; Preuschen, J.; Spiess, H. W.; Nuyken, O. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, (10), 995-1007.
26. Seeliger, W.; Aufderhaar, E.; Diepers, W.; Feinauer, R.; Nehring, R.; Thier, W.; Hellmann, H. *Angew. Chem. Int. Edt.* **1966**, 5, (10), 875-888.
27. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation.* Zana, R., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1987.
28. Meng, X.-X.; Russel, W. B. *Macromolecules* **2005**, 38, (2), 593-600.
29. Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Durand, D. *Macromolecules* **1997**, 30, (17), 4952-4958.

30. Gourier, C.; Beaudoin, E.; Duval, M.; Sarazin, D.; Maitre, S.; François, J. J. *Colloid. Interf. Sci.* **2000**, 230, (1), 41-52.
31. Förster, S.; Burger, C. *Macromolecules* **1998**, 31, (3), 879-891.
32. Wetzel, W. H.; Chen, M.; Glass, J. E., *Associative thickeners - An overview with an emphasis on synthetic procedures*. Glass, J. E., Ed., American Chemical Society: Washington, DC, 1996; Vol. 248.
33. Ma, S. X.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **2001**, 34, (10), 3294-3301.
34. *The Analysis of Pharmaceutical Substances and Formulated Products by Vibrational Spectroscopy: in handbook of vibrational spectroscopy*. Chalmers, J.M., Griffiths, P.P., Ed., Wiley: UK, 2002; Vol. 5.
35. Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W.; François, J. *Macromolecules* **1996**, 29, (6), 2229-2243.
36. Elliott, P. T.; Xing, L.; Wetzel, W. H.; Glass, J. E. *Macromolecules* **2003**, 36, (22), 8449-8460.
37. Vorobyova, O.; Yekta, A.; Winnik, M. A.; Lau, W. *Macromolecules* **1998**, 31, (25), 8998-9007.
38. Nakayama, M.; Okano, T. *Biomacromolecules* **2005**, 6, (4), 2320-2327.
39. Berne, B. J.; Pecora, R., *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics*. Wiley: New York, 2000.
40. Burchard, W., *In Light Scattering Principles and Development*. Brown, W., Ed.; Clarendon Press: Oxford: 1996; p 439.
41. Matuschek, D. W.; Blumen, A. *Macromolecules* **1989**, 22, (3), 1490-1491.
42. Ameri, M.; Attwood, D.; Collett, J. H.; Booth, C. *J. Chem. Soc. Faraday. T* **1997**, 93, (15), 2545-2551.
43. Turro, N. J.; Yekta, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, (18), 5951-5952.
44. Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, (7), 2039-2044.
45. Petit-Agnely, F.; Iliopoulos, I.; Zana, R. *Langmuir* **2000**, 16, (25), 9921-9927.
46. Obeid, R.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *manuscript in preparation*.
47. Zeng, F.; Tong, Z.; Feng, H. *Polymer* **1997**, 38, (22), 5539-5544.
48. Shinitzky, M.; Barenholz, Y. *Biochim. Biophys. Acta* **1978**, 515, (4), 367-94.
49. Ringsdorf, H.; Venzmer, J.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **1991**, 24, (7), 1678-1686.

50. Kujawa, P.; Obeid, R.; Qiu, X.-P.; Winnik, F. M. *Polym. Prepr. (ACS)* **2006**, *47*, (2), 794-795.
51. Koga, T.; Tanaka, F.; Motokawa, R.; Koizumi, S.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2008**, *41*, (23), 9413-9422.
52. Naumann, C. A.; Brooks, C. F.; Fuller, G. G.; Lehmann, T.; Ruehe, J.; Knoll, W.; Kuhn, P.; Nuyken, O.; Frank, C. W. *Langmuir* **2001**, *17*, (9), 2801-2806.

Appendix A. Supporting information (SI.2)

This manuscript presents the preparation and characterization of end-modified poly(2-alkyl-2-oxazoline)s (alkyl: ethyl; isopropyl, HM-PAkOx), and of a model polymer, a α -methyl- ω -(hydroxy) poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (CH₃-PiPrOx-OH). I have carried out the synthesis of the polymers, their physico-chemical characterization, as well as the study of the properties of the polymers in water by light scattering, ¹H NMR and fluorescence measurements. The small angle X-ray scattering measurements were performed by Dr. E. Maltseva and Pr. A. F. Thünemann. Pr. F. Tanaka was involved in the interpretation of the data through very helpful discussions.

It has been agreed among the authors that in terms of the overall workload for this manuscript the relative contributions of authors, in percentage terms, was:

"Self" (90%)

"Co-authors" (10%)

SI.2.1 Static Light Scattering (SLS): Determination of $M_{w,app}$ and R_G

Data recorded from solutions at a finite concentration c (1.0 g L⁻¹, $T = 24$ °C) were analyzed according to the Zimm method at scattering angles ranging between 40° and 150°. A plot of Kc/R versus q^2+kc was performed and the analysis is based on the formula:

$$\frac{Kc}{R} \cong \frac{1}{M_{w,app}} \left(1 + \frac{R_G^2}{3} q^2 \right) + 2A_2(c - c_{mic})$$

A second-order polynomial function was fitted to the experimental results using the following polynomial function:

$$\left. \frac{Kc}{R} \right|_{c=const} = a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + \dots$$

The values of a_1 correspond to the values of Kc/R obtained from extrapolation to $q^2 = 0$ at a finite polymer concentration. A fit of the above named polynomial function yields the relevant data in the limit $q^2 = 0$ as follow:

$$M_{w,app}(q^2) = (a_1)^{-1}$$

$$R_G = (3a_2M_{w,app}(q^2))^{0.5} = (3a_2/a_1)^{0.5}$$

The apparent mass of a polymer ($M_{w,app}$) in a solution of concentration c was obtained by extrapolation of the scattered intensity $R(q,c)/c$ to $q^2 = 0$. The apparent radius of gyration was obtained by a mean-square linear fit of the inverse of the scattered intensity versus q^2 . No *concentration*-dependence was fitted, only apparent values for M_w and R_G are calculated in dilute condition ($c = 1.0 \text{ g L}^{-1}$) (see Table 2.2).

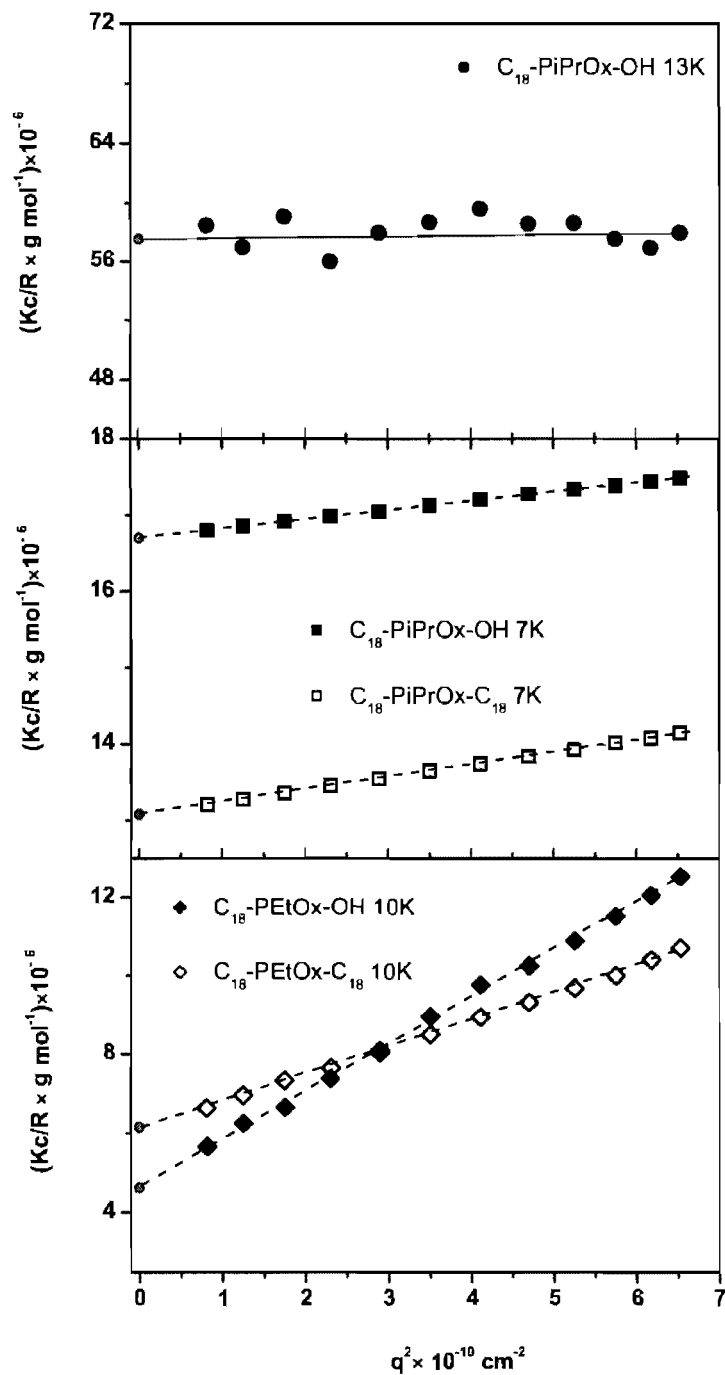


Figure SI.2.1: $M_{w,app}$ and R_G determination from static light scattering at polymer concentration of 1.0 g L^{-1} , $T = 24^\circ\text{C}$

SI.2.2. Dynamic Light Scattering (DLS): Autocorrelation functions

In the dynamic light scattering experiments, autocorrelation functions of intensity of scattered light, $G_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle$, were collected with the self-beating method at scattering angles ranging between 40° and 150° . Then $G_2(t)$ was converted into the correlation function of the scattered electric field, $G_1(t)$, using the Siegert's relationship

$$|G_1(t)| = \beta^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{G_2(t)}{G_2(\infty)} - 1}$$

where $G_2(\infty)$ is the experimentally determined baseline at time $t = \infty$ and β is the coherence factor determined by the geometry of the detection and is normally close to unity. For mono disperse particles, small in diameter compared to the wavelength of light as well as for hard spheres of any size

$$|G_1(t)| = e^{-\Gamma t} = e^{-Dq^2 t}$$

where the scattering wave vector is $q = (4\pi n / \lambda) \sin(\Theta/2)$, Γ is the relaxation rate, and D is the translational diffusion coefficient.

Analysis of the correlation function $G_1(t)$ is usually performed by fitting a polynomial (cumulant expansion) of up to the third order to the function $\text{Ln}[G_1(t)]$.

$$\text{Ln}G_1(t) = \text{Ln}A - Dq^2 t + \frac{1}{2!} \langle Dq^2 \rangle^2 t^2 - \frac{1}{3!} \langle Dq^2 \rangle^3 t^3 + \dots$$

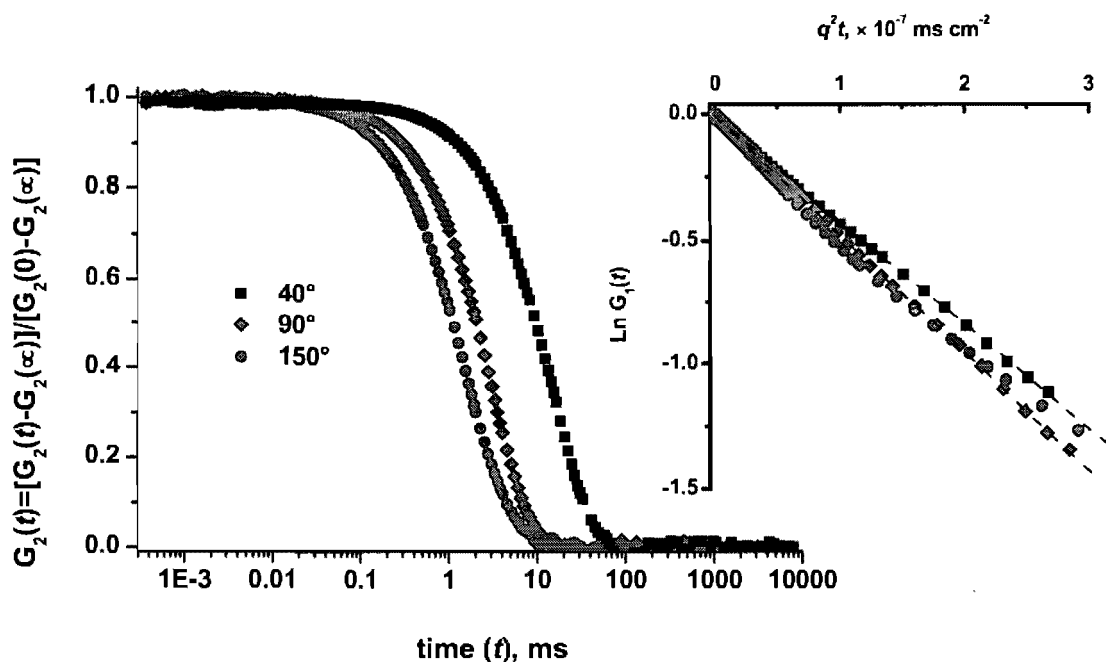


Figure SI.2.2.1: Analysis of the intensity correlation functions, $G_2(t)$, and the corresponding correlation function of the electric field, $G_1(t)$ for an aqueous sample of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 13K (1 g L^{-1}) heated at 50°C ($T > T_{cp}$); scattering angles: 150° (circles), 90° (diamonds), and 40° (squares). The plots of $\ln[G_1(t)]$ vs. $q^2 t$ appear to be straight lines with small upward deviation from the straight line for 150° . This is due to the polydispersity of the aggregates.

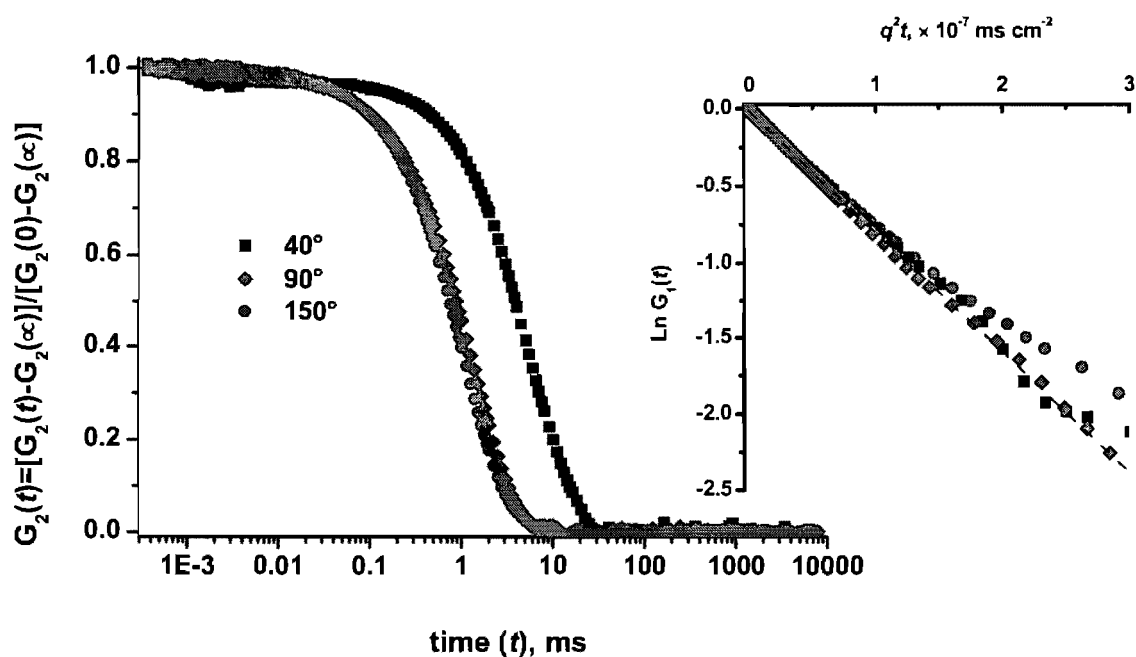


Figure SI.2.2.2: Analysis of the intensity correlation functions, $G_2(t)$, and the corresponding correlation function of the electric field, $G_1(t)$ for an aqueous sample of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K (1 g L^{-1}) heated at 50°C ($T > T_{cp}$); scattering angles: 150° (circles), 90° (diamonds), and 40° (squares). The plots of $\ln[G_1(t)]$ vs. $q^2 t$ appear to be straight lines with a small upward deviation from the straight line for 150° . This is due to the polydispersity of the aggregates.

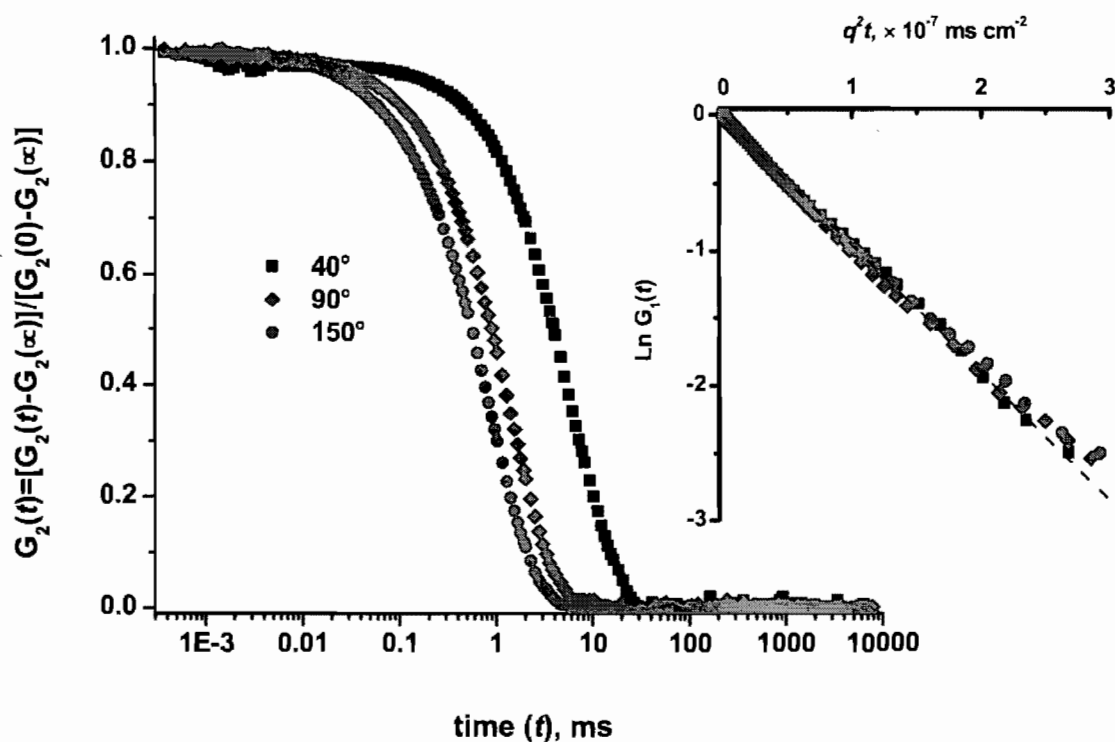
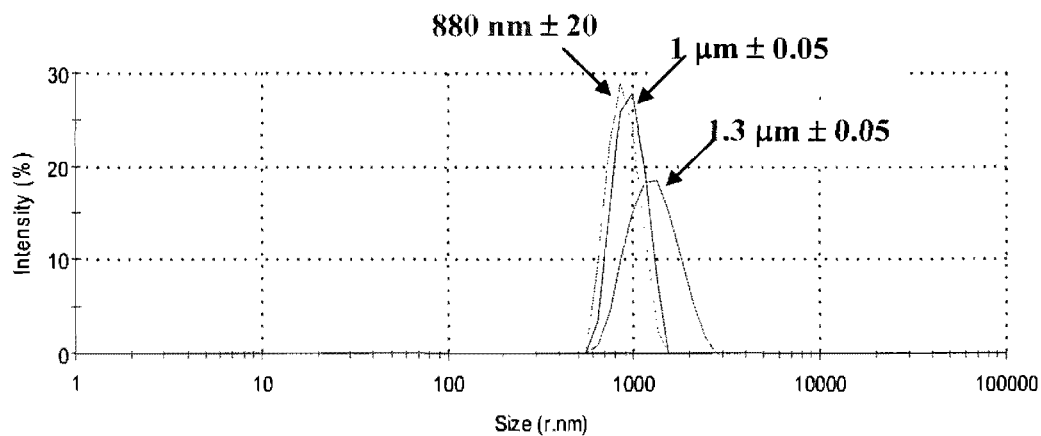


Figure SI.2.2.3: Analysis of the intensity correlation functions, $G_2(t)$, and the corresponding correlation function of the electric field, $G_1(t)$ for an aqueous sample of C_{18} -PiPrOx-OH 10K (1 g L^{-1}) heated at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T > T_{cp}$); scattering angles: 150° (circles), 90° (diamonds), and 40° (squares). The plots of $\ln[G_1(t)]$ vs. $q^2 t$ appear to be straight lines that the decay times follow the same single exponential function over the entire range of scattering angles. Consequently, the size distribution of the aggregates is narrow.

SI.2.3. Zetasizer Nano ZS light scattering

SI.2.3: Intensity size distribution of aqueous samples of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 13K ($R_H = 1.3 \mu\text{m}$), C_{18} -PiPrOx-OH 13K ($R_H = 1 \mu\text{m}$), and C_{18} -PEtOx- C_{18} 10K ($R_H = 0.88 \mu\text{m}$) heated at 35 °C, 50 °C and 70 °C, respectively. Polymer concentration: 1.0 g L⁻¹

Chapitre 3: Heat-Induced Phase Transition and Crystallization of Hydrophobically End-Capped Poly (2-isopropyl-2-oxazoline)s in Water [†]

3.1 Abstract

The phase diagrams of semitelechelic and telechelic hydrophobically-modified poly(2-isopropyl-2-oxazolines) (HM-PiPrOx) in water were characterized in terms of an extensive set of parameters: the cloud point (T_{cp}), obtained from turbidity measurements, the transition temperature (T_M) and enthalpy (ΔH) derived from high-sensitivity differential scanning calorimetry (HS-DSC), the coefficient of thermal volume expansion, α , measured by pressure perturbation calorimetry (PPC), together with assessment by X-Ray diffraction of the extent of polymer crystallization from hot water. Data were recorded as a function of the molecular weight of the polymers (7,000, 10,000, and 13,000 g mol⁻¹), the end-group functionality (α -*n*-octadecyl,- ω - hydroxyl- or α , ω -di-*n*-octadecyl-), the polymer concentration (0.1 to 10 g L⁻¹), and the solvent (H₂O or D₂O). For all polymer solutions, the cloud point temperature was lower than the transition temperature, in agreement with previous studies of telechelic HM-poly(ethylene oxides) and HM-poly(*N*-isopropylacrylamides) aqueous solutions. In solutions of all telechelic HM-PiPrOx and of the semitelechelic HM-PiPrOx 7,000 and 10,000 g mol⁻¹, the onset of turbidity was accompanied by an endotherm attributed to a rigid-to-fluid phase transition of the hydrophobic core of the polymeric micelles formed in aqueous solutions kept below T_{cp} . Semitelechelic HM-PiPrOx samples crystallized from water upon prolonged heating at 70 °C, whereas telechelic HM-PiPrOx samples remained amorphous under these conditions. The results are discussed in terms of the dipole-dipole interactions between adjacent PiPrOx chains in the micelle corona which restrict the motion of *n*-octadecyl chains in the micellar core and favour intermicellar interactions. Water molecules acting as hydrogen-bound cross-linker between polymer chains also contribute to intra- and inter-micellar PiPrOx chain association.

[†] Rodolphe Obeid, Fumihiko Tanaka, and Françoise M. Winnik. *Macromolecules*, 42 (15), 5818-5828, 2009

3.2 Keywords

Poly(2-isopropyl-2-oxazoline), lower critical solution temperature (LCST), phase transition, turbidity, high-sensitivity differential scanning calorimetry (HS-DSC), crystallization, phase diagram

3.3 Introduction

It is generally accepted that, although water exhibits many properties typical of small molecule liquids, it has some unique features attributable to short-range attractive interactions between water molecules through hydrogen bonds. These interactions impose geometrical constraints on the positions of the water molecules and prevent close packing of the molecules.¹ Introducing an amphiphile in water disrupts this organized arrangement, as the water molecules attempt to accommodate their guest. The hydrophilic parts of the amphiphile usually contain polar groups with electronegative atoms that form hydrogen bonds with water, while the hydrophobic sections are driven to self-assemble by a mechanism known as hydrophobic hydration. Association of the hydrophobic groups is opposed by the steric repulsion between the hydrated hydrophilic parts of the solute. The competition between the two forces triggers the formation of specific self-assembled structures, which vary in shape and size depending on the chemical structure of the amphiphile. Hydrophilic polymers end-capped with hydrophobic groups, or telechelic hydrophobically-modified (HM) polymers, are among the simplest models to study the self-assembly of polymeric amphiphiles in water. In the dilute regime, they form intramolecular loops via end-group association. The loops aggregate into micelles of flowerlike shape or "flower micelles".² At higher polymer concentration, a few chains start to form bridges between micelles, yielding clusters of micelles. In solutions of even higher concentration, extensive networks form, in which the flower micelles act as junction points connected via bridging chains.³ This association pattern accounts for the macroscopic properties of aqueous telechelic HM-polymers solutions which change from low-viscosity liquids to gels upon increasing polymer concentration.⁴ These properties have led to numerous applications of telechelic HM polymers as rheology modifiers in waterborne fluids, paints,

coatings, cosmetics, and foodstuffs.⁵ Most industrial telechelic HM-polymers consist of a poly(ethylene oxide) (PEO) chain linked to various alkyl or perfluoroalkyl end groups. The selection of PEO is justified by the inherent safety and high water-solubility of the PEO chain and the ease end-group modification via processes amenable to large scale manufacture.⁶

We reported recently the synthesis and properties in water of a family of telechelic HM-polymers in which the main chain consists of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM),⁷ a polymer which like PEO is highly soluble in cold water and becomes insoluble when the solution temperature exceeds a specific value, the lower critical solution temperature (LCST, ~ 32 °C).⁸ Previous studies by François et al.⁹ have shown that the cloud point (T_{cp}) or temperature of onset in solution turbidity of aqueous telechelic HM-PEO solutions is lower by as much as 100 °C than the T_{cp} of solutions of the unmodified PEO. The T_{cp} of aqueous telechelic HM-PNIPAM solutions is also lower than that of PNIPAM, but the T_{cp} depression is much weaker, on the order of 5 °C to 10 °C, depending on the length of the PNIPAM chain and on polymer concentration. Interestingly, we noted that the temperature corresponding to the maximum temperature (T_M) of the endotherm recorded for aqueous telechelic HM-PNIPAM solutions by high sensitivity differential scanning calorimetry (HS-DSC) is systematically different from the T_{cp} , obtained by turbidimetry measurement for the same solution.⁷ The phenomenon is exemplified in Figure 3.1, which presents in the top panel a microcalorimetry scan recorded for a solution of telechelic HM-PNIPAM ($M_n = 12,000$ g mol⁻¹) and in the bottom panel, the heat-induced changes in turbidity of the same solution. The endotherm recorded by microcalorimetry corresponds to the heat released upon dehydration of the polymer chain and reflects the change in solvent quality. The cloud point signals the onset of association of several polymer micelles via formation of intermicellar bridges as a consequence of temperature-dependant concentration fluctuations and progressive changes in solvent quality.⁷ Intermicellar association in dilute solution, below the LCST, reflects a gradual enhancement of the interactions between the hydrophilic coronae of the micelles, which change from repulsive to attractive as the solvent quality of water passes from good to poor. This association into larger objects is readily detected by turbidimetry but is not observed

by HS-DSC, an indication that the process is athermal, at least within the sensitivity of HS-microcalorimetry (see Figure 3.1).

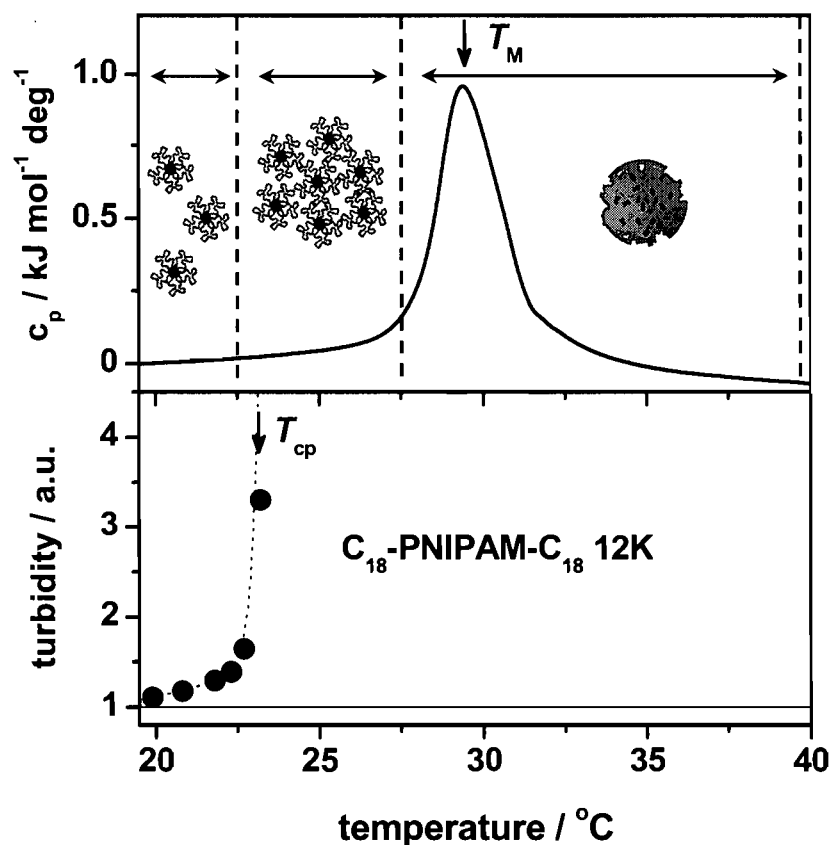
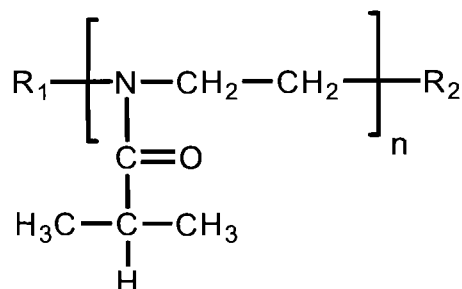


Figure 3.1: (top) Microcalorimetric endotherms and (bottom) changes with temperature of the light transmittance recorded for an aqueous solution of telechelic HM-PNIPAM (polymer concentration: 1.0 g L^{-1})

The fact that the temperature (T_{cp}), for which micellar association of telechelic HM-polymers begins, differs from the temperature (T_M) of main chain dehydration and collapse merits further study from the fundamental viewpoint as well as in view of possible practical applications in the design of "smart" temperature-responsive fluids. To test the generality of the phenomenon, we set about to study the temperature-dependant properties of telechelic HM-poly(2-isopropyl-2-oxazolines) (HM-PiPrOx) in water, focussing on the

thermodynamics of water/polymer interactions. The homopolymer PiPrOx is a crystalline,¹⁰ non-ionic tertiary amide polymer with a $-\text{CH}_2\text{N}[\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$ repeat unit (Figure 3.2), which is a structural isomer of PNIPAM. PiPrOx is prepared by cationic ring opening polymerisation of 2-isopropyl-2-oxazoline.¹¹ It exhibits a wide range of solubility in polar organic solvents, such as tetrahydrofuran, in which it takes a random coil conformation. It is soluble in cold water and separates from solution upon heating past a temperature in the 36 °C to 70 °C range, depending on polymer molecular weight and concentration.^{12, 13} The phase separation is reversible if the solution is cooled rapidly to room temperature, but prolonged incubation of phase-separated aqueous PiPrOx solutions at ~ 65 °C triggers crystallization of the PiPrOx chains into fibrils that are insoluble in cold water.^{14, 15} The exact mechanism of the crystallization of hot PiPrOx coagulates is still poorly understood, It has been attributed to favorable dipolar interactions between the amide dipoles, coupled with non-specific hydrophobic interactions between the non-polar isopropyl groups.¹⁵ That PiPrOx crystallizes from its coagulate while its structural isomer PNIPAM does not, was ascribed to the fact that one end of the amide dipole ($\text{N}^{\delta+}-$) is part of the polymer main chain in the case of PiPrOx, whereas in PNIPAM the entire dipolar unit is part of the side chain. There is no strong experimental evidence so far that PiPrOx chains are partially organized in cold aqueous solutions below the LCST. However, Chen et al. have demonstrated by static and dynamic light scattering that poly(2-ethyl-2-oxazolines) (PEtOx) in water experience partial organization and large scale concentration fluctuations at all temperatures, even well below the LCST.¹⁶ This organization was ascribed to a special orientation between polymer molecules, triggered by dipolar interactions between amide fragments. Such partial organization in cold water may lead to preferential orientations of the polymer chains in the coagulates and, in the case of PiPrOx, promote crystallization of the polymer.



C₁₈-PiPrOx-C₁₈: R₁ = C₁₈H₃₇-, R₂ = -CONH-C₁₈H₃₇

C₁₈-PiPrOx-OH: R₁ = C₁₈H₃₇-, R₂ = OH

Me-PiPrOx-OH: R₁ = -CH₃, R₂ = OH

Figure 3.2: Structure of the polymers in this study

We reported previously that telechelic HM-PiPrOx with *n*-octadecyl end groups (C₁₈-PiPrOx-C₁₈), like telechelic HM-PEO and HM-PNIPAM, self-assemble into flower micelles when dissolved in cold water.¹⁷ Upon heating past their T_{cp} , they form micron-sized objects, which are significantly larger than typical mesoglobules ($R_H \sim 100$ nm), such as those formed by telechelic HM-PNIPAM micelles of similar size. One aim of the experiments described here is to examine mechanistic aspects of the heat-triggered association by analysis of the thermodynamic parameters of the phase transition of the micellar solutions. To evaluate them, we employed HS-DSC, pressure perturbation calorimetry (PPC), and turbidimetry, taking care to employ conditions adjusted to prevent, or minimize, crystallization of PiPrOx. A further aim of our study is to assess the impact of end-group modification and micellization of PiPrOx on its propensity to crystallize from hot water. Thus, micellar polymer solutions were subjected to prolonged heating above the phase transition temperature. The materials obtained by this treatment were analyzed by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. They were also observed by polarized optical microscopy and transmission electron microscopy. Control measurements were carried out on solutions of semitelechelic HM-PiPrOx and unmodified PiPrOx of molecular weights identical to those of the telechelic HM-PiPrOx samples. One important outcome of this study is that it provides experimental evidence that the structure, conformation and

alignment of the polymer main chain can induce phase changes within the inner hydrophobic core of the flower micelles, an effect which has not been observed previously.

3.4 Experimental Section

3.4.1 Materials

Water was deionized with a Millipore Milli-Q system. Deuterium oxide (99.8%) was purchased from Aldrich-Sigma Chemicals. The semitelechelic and telechelic HM-PiPrOx samples were prepared and characterized as described previously.¹⁷ All semitelechelic HM-PiPrOxs readily dissolved in water. However, telechelic HM-PiPrOxs recovered after precipitation were only soluble in water up to a concentration of $\sim 2.0 \text{ g L}^{-1}$. In order to enhance their solubility in water, the polymers were dissolved in dimethylsulfoxide (DMSO, 5.0 g L^{-1}) and dialysed against water for 3 days using membranes of MWCO $1,000 \text{ g mol}^{-1}$. The polymers recovered by lyophilisation of the dialysates dissolved readily in water up to a concentration of 20 g L^{-1} . Their molecular characteristics are listed in Table 3.1. The sample of unmodified PiPrOx used in control experiments (Me-PiPrOx-OH 10K, $M_n = 10,400 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.06) was obtained by cationic ring opening polymerization using methyl *p*-tosylate as initiator, as described elsewhere.¹³

Table 3.1: Physical Properties of the Polymers Investigated^a

polymer	M_n^b	M_w/M_n^b	n^c	R_H^d
Me-PiPrOx-OH 6K	<i>5700^e</i>	<i>1.03^e</i>	<i>50^e</i>	
Me-PiPrOx-OH 10K	10400	1.06	90	
C ₁₈ -PiPrOx-OH 7K	6775	1.21	57	7.2 ± 0.5
C ₁₈ -PiPrOx-OH 10K	9900	1.17	85	8.2 ± 0.8
C ₁₈ -PiPrOx-OH 13K	12800	1.16	111	2.9 ± 0.3
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 7K	7000	1.15	57	7.6 ± 0.4
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 10K	10300	1.15	85	10.5 ± 0.3 126 ± 0.7
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 13K	13100	1.18	111	7.9 ± 0.5 102 ± 0.4

^a From ref 17, ^b M_n and M_w : number- and weight-average molecular weight from GPC analysis. ^c Number of monomer units. ^d R_H : hydrodynamic radius of HM-PiPrOx micelles in water, from dynamic light scattering measurements. ^e Values given in italics are taken from: Diab et al (ref 13)

3.4.2 Transmittance measurements

Cloud points were determined by spectrophotometric detection of the changes in turbidity ($\lambda = 550$ nm) of aqueous polymer solutions (0.1 - 10 g L⁻¹) heated at a constant rate (1 °C min⁻¹). The values reported are the temperatures corresponding to a 20 % decrease of the solution transmittance. The estimated error in T_{cp} determined by this procedure is ± 0.5 °C.

3.4.3 High-Sensitivity Differential Scanning Calorimetry (HS-DSC)

HS-DSC measurements were performed on a VP-DSC microcalorimeter (MicroCal Inc.) at an external pressure of ca. 180 kPa. The cell volume was 0.517 mL. The heating rate was $0.3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Polymer solutions, ranging in concentration from 0.1 to 10 g L^{-1} , were degassed at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min. They were equilibrated at $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h before initiation of the heating process. For each measurement, a sample was heated from $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and cooled back immediately to $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, unless stated otherwise. Four consecutive scans were performed; a small ($< 10\%$) decrease of the transition enthalpy was detected after four scans. To assess the effect of prolonged sample heating on the DSC traces, solutions of HM-PiPrOxs 10K (1.0 g L^{-1}) were subjected to six consecutive heating/cooling scans at a constant rate ($0.3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) separated by 1 h-incubation at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. The transition enthalpies recorded for successive scans decreased progressively (Figure SI.3.1), an indication of a gradual change in the concentration of polymer soluble in cold water due to its irreversible crystallization when incubated in the calorimeter cell at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Data were corrected for instrument response time to take into account the effect of scan rate on the data collected. For each solution, the excess heat capacity curve was constructed by subtraction of a water vs water scan from the sample vs water scan. The difference in heat capacity after and before transition (Δc_p) was calculated from the position of the baseline before and after the phase transition (see inset in Figure 3.3).

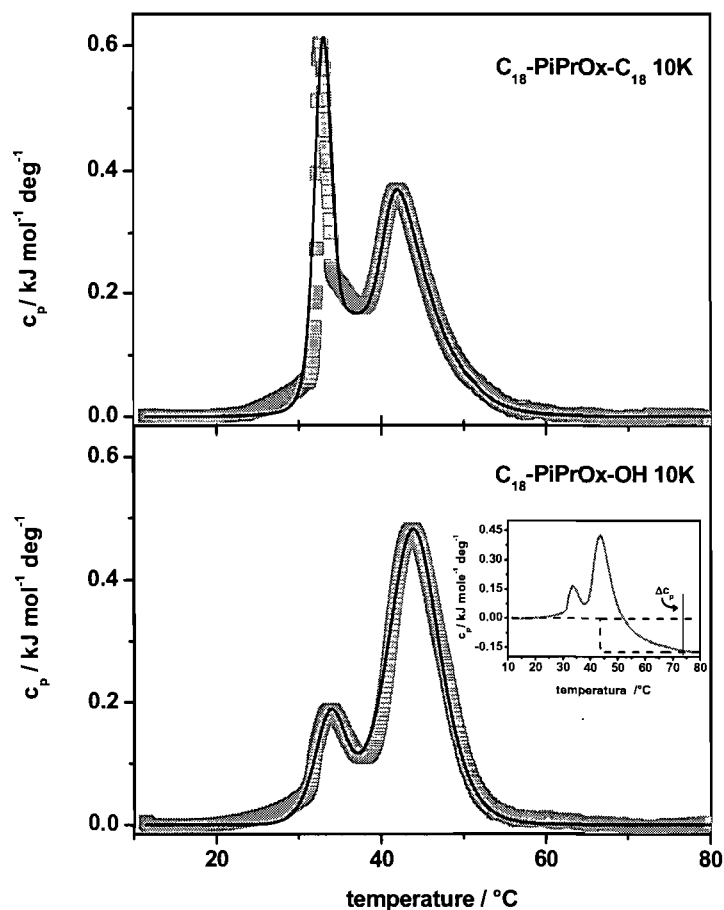


Figure 3.3: Microcalorimetric endotherms (heating rate: $0.3 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$) recorded for solutions of telechelic (top) and semitelechelic (bottom) HM-PiPrOx 10K (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}). DSC data were fitted using a non-2-state model for two transitions (see text)

Data were fitted with two models using software supplied by the manufacturer. A cubic connect baseline was subtracted from the data prior to fitting. A 2-state transition model was applied first. It generated T_M and the enthalpy change ΔH . A non-2-state transition model was used to fit the data when fits with the 2-state model were poor. This model allows one to determine (i) the calorimetric heat (ΔH) from the area under a transition peak and (ii) the vant'Hoff heat ΔH_{vH} based on the shape of the transition peak. Experimental

data acquired for solutions of telechelic and semitelechelic HM-PiPrOx 10K (squares) together with the fit curves using a non 2-state model are shown in Figure 3.3. The total molar heat capacity of the system $c_p(T)$ is given by equation 1:

$$c_p(T) = \frac{K_{Lo}(T)\Delta H_{Lo,vH}\Delta H_{Lo}}{(1 + K_{Lo}(T))^2 RT^2} + \frac{K_{Hi}(T)\Delta H_{Hi,vH}\Delta H_{Hi}}{(1 + K_{Hi}(T))^2 RT^2} \quad (1)$$

where $K_{Lo}(T)$, $K_{Hi}(T)$ are the equilibrium constants for the lower and higher temperature phase transition, respectively, ΔH_{Lo} , ΔH_{Hi} are the molar enthalpy changes at low and high temperature transitions, respectively; $\Delta H_{Lo,vH}$, $\Delta H_{Hi,vH}$ are the van't Hoff heat changes at low and high temperature transitions, respectively, R is the gas constant, and T the temperature.

The equilibrium constants were evaluated for each transition using equations 2 and 3:

$$K_{Lo}(T) = \exp\left\{\frac{-\Delta H_{Lo,vH}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{Lo}}\right)\right\} \quad (2)$$

$$K_{Hi}(T) = \exp\left\{\frac{-\Delta H_{Hi,vH}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{Hi}}\right)\right\} \quad (3)$$

where T_{Lo} , T_{Hi} are the lower and higher transition temperatures, respectively. Equations 1, 2, and 3 are then used for curve-fitting in the usual way yielding the set of parameters: T_{Lo} , T_{Hi} , ΔH_{Lo} , ΔH_{Hi} , $\Delta H_{Lo,vH}$, and $\Delta H_{Hi,vH}$. The estimated error in ΔH determined by this procedure is $\pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.4.4 Pressure Perturbation Calorimetry (PPC)

PPC measurements were performed on a VP-DSC microcalorimeter equipped with a pressure perturbation accessory (MicroCal Inc.). The gas (N_2) pressure jump applied to the samples was 500 kPa. The reference cell and sample cell volumes were identical (0.517 mL). The concentration of the solutions analyzed was 2.5 g L^{-1} . Under the same experimental conditions, a set of reference measurements was carried out each time. A detailed description of the method has been reported elsewhere.^{18, 19} In a differential

calorimetric experiment, the sample and reference cells are filled, respectively, with a solute (polymer in our measurements) solution and with solvent. When both cells are subjected to the same pressure change ΔP , the thermal expansion coefficient, α , of the solute can be calculated from equation 4:

$$\alpha = \alpha_s - \frac{\Delta Q}{T \Delta P m_p \bar{V}_p} \quad (4)$$

where α_s is the thermal expansion coefficient of the solvent, T is the temperature, m_p and \bar{V}_p are the polymer mass and partial specific volume in the solution, respectively, and ΔQ is the net heat (i.e. the difference between sample cell and the reference cell, that contain solvent only). The value of partial specific volume of PiPrOx¹³ used for volumetric calculations was $\bar{V}_p = 0.888 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. The same value of \bar{V}_p was used for the hydrophobically modified HM-PiPrOx samples as well.

The volume change ΔV , which accompanies transitions in the system, was obtained from the area under the curves by fitting the data using the non-2-state transition model, as indicated in equation 5 and 6, where we assume that ΔV is small compared to V . The value ΔV is expressed as a percent of V .

$$\frac{\Delta V^{Lo}}{V} = \int \alpha^{Lo} dT = \int \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)^{Lo} dT \quad (5)$$

$$\frac{\Delta V^{Hi}}{V} = \int \alpha^{Hi} dT = \int \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)^{Hi} dT \quad (6)$$

where Lo and Hi denote changes occurring during T_{Lo} and T_{Hi} transitions, respectively.

3.4.5 Crystallization studies

Aqueous solutions of Me-PiPrOx-OH 10K and HM-PiPrOxs (10 g L^{-1}) were prepared by dissolving each polymer in water and gentle stirring at room temperature for at least 12 h. They were heated in an oil bath kept at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. They were cooled and

subjected to freeze drying to yield a white solid, which was used directly for XRD and TEM analysis.

3.4.6 Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM imaging was performed with a FEI Tecnai 12 microscope operated at 120 kV. The powders recovered by freeze drying the solutions employed for the heat-treatment (at 70 °C for 24 h), as noted above, were redispersed in a small amount of water and placed on carbon-coated Cu grids (1 drop of ~ 10 µL). The water was evaporated at room temperature. The samples were negatively-stained with phosphotungstic acid (0.5 wt % in water) prior to observation.

3.4.7 X-ray diffraction (XRD)

XRD studies were carried out with a Bruker diffractometer (D8 Discover), using Cu K α radiation ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). The diffraction pattern was recorded with a Bruker AXS two-dimensional wire-grid detector. Polymer samples (Me-PiPrOx-OH 10K, and HM-PiPrOxs 7K and 10K), prepared from the residues obtained after freeze drying the solutions employed for the heat-treatment (at 70 °C for 24 h) as noted above, were packed into 1.0 mm diameter capillary tubes (Charles Supper). 1-D data were obtained by integrating the 2-D data. The d -spacings were determined from the maximum of the diffraction peaks according to the Bragg equation, $n\lambda = 2d \sin\theta$, where n is an integer giving the order of the diffraction peak, θ is the angle of incidence, and λ is the wavelength of the X-ray beam used.

3.5 Results and discussion

3.5.1 Temperature dependent properties of aqueous Me-PiPrOx-OH solutions

We present first salient features of the heat-induced phase transition of dilute aqueous solutions of an unmodified polymer, Me-PiPrOx-OH 10K, that has a molecular weight within the range of the HM-PiPrOx samples examined here (see Table 3.1). The cloud point (T_{cp}) of aqueous Me-PiPrOx-OH 10K, obtained by turbidity measurements, decreases with increasing concentration from ~ 48 °C ($c = 0.1$ g L⁻¹) to ~ 39 °C ($c = 10$ g L⁻¹) (Figure 3.4, inset), in agreement with previous reports.¹³ Microcalorimetry scans recorded for aqueous solutions of Me-PiPrOx-OH 10K (1.0 g L⁻¹) feature a broad, markedly asymmetric endotherm, with a sharp increase of the heat capacity on the low temperature side and a gradual decrease of the heat capacity for temperatures higher than the maximum transition temperature (T_M) (Figure 3.4, top). The temperature corresponding to the onset of the endotherm (T_{onset}) is nearly identical to the solution cloud point obtained by turbidimetry,¹² an indication that the heat-induced solution turbidity is coupled to the dehydration of the polymer chains and their subsequent aggregation. Beyond the phase transition temperature, the solution heat capacity levels off towards a value significantly lower than the initial value ($\Delta c_p \sim -180$ J mol⁻¹ C⁻¹). A similar trend was reported for aqueous solutions of PNIPAM 10K ($\Delta c_p \sim -107$ J mol⁻¹ C⁻¹),⁷ poly(vinylcaprolactam) ($\Delta c_p \sim -70$ J mol⁻¹ C⁻¹),²⁰ and various pluronic-type block copolymers.²¹ It is usually taken as an indication of diminished interactions between water molecules and polymer chains in solutions heated beyond their phase transition temperature.

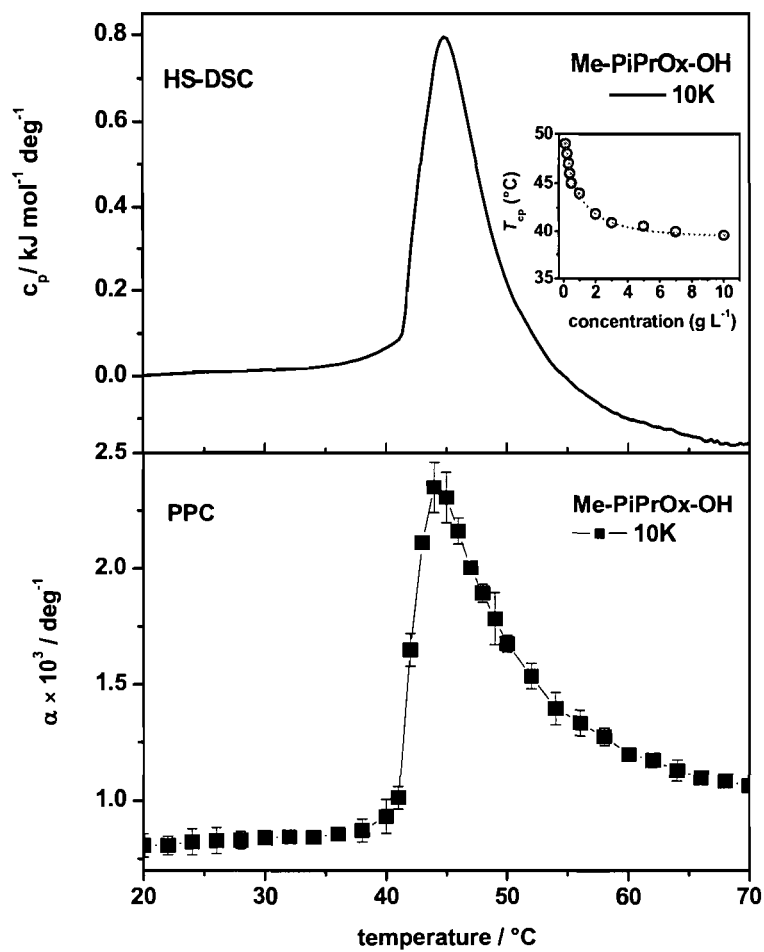


Figure 3.4: (top) Microcalorimetric endotherm (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}) and (bottom) temperature dependence of the coefficient of thermal expansion (α) of an aqueous solution of Me-PiPrOx-OH 10K (polymer concentration: 2.5 g L^{-1})

The T_M value depends on the molecular weight of the sample and for a given polymer, it decreases with polymer concentration (0.1 - 10 g L⁻¹).¹³ Thermograms were recorded also with solutions of Me-PiPrOx-OH 10K in D₂O, in order to assess the relative importance of solvent/polymer and polymer/polymer interactions. The transition enthalpy was higher for solutions in D₂O, compared to solutions in H₂O. This trend, which is commonly observed for the phase transition of polymers in aqueous solutions, reflects the fact that a “hydrogen” bond in D₂O is about 5 % stronger than a hydrogen bond in H₂O.²² The T_M value recorded for the solution in D₂O is lower, by ~ 1.5 °C, than that obtained in H₂O. In general, D₂O promotes processes that tend to reduce the accessible apolar surface area (ASA_{ap}), such as micelle formation,²³ protein folding²⁴ or the fluid-to-gel phase transition of lipids.²⁵

The simplest analysis of the HS-DSC data, which assumes a 2-state transition, did not lead to a satisfactory fit of the data. However, analysis of the data using a non-2-state model yielded an acceptable fit, with a van't Hoff enthalpy change (ΔH_{vH}) of ~ 460 kJ mol⁻¹, along with a calorimetric enthalpy change (ΔH) of ~ 5.7 kJ mol⁻¹. The relative magnitudes of ΔH and ΔH_{vH} are gauges of the cooperativity of the transition, as described previously in studies of PNIPAM and poly(*N*-n-propylacrylamide).²⁶ Since the calorimetric heat refers to the enthalpy change *per mole of iPrOx unit*, whereas the van't Hoff enthalpy is the heat change per polymer segment involved as a whole in the transition, the ratio $\Delta H_{vH} / \Delta H$ gives an estimate of the number, *c. u.* (cooperative unit), of units undergoing cooperative phase transition. In the terminology used to describe protein unfolding, the coil-to-globule transition of Me-PiPrOx-OH occurs by a mechanism involving independent domains ~ 80 iPrOx units in length, or of $M_n \sim 10,400$ g mol⁻¹. Consequently for a PiPrOx of $M_n \sim 10,000$ g mol⁻¹ the transition can be regarded as an “all or none” process. A similar conclusion was reached by Tiktopulo et al.²⁷ in their study of the phase transition of aqueous PNIPAM for which the number of repeat units per domain was ~ 90 ($M_n \sim 11,200$ to 370,000 g mol⁻¹).

Information on the changes in the hydration layer around the polymer chain as it undergoes coil-to-globule collapse was obtained by pressure perturbation calorimetry (PPC). A PPC scan recorded for a solution of Me-PiPrOx-OH 10K (2.5 g L⁻¹) is presented in Figure 3.4, bottom. The thermal expansion coefficient, α , is constant for $T < T_{onset}$; after this point it increases sharply with increasing temperature, passes through a maximum

value at $T \sim 44$ °C, and gradually decreases as the temperature increases further. It is interesting to note that the PPC and DSC transition peaks have the same shape. This confirms that the changes in volume and in enthalpy occurring during the transition are coupled.²⁸ Similar results have been reported in studies of micellar sphere-to-rod transitions,²⁹ of the chain melting transitions of phospholipids,³⁰ and the LCST transition of PNIPAM.¹⁸ Integration of the changes of $\alpha(T)$ vs T yields ΔV , the change in the hydration volume of the polymer as the solution undergoes the phase transition, assuming that the intrinsic volume of the polymer does not change. The percent change of the partial volume of the polymer, $\Delta V/V$, is 1.5 % for Me-PiPrOx-OH 10K, a value significantly higher than the value recorded for PNIPAM (1.0 %).¹⁸ This relatively large change, compared to PNIPAM, indicates that the volume of the water released during the transition is larger in the case of Me-PiPrOx-OH, or/and that the volume occupied by PiPrOx chains in the separated phase is smaller, possibly as a consequence of the existence of interchain associations via dipolar interactions noted in previous studies of polyoxazolines.

Litt et al.¹⁰ established in the early 1970's that PiPrOx is a semi-crystalline polymer. Its X-ray diffractogram presents an equatorial reflection (assigned to the 010 plane) with a d -spacing = 10.9 Å, a value attributed to the distance between the backbone of adjacent chains, and a periodicity along chain of 6.4 Å. We confirmed the crystallinity of Me-PiPrOx-OH-10K by polarized optical microscopy (Figure SI.3.2) and DSC. The polymer melts at 201 °C and has a T_g of ~ 66 °C (see Figure SI.3.3). We assessed also the ability of Me-PiPrOx-OH 10K to crystallize from hot water. An aqueous solution (10 g L^{-1}) of Me-PiPrOx-OH 10K was heated past its cloud point and kept at 70 °C for 24 h. Upon cooling to room temperature, the mixture did not recover its clarity but formed a soft white gel. The dry powder isolated by lyophilization of the gel displayed an XRD pattern characteristic of PiPrOx.

Data gathered from the complete study of aqueous Me-PiPrOx-OH 10K are represented pictorially in the phase diagram of the polymer/water system (Figure 3.5), in which we represent (a) the cloud point line obtained from turbidimetry measurements, (b) the collapse transition line, from HS-DSC scans, which corresponds to the dehydration and aggregation of the polymer in the form of macroaggregates, and (c) the crystallization

domain in which polymer crystallization occurs from the phase-separated coagulated gel. The bulk melting temperature (T_m) and the glass transition temperature (T_g) measured by DSC of bulk polymer are shown as well.

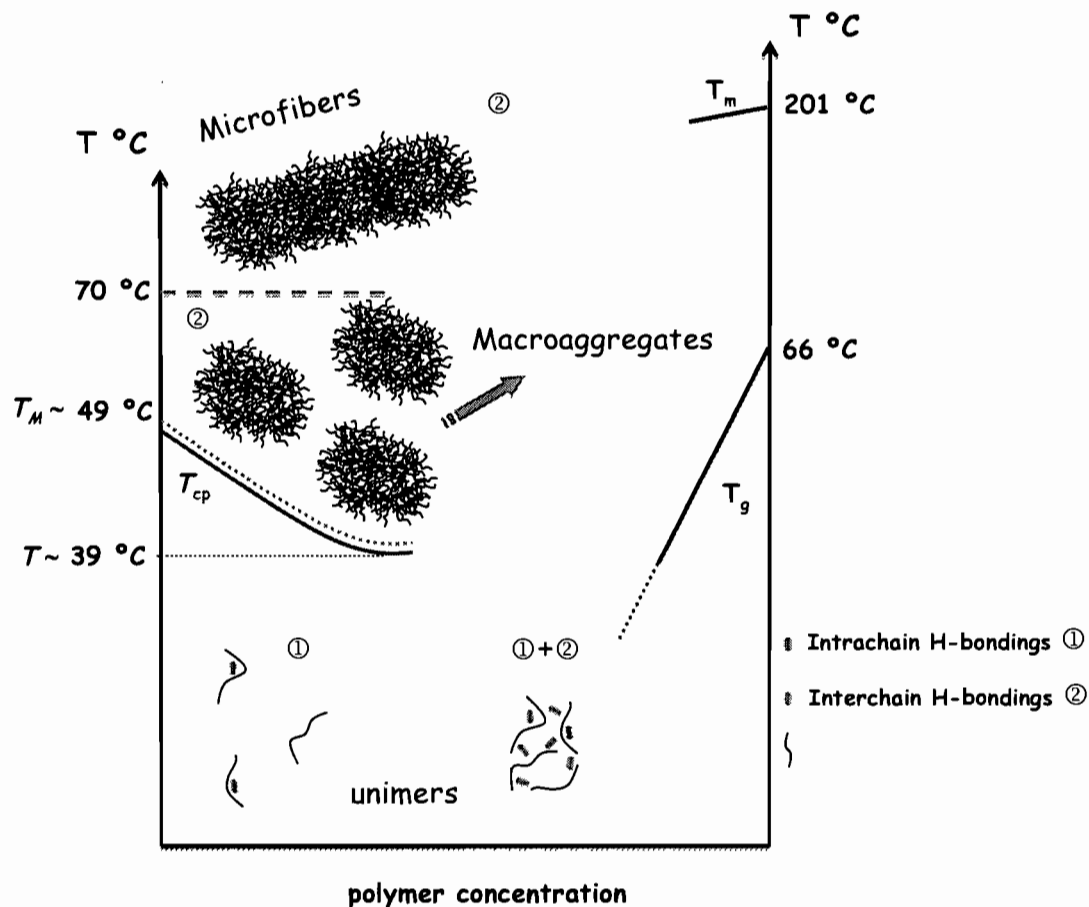


Figure 3.5: Temperature – concentration phase diagram of Me-PiPrOx-OH 10K / water system. It pictorially shows cloud point (solid) and collapse transition (dotted) lines which correspond to the dehydration and aggregation of polymer chains in the form of macroaggregates, and the crystallization domain (dashed line).

3.5.2 Temperature dependent properties of aqueous C₁₈-PiPrOx-OH solutions

Previous studies based on DLS and SAXS measurements revealed that the semitelechelic samples C₁₈-PiPrOx-OH 7K and C₁₈-PiPrOx-OH 10K self-assemble in cold water to form star micelles ($R_H \sim 8$ nm) consisting of a hydrophobic core ($R_c \sim 1.3$ nm) surrounded by a corona of dangling PiPrOx chains, while the polymer of highest molecular weight, C₁₈-PiPrOx-OH 13K, is molecularly dissolved in cold water without detectable micellization.¹⁷ The solution cloud point of the three semitelechelic HM-PiPrOx is lower than that of the unmodified Me-PiPrOx-OH 10K (Table 3.2). The T_{cp} depression upon end group modification is the largest (~ 12 °C) in the case of the shortest polymer (C₁₈-PiPrOx-OH 7K). The T_{cp} values of aqueous C₁₈-PiPrOx-OH 10K solutions decrease from 34.5 °C to 33 °C with increasing polymer concentration (from 0.1 g L⁻¹ to 10 g L⁻¹). We know from DLS measurements that the enhanced turbidity of C₁₈-PiPrOx-OH 7K and C₁₈-PiPrOx-OH 10K aqueous solutions heated past their cloud point temperature reflects the formation of large objects ($R_H \sim 400 - 700$ nm) which slightly decrease in size ($R_H \sim 250$ nm) as the temperature exceeds 45°C.¹⁷ HS-DSC and PPC traces of the three semitelechelic HM-PiPrOxs ($M_n = 7K, 10K$ and $13K$) are presented in Figure 3.6. Unexpectedly, the $c_p(T)$ vs T and $\alpha(T)$ vs T curves recorded for solutions of C₁₈-PiPrOx-OH 7K and C₁₈-PiPrOx-OH 10K present two maxima for temperatures denoted T_{Lo} and T_{Hi} .

Table 3.2: Thermal Properties of Various Semi- and Telechelic HM-PiPrOx Aqueous Solutions (Polymer Concentration 1.0 g L⁻¹)^a

polymer	T_{cp} (°C)	T_{Lo} (°C)	ΔH_{Lo} (KJ mol ⁻¹)		$c.u.Lo$ iPrOx unit	T_{Hi} (°C)	ΔH_{Hi} (KJ mol ⁻¹)	
			iPrOx unit	C ₁₈ unit			iPrOx unit	C ₁₈ unit
Me-PiPrOx-OH 6K	48.1 ^b					48.0 ^b	5.65 ^b	
						47.0 ^b	5.98 ^b	
Me-PiPrOx-OH 10K	44.0					44.8	5.75	80
						43.4	5.90	89
C ₁₈ -PiPrOx-OH 7K	32.5	32.7	1.35	77	380	46.8	1.90	126
		<i>32.6</i>	<i>1.42</i>	<i>81</i>	<i>450</i>	<i>45.7</i>	<i>2.15</i>	<i>135</i>
C ₁₈ -PiPrOx-OH 10K	33.2	34	0.98	83	535	43.5	4.15	95
		<i>33.7</i>	<i>0.85</i>	<i>73</i>	<i>700</i>	<i>42.3</i>	<i>4.25</i>	<i>105</i>
C ₁₈ -PiPrOx-OH 13K	39.0					41.5	5.60	108
						40.8	6.05	107
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 7K	31.6	31.5	1.91	55	260	46.3	1.84	157
		<i>32.0</i>	<i>1.70</i>	<i>49</i>	<i>400</i>	<i>45.2</i>	<i>2.00</i>	<i>158</i>
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 10K	32.1	32.6	1.30	56	850	42.1	3.30	108
		<i>32.8</i>	<i>1.22</i>	<i>52</i>	<i>960</i>	<i>41.2</i>	<i>3.55</i>	<i>106</i>
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 13K	34.9	34.4	1.42	79	990	40.7	3.70	84
		<i>34.5</i>	<i>1.32</i>	<i>75</i>	<i>1120</i>	<i>39.9</i>	<i>4.05</i>	<i>83</i>

^a Measurements were done in H₂O and D₂O, values given in italics are obtained for solutions in D₂O; ^b Values taken from: Diab et al. (ref 13).

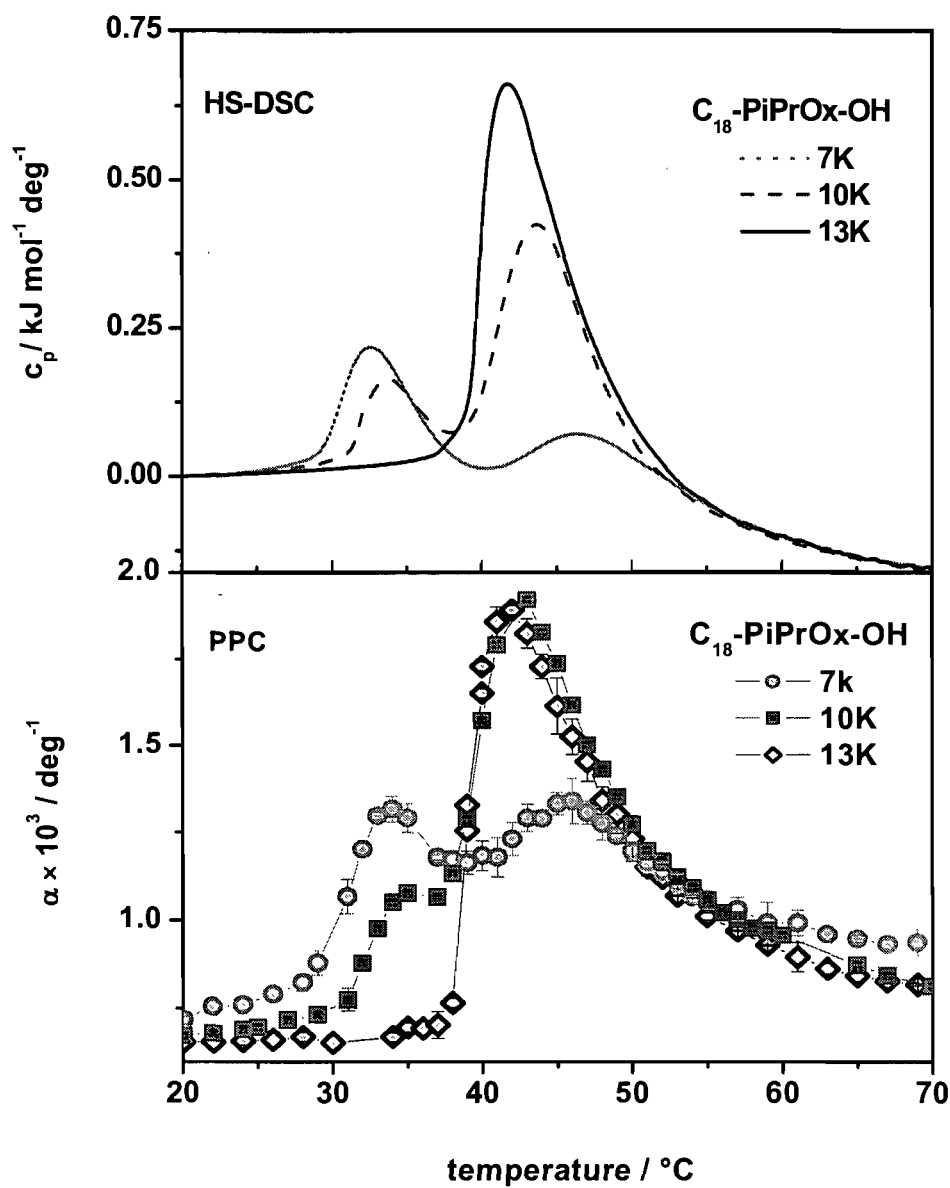


Figure 3.6: (top) Microcalorimetric endotherms (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}) and (bottom) temperature dependence of the coefficient of thermal expansion (α) (polymer concentration: 2.5 g L^{-1}) of aqueous solutions of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-OH}$

We took great care to ascertain that none of the two endotherms was due to some artifact. Trivial causes, such as contamination of the polymers, of the solutions, or of the microcalorimeter cells were dismissed after careful purifications and control measurements using several microcalorimeters. Furthermore, we monitored the effect of the heating rate and found that, within experimental uncertainty, the position of T_{Hi} was not affected, while the T_{Lo} value increased by no more than 0.5 °C as the heating rate was raised from 0.3 to 1.5 °C min⁻¹ (Figure SI.3.4). We monitored the effect of polymer concentration (from 0.1 g L⁻¹ to 10 g L⁻¹) on the position of the two maxima, as shown in Figure 3.7 in the case of aqueous C₁₈-PiPrOx-OH 10K solutions. The value T_{Hi} showed a marked concentration dependence, decreasing with increasing concentration, whereas T_{Lo} was hardly affected by changes in concentration. Moreover, the T_{Lo} values are nearly identical to the T_{cp} values determined by turbidimetry (Figure 3.7, inset).

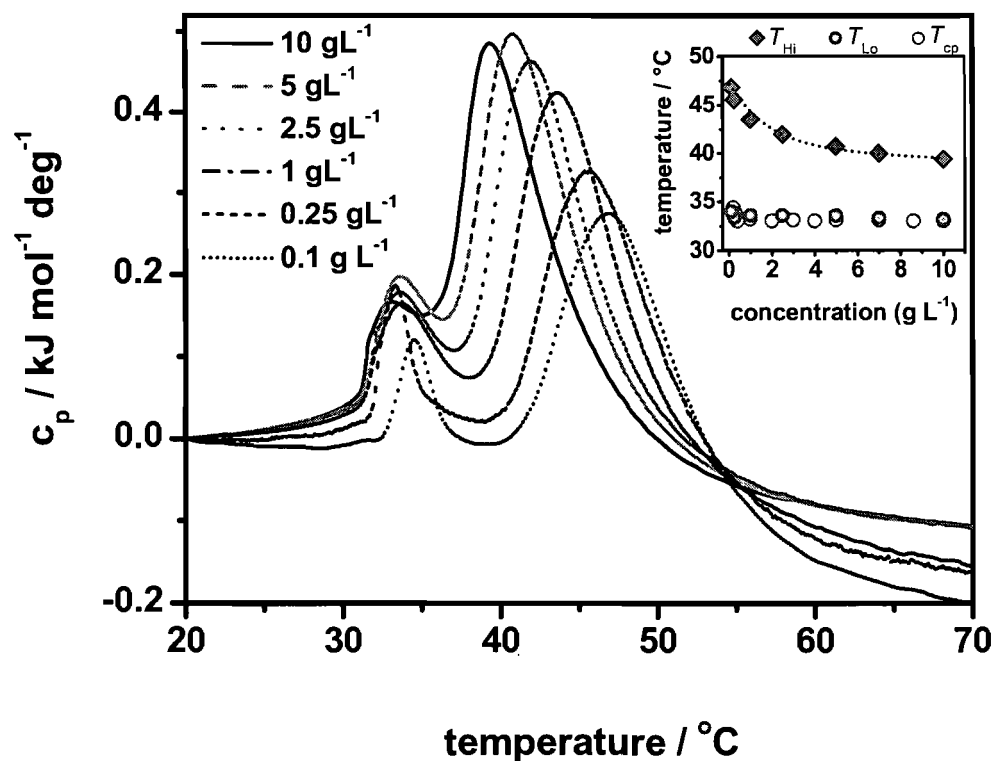


Figure 3.7: Microcalorimetric endotherms recorded for aqueous solutions of C₁₈-PiPrOx-OH 10K of polymer concentration ranging from 0.1 to 10 g L⁻¹

To unveil the molecular origin of each transition, we scrutinized how the molecular weight of the polymer affects each parameter extracted from the HS-DSC data listed in Table 3.2. For the transition taking place at higher temperature, we observed the following trends: (i) The temperature of the transition (T_{Hi}) decreases with increasing polymer molecular weight, a characteristic feature of the PiPrOx chain;¹³ (ii) the calorimetric enthalpy (ΔH_{Hi}) for C₁₈-PiPrOx-OH 7K and C₁₈-PiPrOx-OH 10K is lower than the value registered for the phase separation of the unmodified PiPrOx. Since the heat evolved in the process is attributable to the release of water molecules bound to the polymer chains into bulk water, it can be inferred from the ΔH_{Hi} values that fewer polymer/water bonds are broken, per iPrOx unit, during the heat induced phase transition of the semitelechelic HM-PiPrOx solutions, compared to homopolymer solutions. The difference is particularly large for the shortest polymer. The trend can be taken as an indication that near the core of the star micelles, the polymer chains are crowded to such an extent that the monomer density is sufficiently high to prevent, or hinder, the formation of water/polymer hydrogen bonds; (iii) The van't Hoff heat ($\Delta H_{Hi,vH}$) also increases with the molecular weight of the semitelechelic HM-PiPrOx; (iv) The largest contribution to $\Delta V/V$, from ~ 70 to 80 % of the total (Table 3.3), arises from the transition centered around T_{Hi} . Recalling that the magnitude of $\Delta V/V$ is related to the change in the hydration volume of the polymer chain, it can be concluded that most of the water of hydration bound to the polymer micelles is released into bulk during the transition centered around T_{Hi} ; (v) the T_{Hi} measured with polymer solutions in D₂O is consistently lower (by ~ 1 °C), compared to the value recorded for solutions of the polymers in H₂O. Taken together, the thermodynamic information gathered for the endotherm centered at T_{Hi} carries the typical signature of the dehydration of the PiPrOx chain that accompanies the LCST phase transition.

Table 3.3: Thermodynamic Characteristics of Aqueous Polymer Solutions by Pressure Perturbation Calorimetry (Polymer Concentration 2.5 g L⁻¹)

Polymer	T_{Lo} (°C)	$\Delta V/V^{Lo}$ (%)	T_{Hi} (°C)	$\Delta V/V^{Hi}$ (%)	$\Delta V/V^{T^*}$ (%)
Me-PiPrOx-OH 10K			44.0		1.52
Me-PiPrOx-OH 6K			<i>45.0^a</i>		<i>1.10^a</i>
C ₁₈ -PiPrOx-OH 7K	33.8	0.39	46.2	0.57	0.96
C ₁₈ -PiPrOx-OH 10K	35.0	0.11	43.0	1.40	1.51
C ₁₈ -PiPrOx-OH 13K			42.0	1.38	1.38
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 7K	34.0	0.38	44.0	0.51	0.90
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 10K	35.5	0.20	42.0	1.11	1.31
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 13K	36.0	0.25	40.0	1.20	1.45

* Total value of $\Delta V/V$, ^a Values given in italics are taken from : Diab et al (see ref 13)

Turning our attention now to the lower temperature endotherm, we note that the T_{Lo} values are nearly identical to the cloud points of the corresponding solutions and that, like T_{cp} , they increase with increasing polymer molecular weight and are nearly independent of polymer concentration (see inset Figure 3.7). Therefore, this endotherm must be related to the formation of clusters of micelles, which is responsible also for the increase in solution turbidity, rather than to the dehydration of the PiPrOx chain. It also appears that the transition around T_{Lo} involve only minor changes in polymer/water interactions, since the T_{Lo} and ΔH_{Lo} values recorded for solutions of the polymers in D₂O and in H₂O are identical and the change in chain volume associated with the transition, gauged from $\Delta V/V$ determined by PPC, is very small compared to $\Delta V/V$ for the transition centered at T_{Hi} (Table 3.3). We calculated the ΔH_{Lo} of the transition per mol of *n*-octadecyl group, rather than per monomer unit (see Table 3.2 in which the enthalpy is reported in both units). This enthalpy is the same for both polymers. Its value (~ 80 kJ per mol C₁₈H₃₇) is on the same order of magnitude as the enthalpy of fusion of *n*-octadecane (61 kJ mol⁻¹).³¹

Taking into consideration all the information collected so far, we propose the following interpretation for the two separated phase transitions observed in solutions of semitelechelic HM-PiPrOx star micelles (see Figure 3.8 for a pictorial representation).

Consider first the structure of the star-micelles. One needs to remember that the PiPrOx chains are kept in a rigid extended conformation as a consequence of the presence of the amide nitrogens in the main chain. When placed in close proximity, the PiPrOx chains tend to align through the amide dipoles. This reduces the degree of freedom of the end alkyl chains confined in the micelle core. In the concentration regime of interest here, polymer micelles in solution are brought into contact as a consequence of thermal concentrations fluctuations. As the temperature increases, inter-micellar contacts become more frequent. Permanent polymer/polymer contacts are formed, possibly via H-bond with a water molecule acting as cross-linker.³² These events affect also the core of the micelles, allowing the hydrophobic groups to gain additional degree of freedom, such that the core of the micelle undergo a phase transition ("melting") from a rigid phase to a more fluid one.

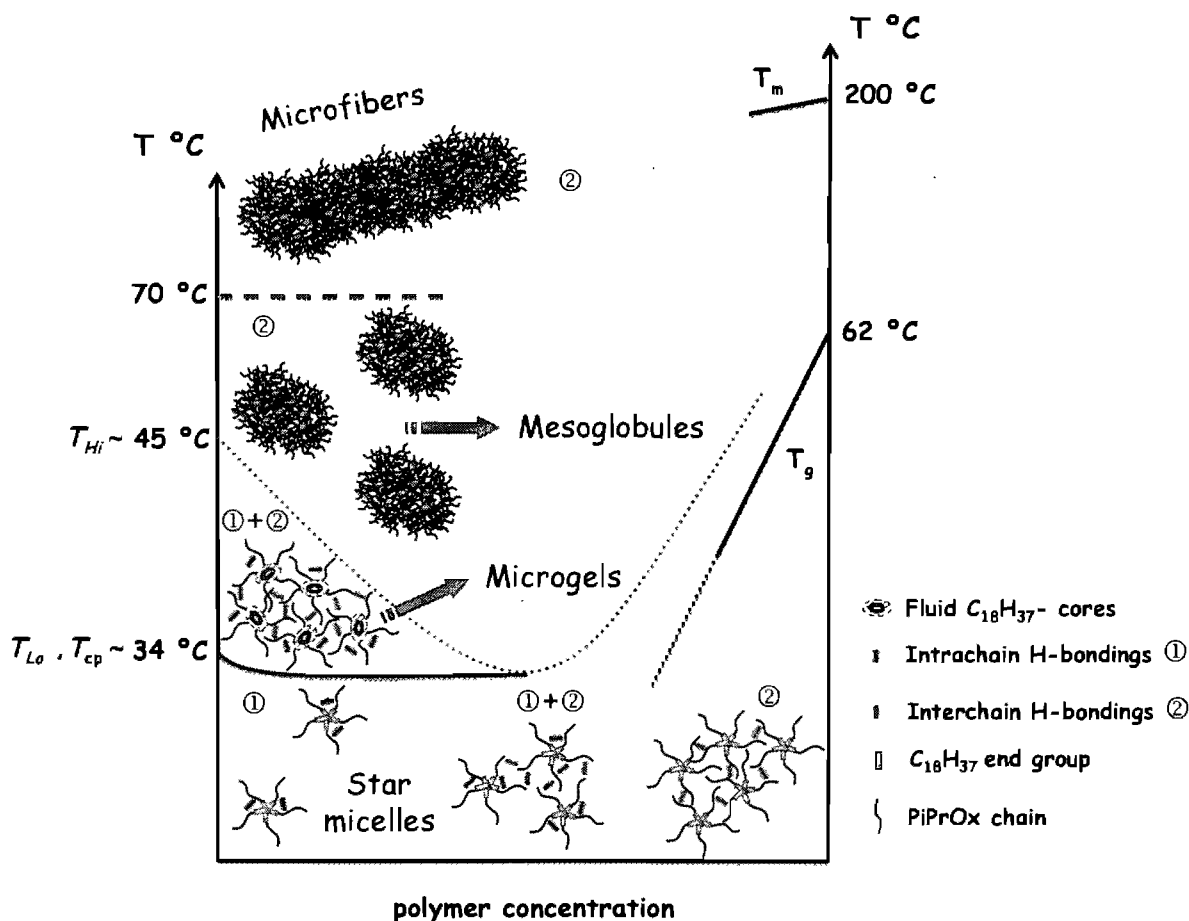


Figure 3.8: Temperature – concentration phase diagram of C_{18} -PiPrOx-OH 10K / water system. It pictorially shows cloud point (solid) and collapse transition (dotted) lines which

correspond to the aggregation and dehydration of the polymer, respectively, together with associated structures such as microgels and aggregates of mesoglobules, and the crystallization domain (dashed line)

This transition has an endothermic signature which we associate with the transition that takes place at T_{Lo} , a temperature close to the melting point of *n*-octadecane (28 - 30 °C),³¹ The transition within the core of star micelles may be accompanied by micellar core merging and formation of elongated ("rod-like") micelles. Preliminary results from temperature-dependent SAXS studies of semitelechelic HM-PiPrOx in water suggest the formation of cylindrical objects for solutions heated to a temperature in the vicinity of T_{Lo} .³³ Assembly of numerous rod-like micelles, via H₂O mediated crosslinking of PiPrOx chains, results in the formation of microgel particles (a few microns in diameter) in which the PiPrOx are still hydrated. As the solution temperature reaches the LCST of PiPrOx, dehydration of the chains occurs. It is responsible for the T_{Hi} transition.

There are previous reports of two well-separated heat-induced phase transitions in systems involving thermosensitive polymers. For example, Shan *et al.* found that high density PNIPAM brushes grafted onto gold nanoparticles undergo a first transition around 31 °C and a second one around 35 °C.³⁴ They attributed the low temperature transition to the dehydration of the inner regime of the PNIPAM brush, while the high temperature transition was assigned to the outer, less dense regime, of the PNIPAM brush. Similar phenomena were reported in the case of dense PNIPAM brushes grafted to the surface of a hyperbranched polyester hydrophobic core.³⁵ In both cases, the phenomenon is a consequence of the properties of short, dense PNIPAM brushes. One may argue that the coronae of the C₁₈-PiPrOx-OH 7K and C₁₈-PiPrOx-OH 10K star micelles may be regarded as polymer brushes and that the two transitions observed here have the same mechanistic origin. Several characteristics of the HM-PiPrOx phase transitions are difficult to rationalize from the viewpoint of polymer brushes physics. In particular, this interpretation does not account for the fact that the first transition (T_{Lo}), assigned in the case of PNIPAM-grafted gold nanoparticles to the dehydration of the inner brush, is concomitant, in our case, with the aggregation of star micelles into micron-sized objects. Moreover it explains neither the lack of isotope effect (H₂O vs D₂O) during the T_{Lo} transition, nor the fact that ΔH_{Lo}

correlates with the concentration of *n*-octadecyl chains but not with the concentration of iPrOx units.

In Figure 3.6, we present also the thermogram recorded for a solution of the longest semitelechelic HM-PiPrOx, (C₁₈-PiPrOx-OH 13K, 1.0 g L⁻¹). It features a single endotherm and the thermodynamic parameters associated with the phase transition of this polymer, are similar to those of the unmodified Me-PiPrOx-OH 10K (Table 3.2). These data are consistent with the fact that C₁₈-PiPrOx-OH 13K does not micellize in cold water. That there is only one transition in the HS-DSC scan of an aqueous solution of C₁₈-PiPrOx-OH 13K which does not micellize in water provides further evidence that the T_{Lo} transition is linked to the presence of polymeric micelles (i.e. assembly of *n*-octadecyl chains) and to changes in intermicellar association.

We were intrigued to know if the presence of hydrophobic domains would prevent the crystallization of the PiPrOx chain in the collapsed microgels formed for $T > T_{Hi}$. Thus, semitelechelic HM-PiPrOx samples were incubated at 70 °C for 5 h and 24 h. Upon cooling, soft white gels were recovered, as in the case of the unmodified polymer. Transmission electron microscopy images of gels obtained after 5 h and 24 h heat treatments are presented in Figure 3.9. Specimens recovered after 5 h form long interconnected fibers ~ 40 nm in diameter. With increasing heating time, the fibers assemble in large bundles that create an extensive network, presumably responsible for the macroscopic gelation of the fluid.

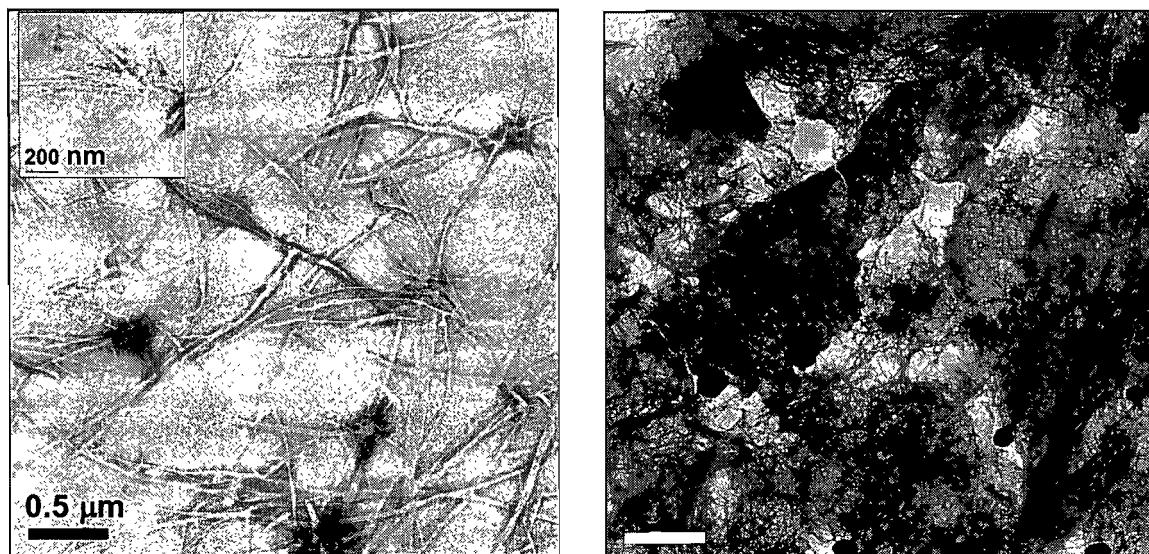


Figure 3.9: Transmission electron microscopy images of microfibers obtained after (left) 5 h and (right) 24 h heat treatments at 70 °C.

The heat-treated samples were characterized also by X-ray diffraction measurements performed on the powders recovered by lyophilization. The diffractograms (Figure 3.10) of the semitelechelic HM-PiPrOx powders present two major peaks, at $2\theta = 8.15^\circ$ ($d = 10.8 \text{ \AA}$) and $2\theta = 17.2^\circ$ ($d = 5.16 \text{ \AA}$), also featured in the XRD trace of a heat-treated Me-PiPrOx-OH sample and in agreement with the report of Litt et al.¹⁰ These experimental data lead us to conclude that semitelechelic HM-PiPrOx samples crystallize from hot water, allowing us to complete the phase diagram of the system semitelechelic HM-PiPrOx/water in the case of polymers able to form star micelles in cold water, e.g. of $M_n < 13,000 \text{ g mol}^{-1}$ in the case of the *n*-octadecyl hydrophobic end-group, Figure 3.8.

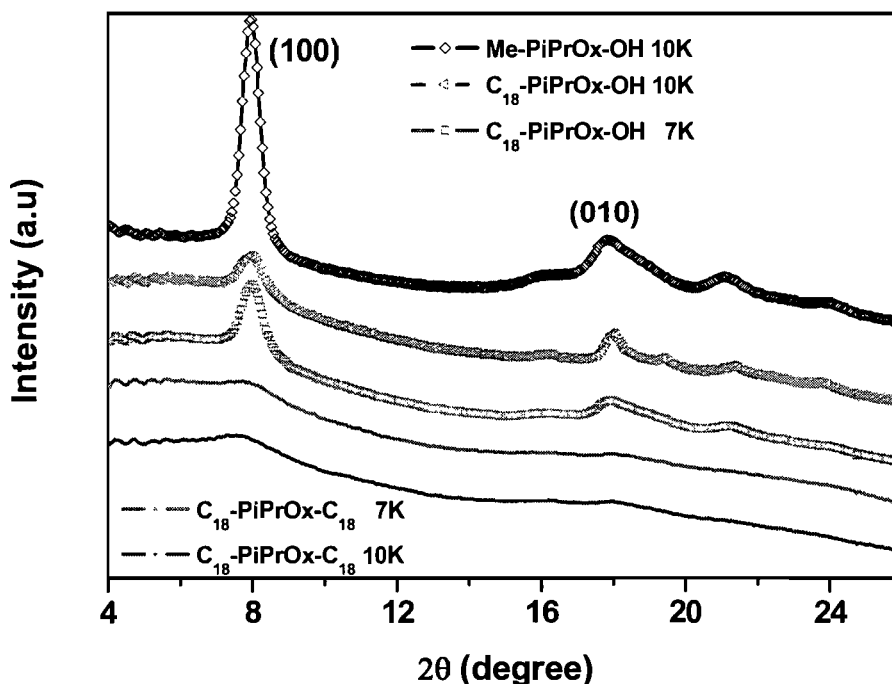


Figure 3.10: XRD data of dried HM-PiPrOxs coagulate formed in water at 70 °C

3.5.3 Temperature dependent properties of aqueous C_{18} -PiPrOx- C_{18} solutions

A study by turbidimetry of aqueous solutions of three C_{18} -PiPrOx- C_{18} samples was performed for solutions in the dilute regime (1.0 g L^{-1}), which are conditions for which the polymers predominantly exist in the form of flower micelles with hydrodynamic radii on the order of $\sim 10 \text{ nm}$ ¹⁷ (Table 3.1). The solution cloud points of the three telechelic HM-PiPrOx samples are lower than those of their unmodified counterparts (Table 3.2). The T_{cp} depression upon end group modification is the largest ($\sim 16 \text{ }^\circ\text{C}$) in the case of the shortest polymer (C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K). The T_{cp} of aqueous C_{18} -PiPrOx- C_{18} solutions decreases with increasing polymer concentration, as in the case of solutions of unmodified and semitelechelic HM-PiPrOx. For example, the T_{cp} of a C_{18} -PiPrOx- C_{18} 10K solution drops by nearly $15 \text{ }^\circ\text{C}$ as the polymer concentration increases from 0.1 g L^{-1} to $\sim 1.0 \text{ g L}^{-1}$. It remains constant upon further increase in polymer concentration up to 10 g L^{-1} .

HS-DSC and PPC scans recorded for aqueous solutions of the three C₁₈-PiPrOx-C₁₈ samples are presented in Figure 3.11. Each scan features two maxima, T_{Lo} and T_{Hi} , (Table 3.2). Based on the analysis described in detail in the case of the semitelechelic HM-polymers, we assigned the transition at T_{Hi} to the dehydration/collapse of the PiPrOx chains and the transition at T_{Lo} to a change in the packing/ordering of the *n*-octadecyl chains in the core of the micelles. There is a striking difference in the sharpness of the T_{Lo} transition for solutions of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 13K and C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K, compared to the T_{Lo} transition of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 7K and of the semitelechelic HM-PiPrOx solutions (Figures 3.6 and 3.11).

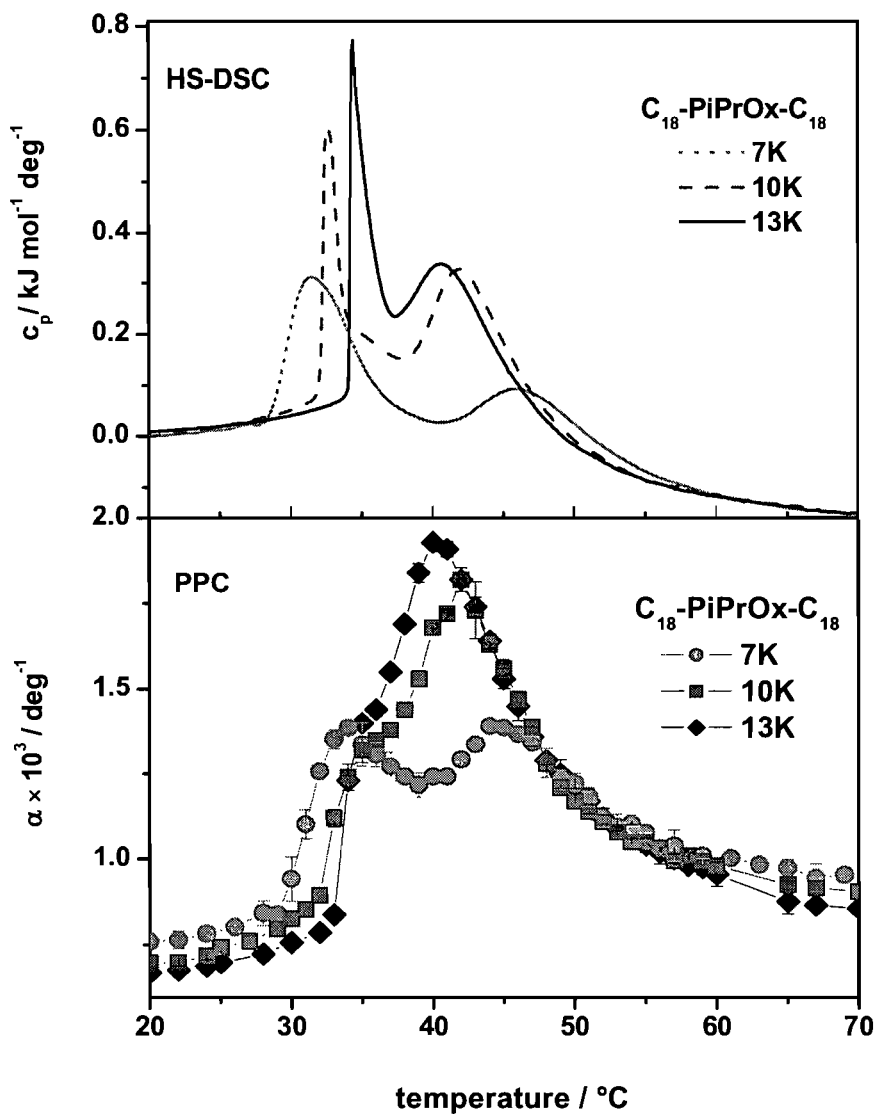


Figure 3.11: (top) Microcalorimetric endotherms (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}) and (bottom) temperature dependence of the coefficient of thermal expansion (α) (polymer concentration: 2.5 g L^{-1}) of aqueous solutions of C_{18} -PiPrOx- C_{18} .

The enhanced sharpness indicates an enhancement in the cooperativity of the transition. We know from previous DLS and SAXS measurements,¹⁷ that aqueous solutions of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K contain solely flower micelles ($R_H \sim 8 \text{ nm}$) with no measurable contribution

of larger intermicellar associates. However, in solutions of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K and 13K, large objects ($R_H \sim 100$ nm) presumed to be clusters of micelles coexist with the flower micelles and this, well below the solutions cloud points. In solutions of flower micelles, concentration fluctuations promote intermicellar connections via bridging of micelles through chains having their end groups in the cores of two different micelles. This bridging mechanism has been demonstrated in studies of telechelic HM-PEO³⁶ and telechelic HM-PNIPAM solutions.^{37, 38} The enhanced cooperativity of the T_{Lo} endotherm for solutions of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K and 13K, compared to C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 7K, may reflect the fact that the restructuring of the *n*-octadecyl chains in the micellar core is accompanied by intermicellar bridging. In the case of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K and 13K, the connections can occur between micelles interlocked in close proximity within clusters, while in the case of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 7K, the process involves bridging between isolated flower micelles upon diffusive contact between micelles.

A close examination of fluorescence depolarization measurements,¹⁷ using diphenylhexatriene (DPH) as a probe of the microfluidity of a given environment provides further evidence for the occurrence of a phase change in the core of the micelles. DPH is a rigid non polar molecule which is solubilized preferentially in hydrophobic environments. It is used extensively to assess the microviscosity within lipid bilayers,³⁹ and the core of surfactant or polymer micelles.⁴⁰ The DPH anisotropy, r_o , ranges from ~ 0 , in low viscosity liquids such as tetrahydrofuran to ~ 0.37 , its limiting value in rigid media. An overlay of the temperature dependence of the DPH anisotropy in aqueous C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K (data taken from ref 17, Figure 3.12) and the microcalorimetry trace recorded for the same polymer solution reveals that the decrease in anisotropy, or increase in fluidity experienced by the probe, coincides with the T_{Lo} transition, providing further support to the mechanism we associate with this transition.

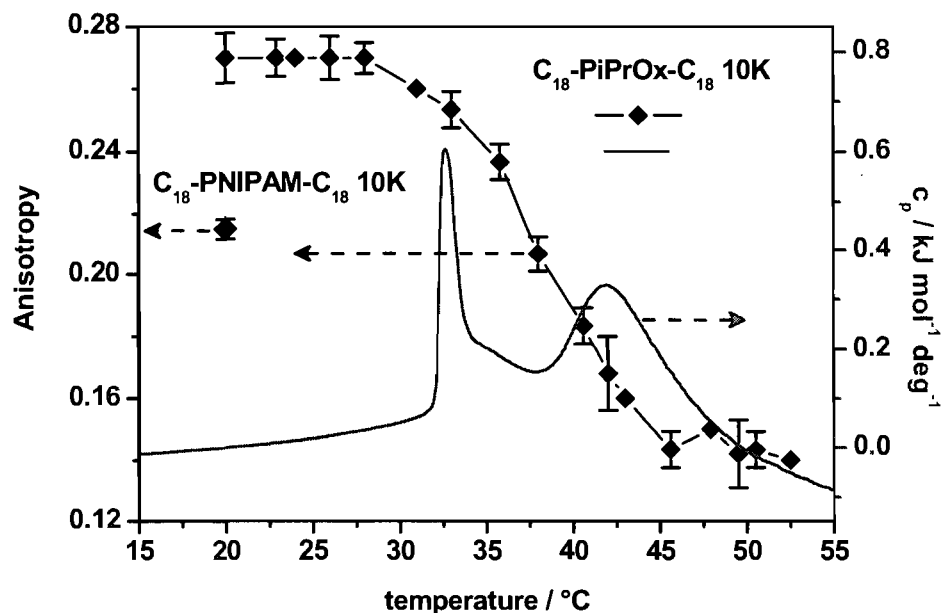


Figure 3.12: Changes in fluorescence anisotropy of DPH (black diamond) as a function of temperature (from ref 17) and microcalorimetric endotherm (from this study) for an aqueous solution of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 10K (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}). The fluorescence anisotropy of DPH in cold aqueous solution of C_{18} -PNIPAM- C_{18} 10K (1.0 g L^{-1} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$) is represented by the blue diamond symbol

We note that r_o remains constant upon heating until the temperature exceeds the onset temperature of the low-temperature transition ($27 \text{ }^\circ\text{C}$). From this temperature and until $45 \text{ }^\circ\text{C}$, the anisotropy decreases, indicating that the DPH environment becomes increasingly more fluid. It reaches a plateau value of ~ 0.14 as the solution temperature exceeds $45 \text{ }^\circ\text{C}$, *i.e.* past the high temperature transition ($T_{Hi} = 42.1 \text{ }^\circ\text{C}$).

In a final set of experiments, we incubated solutions of telechelic HM-PiPrOx at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. Unexpectedly, the solution, which was turbid at high temperature, recovered its limpidity upon cooling below T_{Lo} . We knew from DSC scans that telechelic HM-PiPrOxs in the bulk are semi-crystalline polymers with a melting point of $198 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure SI.3.3). To establish firmly that the samples did not crystallize from hot water, we recorded XRD

traces of the powder recovered after lyophilization of the cooled solutions. They were featureless (Figure 3.10). The absence of crystalline fibers was confirmed also by TEM imaging of the cooled sample (Figure SI.3.5). The reluctance to crystallize of the telechelic sample must originate in its assembly, in cold water, in the form of flower micelles. We reported previously, on the basis of fluorescence depolarization measurements,¹⁷ that the hydrophobic core of telechelic HM-PiPrOx flower micelles is preserved upon heat-triggered collapse and aggregation of the PiPrOx chains. The corollary of this observation is that the dehydrated chains must adopt a “crumbled loop” conformation within the separated polymer-rich phase. The motion of the chains is restricted in this environment. Reorganization towards chain alignment and crystallization cannot occur, at least under the experimental conditions used here.

In Figure 3.13, we represent the phase diagram of the telechelic HM-PiPrOx in water, constructed based on information gathered in this study and on scattering data reported previously.¹⁷ In the low temperature dilute regime, isolated hydrated flower micelles form, together with small clusters of interlinked micelles. In solutions heated within the T_{Lo} to T_{Hi} range, hydrated microgels form by interlinking of individual flower micelles connected by bridging chains. The PiPrOx loops of the micelles dehydrate and collapse in solutions of $T > T_{Hi}$, forcing the microgels to shrink and aggregate into large objects in which the hydrophobic core, in its fluid state is mostly preserved. Within these objects, the crystallization of the PiPrOx chain does not occur. The overall process is reversible: intact flower micelles are recovered by cooling the solution to room temperature.

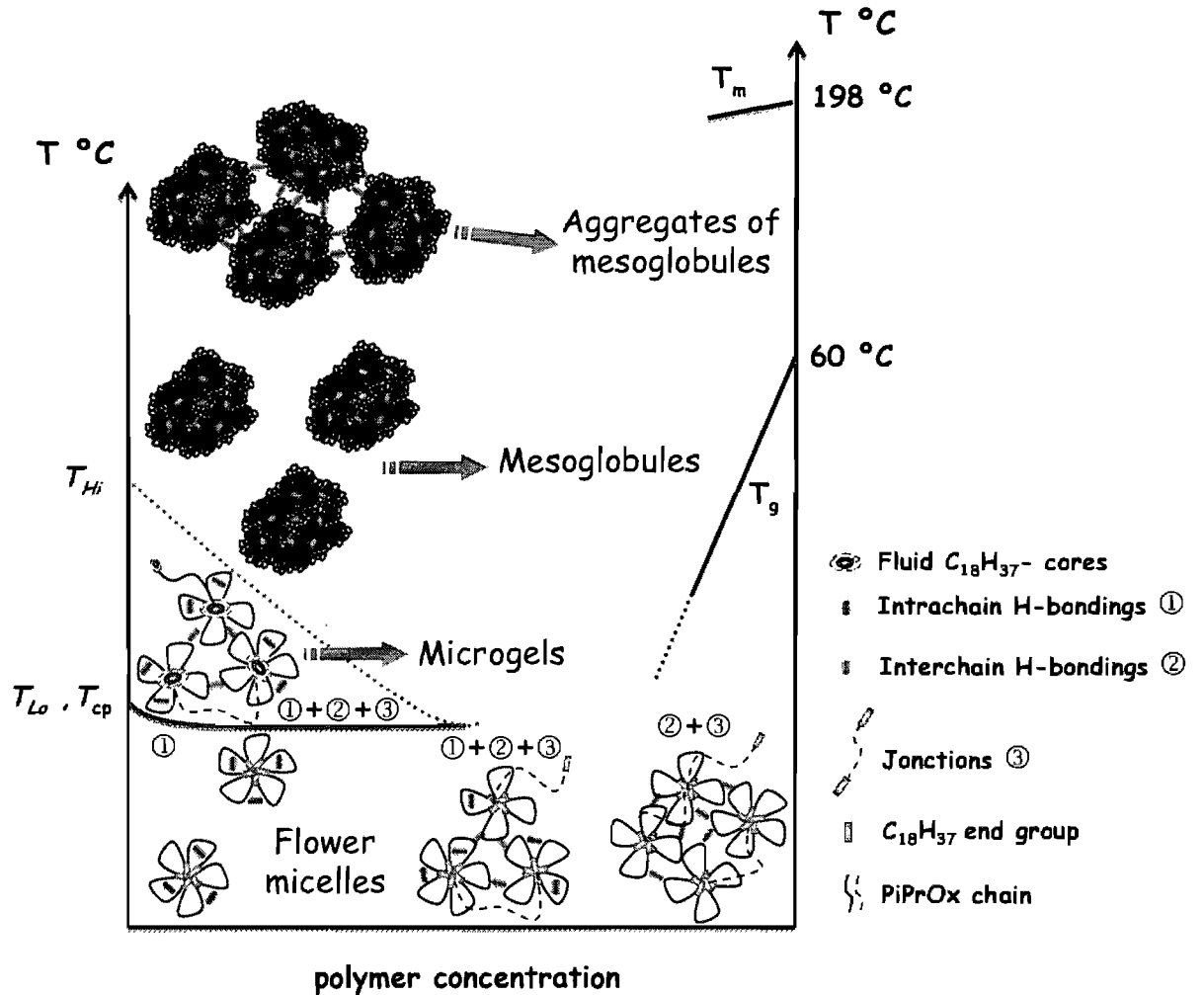


Figure 3.13: Temperature – concentration phase diagram of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 10K / water system. It pictorially shows cloud point (solid) and collapse transition (dotted) lines which correspond to the aggregation and dehydration of the polymer, respectively, together with associated structures such as flowers connected by bridge chains, microgels and aggregates of mesoglobules.

3.6 Conclusion

This study demonstrates that the decoupling between the T_{cp} and T_M in the phase diagram of telechelic HM-polymers/water systems is not limited to the HM-PEO/water and HM-PNIPAM/water systems and that it occurs also in aqueous solutions of HM-PiPrOx. Moreover, the same decoupling is observed in aqueous solutions of the semitelechelic HM-PiPrOx samples, for which intermicellar clustering via bridging chains is impossible. The turbidity of semitelechelic HM-PiPrOx solutions in the T_{cp} to T_M (or T_{Hi} according to the notation adopted here) temperature window was attributed to the formation of large objects, either cylindrical objects or clusters of micelles which may be linked via bridging water molecules. Temperature-dependent SAXS measurements in progress are expected to clarify this point. One unexpected result of the study is that in solutions of both semitelechelic and telechelic HM-PiPrOx, the onset of turbidity is accompanied by a phase transition of the hydrophobic core, detected by an endotherm in the HS-DSC scans, unlike the situation in solutions of telechelic HM-PNIPAM samples for which the enhancement in turbidimetry was not detected by microcalorimetry (see Figure 3.1). The fact that the T_{Lo} transition was not detected in calorimetry studies of solutions of telechelic HM-PNIPAM implies either that the two transitions occur at the same temperature in the case of telechelic HM-PNIPAM, or that the micellar core of PNIPAM flower micelles does not undergo a rigid-fluid phase transition, presumably due to the fact that it forms a fluid phase already at 20 °C. The latter interpretation is strengthened by data taken from fluorescence depolarization measurements with DPH. The r_o value recorded for DPH solubilized in the core of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K flower micelles in water at 20 °C is ~ 0.275, whereas for DPH solubilized in aqueous C₁₈-PNIPAM-C₁₈ 10K at 20 °C it is significantly lower (~ 0.22), confirming that in cold (20 °C) water the core of C₁₈-PNIPAM-C₁₈ 10K micelles is more fluid than that of aqueous C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K.⁴¹ The peculiar properties of the PiPrOx, compared to its structural isomer PNIPAM is attributable to the presence, along the polymer backbone, of tertiary amide nitrogens, which, as in the case of peptides and peptoids, impose steric constraints, direct the interactions of the polymer with surrounding water molecules, and eventually triggers the crystallization of the polymer from hot water. Our study indicates that hydrophobic end-group modification of the chain can, under some conditions, frustrate

polymer/polymer interaction as indicated by the reluctance of telechelic HM-PiPrOx to undergo crystallization from hot water.

3.7 Supporting information available (Appendix B)

HS-DSC thermograms showing the effect of the heating rate on the position of T_M (T_{Lo} and T_{Hi}). DSC traces of Me-PiPrOx-OH 10K and C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K in bulk. Light optical microscopy images presenting the formation of spherulites upon cooling melted samples of Me-PiPrOx-OH 10K and C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K. TEM images of the product obtained after a 24 h incubation at 70 °C of an aqueous solution of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K (10 g L⁻¹). Experimental protocol employed in the fluorescence anisotropy measurements. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

3.8 Acknowledgement

The authors thank Dr. P. Kujawa for critical reading of the manuscript and for valuable comments, and Dr. T. Koga (Kyoto University, Japan) for sharing data and helpful discussions. Also, we thank Dr. E. Hutter and Mr. A. Moquin for technical support during TEM preparation sample and imaging and Mr. Q. Zhang for help during XRD measurements. This work was supported by a research grant of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada to FMW, and by the FQRNT Center for Self-Assembled Chemical Structures.

3.9 References and Notes

1. Ball, P. *Chem. Rev.* **2008**, 108, (1), 74-108.
2. Yekta, A.; Xu, B.; Duhamel, J.; Adiwidjaja, H.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1995**, 28, (4), 956-966.
3. Tanaka, F.; Edwards, S. F. *Macromolecules* **1992**, 25, (5), 1516-1523.
4. Koga, T.; Tanaka, F. *Eur. Phys. J. E* **2005**, 17, (2), 115-118.

5. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. Alexandridis, P., Lindman, B., Ed.; Elsevier: New York, 2000.
6. Kaczmarek, J. P.; Glass, J. E. *Macromolecules* **1993**, *26*, (19), 5149-5156.
7. Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, (1), 341-348.
8. Heskins, M.; Guillet, J. E. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, 1441-1455.
9. François, J.; Beaudoin, E.; Borisov, O. *Langmuir* **2003**, *19*, (24), 10011-10018.
10. Litt, M.; Rahl, F.; Roldan, L. G. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1969**, *7*, 463-473.
11. Kobayashi, S.; Saegusa, T., *Ring-Opening Polymerization*. Ivin, K. J., Saegusa, T., Ed., Elsevier Applied Science, Essex: UK, 1984; Vol. 2, p 761-780.
12. Park, J. S.; Akiyama, Y.; Winnik, F. M.; Kataoka, K. *Macromolecules* **2004**, *37*, (18), 6786-6792.
13. Diab, C.; Akiyama, Y.; Kataoka, K.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2004**, *37*, (7), 2556-2562.
14. Meyer, M.; Antonietti, M.; Schlaad, H. *Soft Matter* **2007**, *3*, (4), 430-431.
15. Demirel, A. L.; Meyer, M.; Schlaad, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, (45), 8622-8624.
16. Chen, F. P.; Ames, A. E.; Taylor, L. D. *Macromolecules* **1990**, *23*, (21), 4688-4695.
17. Obeid, R.; Maltseva, E.; Thünemann, A. F.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2009**, *42*, (6), 2204-2214.
18. Kujawa, P.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, (12), 4130-4135.
19. Lin, L. N.; Brandts, J. F.; Brandts, J. M.; Plotnikov, V. *Anal. Biochem.* **2002**, *302*, (1), 144-160.
20. Laukkanen, A.; Valtola, L.; Winnik, F. M.; Tenhu, H. *Macromolecules* **2004**, *37*, (6), 2268-2274.
21. Beezer, A. E.; Loh, W.; Mitchell, J. C.; Royall, P. G.; Smith, D. O.; Tute, M. S.; Armstrong, J. K.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A. *Langmuir* **1994**, *10*, (11), 4001-4005.
22. Nemethy, G.; Scheraga, H. A. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, (3), 680-689.
23. Kresheck, G. C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, (34), 6596-6600.
24. Sasisanker, P.; Oleinikova, A.; Weingartner, H.; Ravindra, R.; Winter, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, (8), 1899-1905.

25. Blandamer, M. J.; Briggs, B.; Burgess, J.; Cullis, P. M.; Eaton, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, (8), 1169-1175.
26. Mori, T.; Hirano, T.; Maruyama, A.; Katayama, Y.; Niidome, T.; Bando, Y.; Ute, K.; Takaku, S.; Maeda, Y. *Langmuir* **2009**, 25, (1), 48-50.
27. Tiktopulo, E. I.; Uversky, V. N.; Lushchik, V. B.; Klenin, S. I.; Bychkova, V. E.; Ptitsyn, O. B. *Macromolecules* **1995**, 28, (22), 7519-7524.
28. Ebel, H.; Grabitz, P.; Heimbürg, T. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, (30), 7353-7360.
29. Heerklotz, H.; Tsamaloukas, A.; Kita-Tokarczyk, K.; Strunz, P.; Gutberlet, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (50), 16544-16552.
30. Heerklotz, H.; Seelig, J. *Biophys. J.* **2002**, 82, (3), 1445-1452.
31. Messerly, J. F.; Guthrie, G. B.; Todd, S. S.; Finke, H. L. *J. Chem. Eng. Data* **1967**, 12, (3), 338-346.
32. Naumann, C. A.; Brooks, C. F.; Fuller, G. G.; Lehmann, T.; Ruehe, J.; Knoll, W.; Kuhn, P.; Nuyken, O.; Frank, C. W. *Langmuir* **2001**, 17, (9), 2801-2806.
33. Thünemann, A. F. *Private communication*.
34. Shan, J.; Chen, J.; Nuopponen, M.; Tenhu, H. *Langmuir* **2004**, 20, (11), 4671-4676.
35. Luo, S.; Xu, J.; Zhu, Z.; Wu, C.; Liu, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (18), 9132-9139.
36. Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Durand, D. *Macromolecules* **1997**, 30, (17), 4952-4958.
37. Nojima, R.; Sato, T.; Qiu, X.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2008**, 41, (2), 292-294.
38. Kujawa, P.; Watanabe, H.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Eur. Phys. J. E* **2005**, 17, (2), 129-137.
39. Shinitzky, M.; Barenholz, Y. *Biochim. Biophys. Acta* **1978**, 515, (4), 367-94.
40. Ringsdorf, H.; Venzmer, J.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **1991**, 24, (7), 1678-1686.
41. The r_0 value for DPH in aqueous C₁₈-PNIPAM-C₁₈ 10K solution was measured under conditions given in SI.6. using a polymer synthesized by Drs. X-P. Qiu, and K. Shivaji Sharma (University of Montreal); unpublished results. .

Appendix B. Supporting information (SI.3)

This manuscript is a follow-up of an article we recently published in *Macromolecules* (2009, 42, (6), 2204-2214) (see chapter 2) on the preparation and characterization of series of hydrophobically end-modified polymers (HM-polymers). Here, we draw out the phase diagrams of hydrophobically-modified poly(2-isopropyl-2-oxazolines) (HM-PiPrOx) in water, on the basis of studies by microcalorimetry, turbidity, and fluorescence depolarization measurements, coupled with XRD measurements of samples obtained after prolonged heating in hot water. I carried out all the measurements and data interpretation. Pr. F. Tanaka was very helpful for valuable and critical comments on data interpretation.

SI.3.1 High-Sensitivity Differential Scanning Calorimetry (HS-DSC): Effect of prolonged sample heating

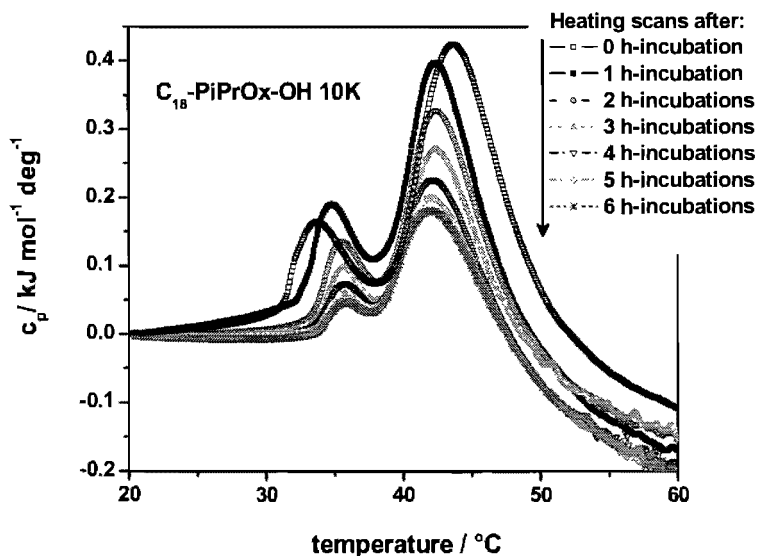


Figure SI.3.1: Microcalorimetric endotherms (polymer concentration: 1.0 g L^{-1}) of six consecutive heating scans of aqueous solutions of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-OH 10K}$ at a constant rate ($0.3^{\circ}\text{C min}^{-1}$) separated by 1 h-incubation at 80°C

SI.3.2. Optical Microscopy: Crystallization

A Zeiss Axioscop polarizing microscope equipped with a Linkam hot stage, a temperature controller, and a cooling unit was used to follow the growth of the spherulites. Microphotographs were recorded with a Toshiba HVD27 3CCD camera. A $\lambda/4$ plate was used to facilitate the observations of the extinction patterns produced. The polymer sample (Me-PiPrOx-OH 10K or C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K), as synthesized (see above), was heated at 210 °C for 1 min. It was cooled at a rate of 40 °C min⁻¹ to the crystallization temperature (150 °C) and kept at this temperature (± 0.1 °C). Bright field and phase contrast modes were used to make morphological observations of the specimen during and after isothermal crystallization.

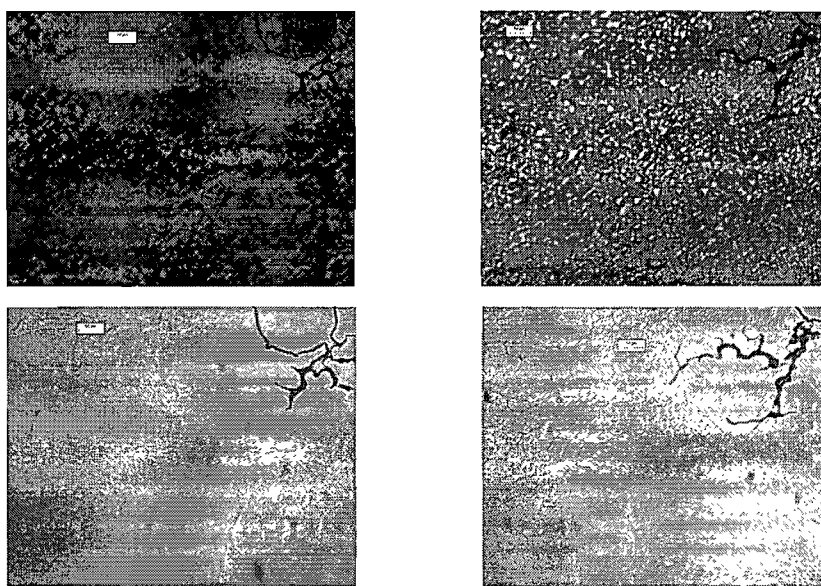
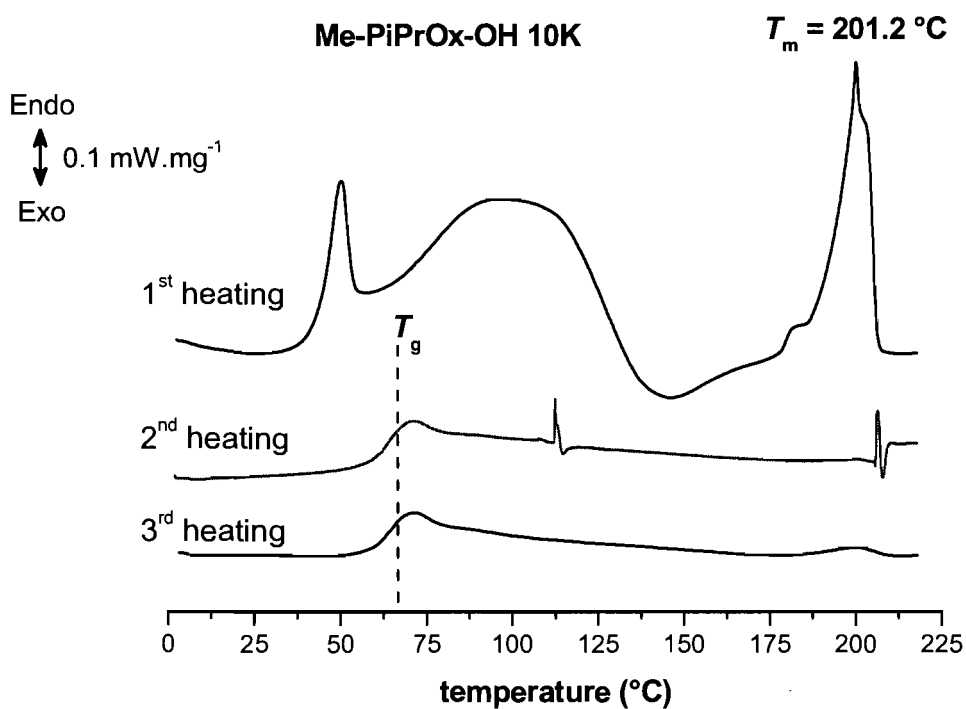
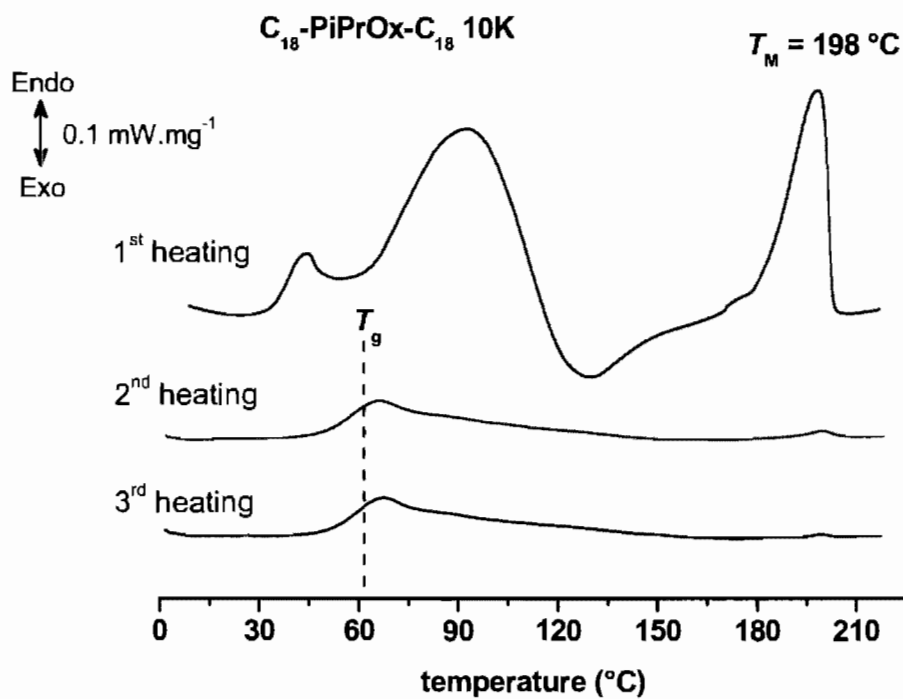


Figure SI.3.2: Polarized (top) and no-polarized (bottom) light optical microscopy images for Me-PiPrOx-OH 10K (left) and C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K (right), as synthesized, after isothermal crystallization.

SI.3.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC): Determination of T_m and T_g

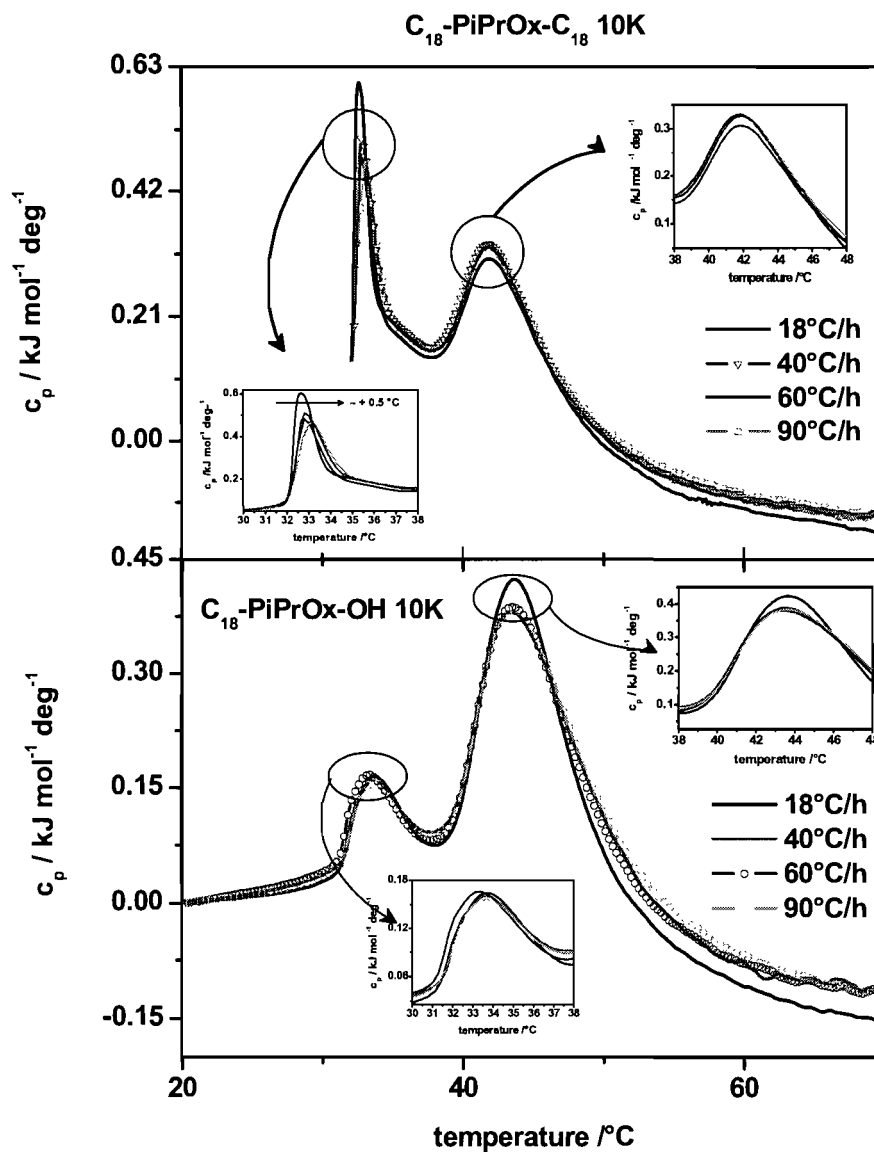
DSC was carried out with a TA instruments Q1000 differential scanning calorimeter. The temperature scale was calibrated with an indium standard. An empty stainless steel sample pan was used as the reference, and the baseline was established by performing a scan using an empty pan. About 10 mg of a polymer (Me-PiPrOx-OH 10K or telechelic HM-PiPrOx 10K) as synthesized (not subjected to prolonged heat-treatment in water) was weighed into a pan, which was hermetically sealed. The pan was placed on the DSC sample tray. Heating and cooling scans were performed at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The sample chamber was continuously purged with dry nitrogen. The melting point temperature (T_{mp}) was taken at the maximum point of the endothermic peak and the glass transition temperature (T_g) at the midpoint of the heat capacity jump.





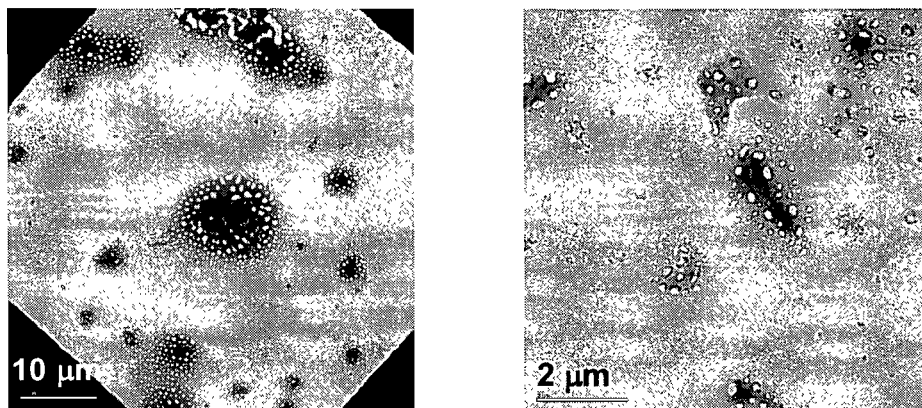
SI.3.3: DSC heating curves of (top) Me-PiPrOx-OH 10K, and (bottom) C_{18} -PiPrOx- C_{18} 10K in bulk (heating rate: $10^\circ\text{C min}^{-1}$)

SI.3.4. High-Sensitivity Differential Scanning Calorimetry (HS-DSC): Scanning rate effect



SI.3.4: HS-DSC thermograms showing the effect of the heating rate on the position of T_M (T_{Lo} and T_{Hi}) of semi- and telechelic HM-PiPrOx 10K ($c = 1.0 \text{ g L}^{-1}$)

SI.3.5. Transmission Electron Microscopy (TEM)



SI.3.5: TEM images of the product obtained after a 24 h incubation at 70 °C of an aqueous solution of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 10K (10 g L⁻¹).

SI.3.6. Fluorescence: Anisotropy measurements

Steady-state fluorescence spectra were recorded on a Varian Cary Eclipse spectrometer equipped with a GRAMS/32 data analysis system. For fluorescence depolarization measurements, the spectrometer was fitted with two Glan-Thompson polarizers in the L-format configuration. Temperature control of the samples was achieved using a water-jacketed cell holder connected to a Cary circulating water bath. The temperature of the sample fluid was measured with a thermocouple immersed in a water-filled cell placed in one of the four cell holders in the sample compartment.

The slit settings were 2.5 nm for both excitation and emission monochromators. The probe was 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene (DPH). The excitation and emission wavelengths were set at 360 and 428 nm, respectively. The fluorescence anisotropy (r) was calculated from the relationship:

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}}$$

where $G = I_{VH}/I_{HH}$ is an instrumental correction factor and I_{VV} , I_{VH} , and I_{HH} refer to the resultant emission intensities at 428 nm polarized in the vertical or horizontal planes

(second subindex) upon excitation with either vertically or horizontally polarized light (first subindex). The values reported in the text are averages of five measurements (standard error ± 0.01). Samples for analysis were prepared as follows. A stock solution of DPH (10 μl , 0.5 mM) in tetrahydrofuran was placed in a flask. The solvent was removed under a stream of nitrogen. Water was added in the flask such that the final DPH concentration was 1.0 μM . Polymer/DPH solutions (1.0 g L^{-1}) were prepared by dissolving each polymer in aqueous DPH (1.0 μM). The mixture was stirred vigorously at room temperature overnight. Fluorescence depolarization data were recorded at fixed temperature intervals while polymer/DPH solutions were heated at a constant rate ($\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) from 17 to 53 $^{\circ}\text{C}$ within the spectrometer sample holder.

Chapitre 4: Temperature-Dependent Interfacial Properties of Hydrophobically End-Modified Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)s Assemblies at the Air/Water Interface and on Solid Substrate †

4.1 Abstract

We describe herein the properties at the air/water (A/W) interface of hydrophobically end-modified (HM) poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (PiPrOx) bearing an *n*-octadecyl chain on both termini (telechelic HM-PiPrOx) or on one chain end (semitelechelic HM-PiPrOx) for different subphase temperatures and spreading solvents using the Langmuir film balance technique. The polymer interfacial properties revealed by the π -*A* isotherms depend markedly on the architecture and molecular weight of the polymer. On cold water subphases (14° C), diffusion of PiPrOx chains onto water takes place for all polymers in the intermediate compressibility region (5 mN m⁻¹). At higher subphase temperatures (36 °C and 48 °C), the HM-PiPrOx film exhibited remarkable stability with time. Brewster Angle Microscopy (BAM) imaging of the A/W interface showed that the polymer assembly was not uniform and that large domains formed either isolated grains or pearl necklaces, depending on the polymer structure, concentration of the spreading solution and the subphase temperature. The Langmuir films were transferred onto hydrophilic substrates (silica) by the Langmuir-Blodgett (LB) technique and onto hydrophobic substrates (gold) by Langmuir-Schaefer (LS) film deposition, resulting in the formation of adsorbed particles ranging in size from 200 to 500 nm, depending on the polymer architecture and the substrate temperature. The particles presented “Janus”-like hydrophilic/hydrophobic characteristics.

† Rodolphe Obeid, Jin-Young Park, Rigoberto C. Advincula and Françoise M. Winnik. *J. colloid interface Sci.* 2009, in press.

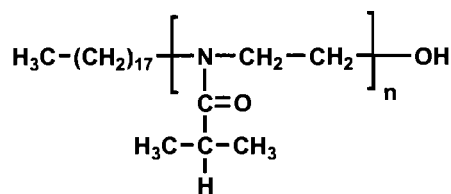
4.2 Keywords

Poly(2-isopropyl-2-oxazoline), Hydrophobically-modified polymers, Thermo-responsive polymers, Langmuir films, Air/water interface, Brewster Angle Microscopy (BAM), Langmuir Blodgett (LB), Langmuir-Schaefer (LS)

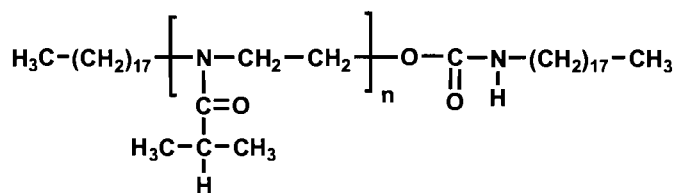
4.3 Introduction

Many practical applications of thermoresponsive polymers rely on the reversible heat-induced transition from hydrophilic to hydrophobic, and vice-versa, of a wet polymer/air interface. Commercial devices that rely on the sharpness, tunability, reversibility, and reliability of this transition are now available in areas as varied as chromatography,^{1, 2} microfluidics,³ cell culture, and tissue engineering.^{4, 5} These achievements have spurred a renewed interest in fundamental studies of polymer self-assembly at the air/water (A/W) interface particularly in the case of amphiphilic diblock copolymers.⁶⁻⁸ Less attention has been given to the interfacial properties of telechelic hydrophobically-modified (HM) polymers which consist of a hydrophilic backbone, mostly poly(ethylene oxide) (PEO), carrying an alkyl group at each chain end. These polymers have found applications as rheology modifiers for fluids used in cosmetics, foodstuff, pharmaceutical formulations, and coatings.⁹ Most fundamental studies on telechelic HM-polymers focus on the “bulk” properties of their aqueous solutions, rather than on their interfacial characteristics. A number of reports demonstrate that PEO chains modified with hydrophobic substituents, such as *n*-alkyl,¹⁰ perfluoro,¹¹ polyhedral oligomeric silsesquioxanes,¹² or double-chained lipids¹³ are able adsorb at the A/W interface upon end-group modification. End-modified HM-poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) derivatives¹⁴ also form Langmuir films at the A/W interface. The morphology, thickness, density and stability of the films depend markedly on the subphase temperature, in particular in the vicinity of 32 °C, the lower critical solution temperature of PNIPAM in bulk water.¹⁵

The work reported here pertains to a family of telechelic HM-poly(2-isopropyl-2-oxazoline) PiPrOx (Figure 4.1), in which the main chain is PiPrOx, a water-soluble polymer which undergoes a phase transition in water as the solution temperature exceeds a critical value ranging from 45 °C ($M_n = 6,000 \text{ g mol}^{-1}$) to 70 °C ($M_n = 2,000 \text{ g mol}^{-1}$).¹⁶ This polymer, together with its homologs poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(2-methyl-2-oxazoline), is biocompatible, biodegradable, and possesses stealth characteristics in vitro and in-vivo comparable to those of PEO.¹⁷ Poly(2-alkyl-2-oxazoline) are assessed currently as biomaterials, hydrogels, and drug carriers.¹⁸⁻²⁰ Studies of the interfacial properties of amphiphilic diblock copolymers with a (2-alkyl-2-oxazoline) blocks indicate the propensity of poly(2-alkyl-2-oxazoline) to adsorb at the A/W interface.²¹ A Poly(2-methyl-2-oxazoline) or a poly(2-ethyl-2-oxazoline) carrying a dialkyl phospholipid on one chain end (lipopolymer) also adsorb at the A/W interface, forming a quasi two-dimensional physical network as a result of strong hydrophobic interactions between the phospholipid head groups aligned in the air-phase, coupled with water mediated organization of the tethered poly(2-alkyl-2-oxazoline) chains in the subphase.²²⁻²⁶



Semitelechelic HM-PiPrOx (C_{18} -PiPrOx-OH)



Telechelic HM-PiPrOx (C_{18} -PiPrOx- C_{18})

Figure 4.1: Chemical structure of the polymers investigated

We present here the temperature dependent A/W interfacial behavior of semitelechelic and telechelic HM-PiPrOX samples bearing one or two n-octadecyl chains, respectively, with various PiPrOX chain lengths. The polymers were recently prepared with a view towards their use in thermoresponsive systems.^{27, 28} The Langmuir films were characterized by surface pressure measurements, including isotherms, hysteresis profiles and relaxation data, and Brewster Angle Microscopy (BAM), as a function of the composition and concentration of the spreading solution and of the subphase temperature. The morphologies of the Langmuir-Blodgett and the Langmuir-Schaeffer films transferred onto hydrophilic silica substrates and on hydrophobic butanethiol-coated gold substrates were analyzed by Atomic Force Microscopy. The water contact angle of the transferred films was determined as a function of temperature.

4.4 Experimental Section

4.4.1 Materials

Water was deionized with a Millipore Milli-Q system. All solvents were reagent grade and used as received. The HM-PiPrOX samples were prepared and characterized as described previously.²⁷ Their molecular characteristics are listed in Table 1. HPLC grade chloroform (CHCl₃) (Aldrich 99.8%) and anhydrous ethyl alcohol (EtOH) (Commercial Alcohols Inc) were used for the preparation of HM-PiPrOX solutions.

Table 4.1: Physical Properties of the Polymers Investigated^a

polymer	M_n^a	M_w/M_n^a	n^b	T_{cp}^c
C ₁₈ -PiPrOx-OH 7K	6700	1.21	57	32.5
C ₁₈ -PiPrOx-OH 10K	9900	1.17	85	33.2
C ₁₈ -PiPrOx-OH 13K	12800	1.16	111	39.0
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 7K	7000	1.15	57	31.6
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 10K	10300	1.15	85	32.1
C ₁₈ -PiPrOx-C ₁₈ 13K	13100	1.18	111	34.9

^a M_n and M_w : number- and weight-average molecular weight from GPC analysis. ^b Number of monomer units. ^c T_{cp} : cloud point, from turbidity measurements (polymer concentration: 1.0 g L⁻¹, ref 27)

4.4.2 Langmuir isotherms

Surface pressure–area (π - A) isotherms were obtained using a KSV Minitrough kept in a dust shield enclosure. The total trough surface area was 364×75 mm² with a trough volume \sim 300 mL. The trough area was robotically controlled by two hydrophobic barriers that compressed the spread film symmetrically and bilaterally at a rate of 20 mm min⁻¹ (30 cm² min⁻¹; \cong 4Å² per monomer unit.min⁻¹). The Wilhemly plate was placed in the middle of the trough facing (parallel to) the moving barriers. All measurements were made at 14°C unless otherwise noted. Prior to each trial, the water surface was cleaned by aspiration, such that the measured surface pressure remained < 0.20 mN m⁻¹ over a full compression. Surface pressure measurements were made from a roughened platinum Wilhemly plate, which was flame-cleaned prior to each trial. HM-PiPrOx solutions were spread on the subphase using a gas-tight Hamilton syringe (the spreading volume ranged from 10 to 40 μ L). Spreading solutions were prepared 24 h prior to use to allow for equilibration and were used within 2 days. Solutions of HM-PiPrOx in chloroform had a concentration of about 0.275 g L⁻¹ and in CHCl₃/EtOH (50:50, v/v) a concentration of 0.275 or 0.55 g L⁻¹. The spreading solution was deposited dropwise at regularly spaced locations on the trough. In all trials, a 20 min evaporation period was maintained prior to compression. Each

measurement was repeated at least three times to check the reproducibility of the isotherms, which in all cases was reproducible with deviations of less than $\pm 1 \text{ \AA}^2$ per monomer unit.

4.4.3 Hysteresis compression-expansion studies

Hysteresis measurements consisted of one compression/expansion cycle for HM-PiPrOx films deposited at the A/W interface by spreading 10 or 40 μL of a polymer solution prepared in CHCl_3 on the water subphase. The expansion was performed immediately after the compression was completed at the same barrier speed rate on the order of 4 \AA^2 per monomer unit. min^{-1} .

4.4.4 Isobaric creep measurements

Measurements were conducted at a constant surface pressure of 5 mN m^{-1} for different subphase temperatures (14, 36, and 48 $^\circ\text{C}$). The spreading solution (CHCl_3 40 μL) on the water subphase was compressed at a rate of 4 \AA^2 per monomer unit. min^{-1} at a constant surface pressure (5 mN m^{-1}). The change in the mean molecular area (*MMA*) was monitored as a function of time. At the end of the experiment, the area of the surface film (*A*) was compared to the initial area obtained at time zero (A_0). The difference $\Delta A = A - A_0$ was used to determine the change in the *MMA* as a function of time.

4.4.5 Brewster angle microscopy (BAM)

Changes in film morphology at the A/W interface were monitored with a Brewster angle microscope (BAM), (Nanofilm Technology), during compression. The surface pressure isotherms (π -*A* curves) were recorded with a 550 cm^2 trough (Teflon Nima). An appropriate amount of HM-PiPrOx chloroform solution (0.55 and 1.35 g L^{-1}) was spread on the water subphase. After a 20 min waiting period, Langmuir films were compressed using a continuous barrier speed of $\sim 20 \text{ mm min}^{-1}$. The polarization of the incident laser beam (Nd/Yag $\sim 532 \text{ nm}$) was set to p- polarization, and the angle of incidence was adjusted to

the Brewster angle to get the lowest reflection from the pure water surface. To get information about the degree of order in the film, a rotatable polarizer was positioned between the reflected beam and the CCD camera. Images represent a surface of $275 \times 220 \mu\text{m}^2$ or $538 \times 430 \mu\text{m}^2$ with a lateral resolution of about 1 and 2 μm , respectively. Measurements were done in duplicates; there was no noticeable difference in the surface pressure versus area curves or the BAM images.

4.4.6 Contact angle measurements

Static contact angles were measured using an automated analyzer with a CCD camera (KSV Instruments Ltd., CAM 200), fitted with drop shape analysis software. It was used to determine the contact angle between the Langmuir-Blodgett Film on hydrophilic silicon substrates and drops (8 - 15 μL) of Milli-Q water.

4.4.7 Langmuir Blodgett (LB) / Langmuir Schäfer (LS) deposition

A KSV-2000 system (KSV Instruments, Finland) was utilized for Langmuir-Blodgett (LB)/Langmuir Schäfer (LS) depositions. Several cycles of aspirating-cleaning procedures with pure water were performed prior to measurement, where the two teflon-coated mobile barriers were moved inward to a maximum close position and outward to expose fresh A/W interface. The spreading solution (0.275 g L^{-1} in chloroform) was filtered using PTFE filters (pore size: $0.22 \mu\text{m}$) prior to use. A solution of each polymer (spreading volume: $40 \mu\text{L}$) was carefully dropped (5 - 7 μL droplet) in several spots on the water surface. The solvent was allowed to evaporate for about 10 min prior to compression. LB/LS deposition conditions were optimized to make a suitable transfer of HM-PiPrOx on substrates for AFM imaging analysis. For the LB deposited films, the semi- and telechelic HM-PiPrOx 7K interfacial assemblies were transferred onto clean hydrophilic surfaces (SiO_2 substrate) by the LB lift-up method with various lift-up speeds (10, 30, and 50 mm min^{-1}). Prior to use SiO_2 substrates were sonicated in acetone (15 min), milli-Q water (15 min), and isopropanol (10 min), dried under a stream of N_2 and then immersed into piranha

solution, (70/30 by volume $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) (**CAUTION**: strong oxidizing solution) for 50 min. They were washed with H_2O , sonicated in isopropanol and milli-Q water, respectively, and air-dried. For the LS film deposition on hydrophobic surfaces, 1-butanethiol was adsorbed on gold substrates. Clean gold-sputtered (thickness:100 nm) silicon substrates were prepared and rinsed with H_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ several times. Further oxygen plasma cleaning was performed for 2 min to remove residual impurities. The pretreated clean gold substrates were immersed in 1 mM 1-butanethiol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ for 24 h. After rinsing with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ several times, they were dried under a stream of N_2 gas and kept in a glass staining jar prior to use for LB transfer process. The surface hydrophobicity of alkylthiol self assembled monolayer (SAM) modified film before LB deposition was determined by the contact angle goniometry (KSV Instruments Ltd., CAM 200). The water static contact angle (θ) of all hydrophobic substrates was $\sim 94^\circ$. As in LB deposition, telechelic/semitelechelic HM-PiPrOx 7K films were prepared at a specific surface pressure. The modified substrates placed parallel to the water surface were moved down until contact with the film. The substrates were lifted up immediately upon soft-contact.

4.4.8 Atomic force microscopy

An atomic force microscope AFM (Agilent 5500 AFM/SPM System, Agilent Technologies) was used to investigate surface morphologies of the HM-PiPrOx LB/LS films. The AFM measurements were carried out with a piezoscanner ($9 \times 9 \mu\text{m}^2$) at room temperature. Using commercially available tapping mode tips (Nano ProbeTM, SPM Tips, resonance frequency in the range of 290 - 410 kHz), the AFM topographic images were flattened, filtered, and analyzed using the SPIP software (Scanning Probe Image Processor, Imagemet.com) for determining the dimensions of HM-PiPrOx nanoparticles collected and averaged by at least 10 measurements from the line profilometry of the AFM images. A temperature controller (321 Autotuning, Lakeshore) was used for temperature-driven contact angle measurements and AFM scanning.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Self-Assembly of the End-Modified Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)s on Cold Water Subphase

Langmuir Isotherm Studies. The surface pressure–area (π - A) isotherms obtained by spreading solutions of semi- and telechelic HM-PiPrOx samples (7, 10 and 13 K) with a compression rate of 4\AA^2 per monomer unit.min⁻¹ are shown in Figure 4.2. All isotherms exhibit a slow increase in surface pressure upon compression followed by a sharp increase upon further compression before the collapse and a second slow increase, characteristic of the collapse region. This latter region of the isotherm increases slightly with π (pseudoplateau), indicating the formation of a condensed regime for pressures higher than 19 - 22 mN m⁻¹. Thus the compression induces a transition from an initial gaseous phase towards a liquid expanded region and then a condensed phase wherein the majority of chains are expected to contribute to the surface tension. Further compression ($3 < \text{mean molecular area (MMA)} < 8\text{\AA}^2$) resulted in another sharp increase in the surface pressure.

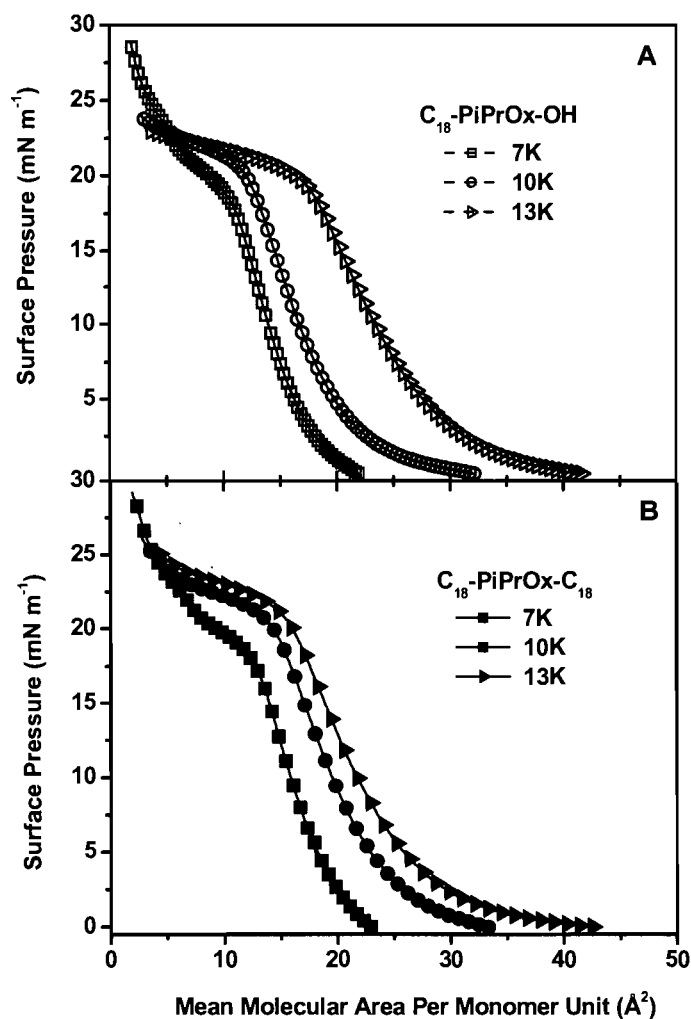


Figure 4.2: Representative π - A compression isotherms for C_{18} -PiPrOx-OH (A) and C_{18} -PiPrOx- C_{18} (B) ($M_n = 7, 10$ and $13K$) films deposited from $CHCl_3$ solutions ($40 \mu L$, $c = 0.275 \text{ g L}^{-1}$) at the A/W interface. Water subphase temperature: $14 \text{ }^\circ\text{C}$.

The slow increase at low density reflects the incremental adsorption of the polymer chains near the A/W interface. At higher density, the surface pressure increases strongly, due to the anchoring on the interface of hydrophobic end groups of the PiPrOx chain. The hydrophilic chains dive into the subphase while the n -alkyl chains remain at the surface. The film may be viewed as a polymer brush under compression. For pressures higher than

19 to 22 mN m⁻¹, the grafted polymer layer is no more stable, possibly due to a dynamical effect, as suggested by Barentin et al.²⁹ in their study of end capped PEO at the A/W interface. The effect of the hydrophobic ends can be observed also at high surface coverage ($MMA < 8 \text{ \AA}^2$, dense regime); the surface pressure recorded for telechelic polymers was slightly higher than that recorded of their semitelechelic analogs. This implies that telechelic HM-PiPrOx chains are anchored more strongly near the interface than the semitelechelic HM-PiPrOx chains, leading to a change in the packing/ordering of the *n*-octadecyl chains at the A/W interface. This feature is consistent with the fact that the second increase of the surface pressure after the pseudoplateau is higher for telechelic polymers. Extrapolation to zero surface pressure of the nearly linear region (5 - 15 mN m⁻¹) gives the limiting area per iPrOx repeat unit (A_θ). The A_θ value for both semitelechelic and telechelic HM-polymers increases from 19 to 30 \AA^2 (Figure 4.3, A), with increasing polymer molecular weight (Figure 4.2, A). Its magnitude is similar to the reported value 28 \AA^2 for telechelic PNIPAM 15K.¹⁴

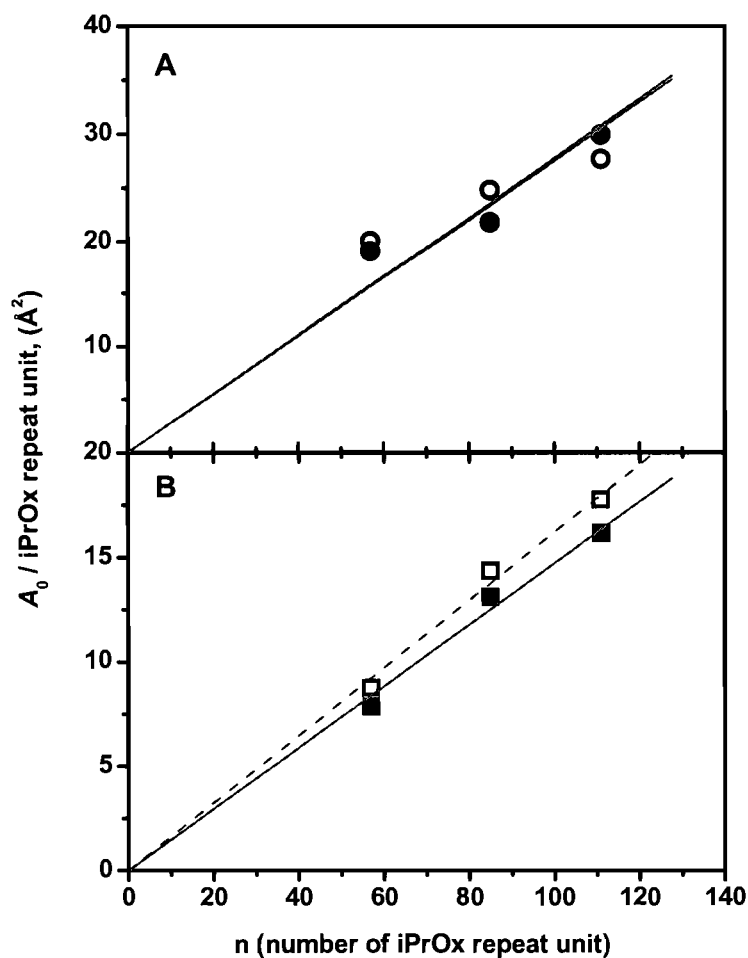


Figure 4.3: Changes of the limiting areas (A_0) of (closed symbols) C₁₈-PiPrOx-OH and (open symbols) C₁₈-PiPrOx-C₁₈ films deposited from: (A) CHCl₃ (40 μL, $c = 0.275 \text{ g L}^{-1}$) solutions and (B) a CHCl₃/EtOH (50:50, v/v) solvent mixture (40 μL, $c = 0.55 \text{ g L}^{-1}$) at the A/W as a function of the number of monomer units. Water subphase temperature: 14 °C.

Representative isotherms of films were recorded as a function of the spreading solution (10 μL to 40 μL, $c \sim 0.275 \text{ g L}^{-1}$), as exemplified in Figure SI.4.1 (Supporting Information) in the case of semitelechelic HM-PiPrOx 7K. Within this spreading volume range, the isotherms show a constant initial onset of the surface pressure increase and a constant A_0 value ($18.5 \pm 0.5 \text{ Å}^2$) indicating that spreading occurs without concentration-

dependent effects. However the A_0 value for the semitelechelic HM-PiPrOx 7K depends on the composition of the spreading solvent: it is higher for isotherms obtained starting from a polymer solution in CHCl_3 , compared to a $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ polymer solution for which $A_0 \sim 7.5 \pm 0.3 \text{ \AA}^2$ (Figure SI.4.2). The lower A_0 values of HM-PiPrOx samples in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (Figure 4.3, B) may indicate the occurrence of polymer aggregation caused either by the diffusion of the subphase water within the solvent mixture or by the diffusion of ethanol which is more miscible in water than chloroform, in the subphase after spreading. It may also indicate partial immersion of the PiPrOx chain onto the subphase as a result of higher ethanol miscibility in water. The reduction in the surface limiting area with the $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ solvent mixture highlights the increased solubility of the PiPrOx segments in water resulting in a less ideal solid-state packing of the alkyl end groups, e.g. more solubilized to the subphase.

Brewster angle microscopy (BAM) imaging. The BAM imaging was carried out for films of telechelic HM-PiPrOx 7K polymer. Changes in the interfacial polymer morphology were monitored in real time throughout the compression of this polymer at the A/W interface spread onto the water subphase from CHCl_3 solutions of $c \sim 0.55$ or 1.35 g L^{-1} under conditions similar to those described earlier, taking into account the different dimensions of the troughs. A series of images gathered during the compression process is shown in Figure 4.4. At the higher polymer concentration ($V = 60 \text{ \mu L}$, $c \sim 1.35 \text{ g L}^{-1}$), bright grains, attributed to the aggregation of the HM-PiPrOx polymers on the interface, formed immediately upon initiation of the compression. The grains or aggregates surface density increased progressively as the film was compressed further between a surface pressure of $\pi \approx 5 \text{ mN m}^{-1}$ and $\pi \approx 20\text{--}25 \text{ mN m}^{-1}$. At 25 mN m^{-1} , more structured domains formed. The contrast of the telechelic HM-PiPrOx grains increased markedly with increasing surface pressure. However, the domains did not merge into a homogeneous film, and resisted compression with no sign of desorption. Starting with a lower polymer concentration ($V = 60 \text{ \mu L}$, $c \sim 0.55 \text{ g L}^{-1}$), smaller domains formed at 25 mN m^{-1} . Visualization using a dynamic crossed polarizer failed to detect any birefringence, confirming the amorphous nature of the interfacial assembly and the absence of optical anisotropy and liquid crystallinity.

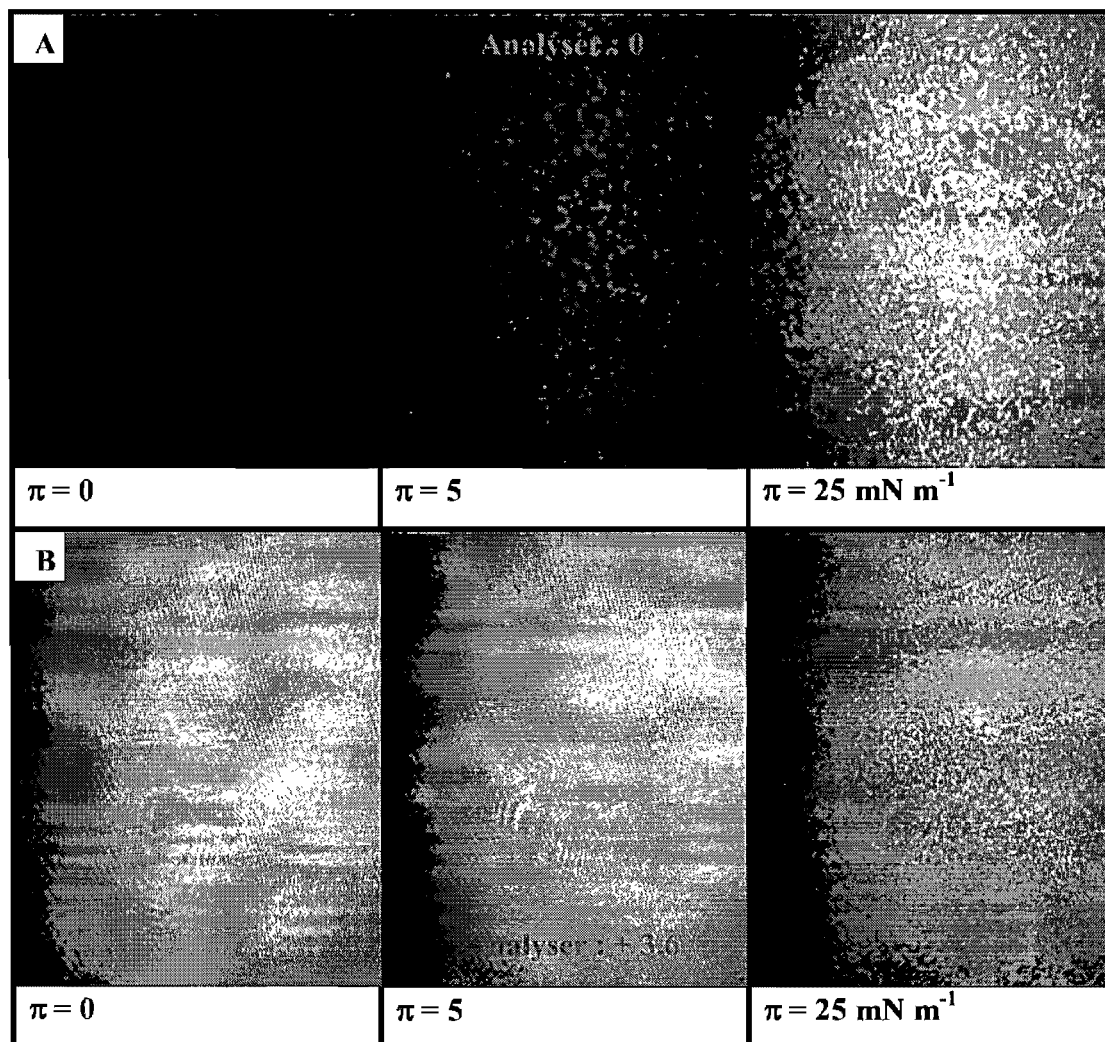


Figure 4.4: BAM images recorded for different surface pressures, as indicated in the figure, for $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-C}_{18}$ 7K cast onto a cold water subphase ($T = 14^\circ\text{C}$) at two different spreading concentrations: (A) $c \sim 1.35 \text{ g L}^{-1}$ and (B) $c \sim 0.55 \text{ g L}^{-1}$ (spreading volume: $60 \mu\text{L}$, solvent: CHCl_3). The images cover an area of $538 \times 430 \mu\text{m}^2$ with a lateral resolution of $2 \mu\text{m}$.

Hysteresis compression/expansion studies. The compression/expansion cycle was reversible for all polymers, but only when the spreading concentration was kept low ($10 \mu\text{L}$, $c \sim 0.275 \text{ g L}^{-1}$). For higher concentrations, hysteresis was observed after the first

compression as shown (Figure SI.4.3) by representative compression/expansion cycles for semitelechelic HM-PiPrOx 7K films deposited from a CHCl_3 polymer solution ($c \sim 0.275 \text{ g L}^{-1}$). This hysteresis may be described as "partially reversible" and may indicate the formation of HM-PiPrOx chains entanglement during compression. It is expected that upon compression, the polymer chains at the A/W interface undergo a conformational rearrangement with the terminal *n*-octadecyl chains anchored in the air phase and PiPrOx main chain dangling in the subphase, with the "train-to-loop or tail" upon compression and, conversely, a "loop or tail-to-train" transition during expansion. However, due to chain entanglement upon compression and also, due to the hydrophobic associative forces keeping the long alkyl end groups close to each other, the chains may not have enough time to recover the initial conformation in the expansion process, leading to the observed hysteresis. This hysteresis was observed also when polymers solutions were prepared in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ and used under the same conditions.

Isobaric Creep measurements. Polymers were deposited by spreading from a CHCl_3 solution on the A/W interface. Then, the barrier was allowed to move freely to keep the surface pressure constant (about 5 mN m^{-1}) over a period of 40 min. The assembly of HM-PiPrOx polymers onto the interface was not stable, as indicated by the slow and constant decrease with time of $\Delta A = A - A_0$ (Figure 4.5). The changes in the *MMA* of the assemblies of telechelic HM-PiPrOx are smaller than those of their semitelechelic analogs, confirming that telechelic HM-PiPrOx chains are anchored more strongly than the semitelechelic HM-PiPrOx on the interface. We also carried out isobaric creep measurements on HM-PiPrOx polymers at the A/W interface obtained by spreading a polymer solution prepared in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$. Similar results have been observed.

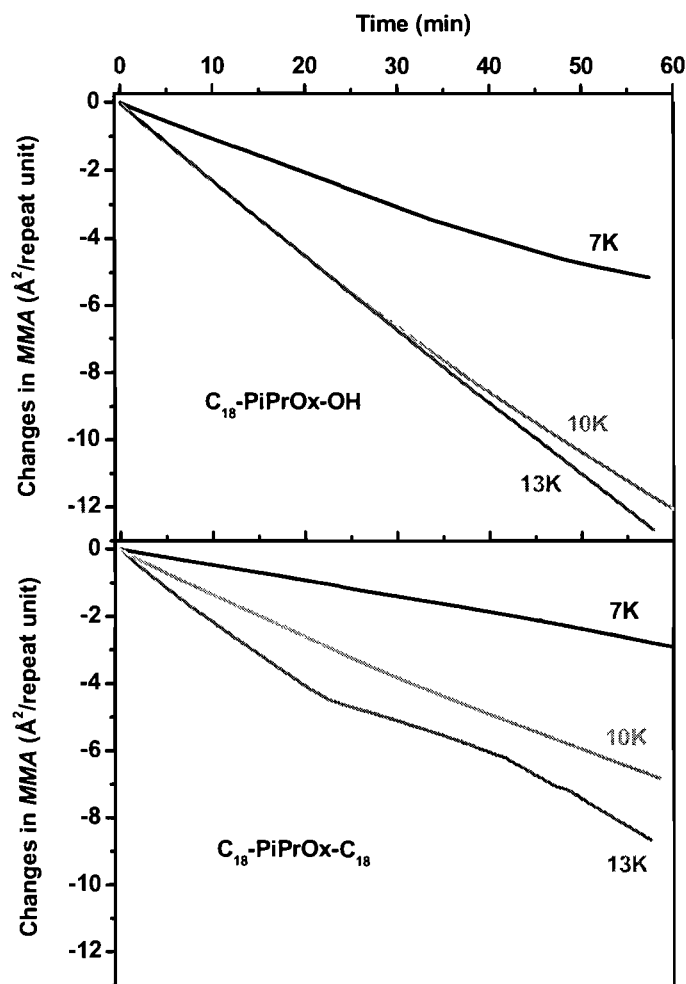


Figure 4.5: Changes with time of the *MMA* (at a constant surface pressure of 5 mN m^{-1}) of (top) C_{18} -PiPrOx-OH and (bottom) C_{18} -PiPrOx-C₁₈ films at a subphase temperature of 14°C .

A close examination of the isotherm studies measured with HM-PiPrOx polymers reveals that the changes with time of the *MMA* of the semitelechelic HM-PiPrOx 13K are significantly larger than those of semitelechelic HM-PiPrOx 7K. Also, the isotherm of semitelechelic HM-PiPrOx 13K reaches a pseudo (quasi)-equilibrium pressure without additional increase of surface pressure at higher surface coverage, unlike the situation observed with the other semitelechelic HM-PiPrOx. This implies that short PiPrOx chain are confined more strongly on the interface than longer PiPrOxs leading to a better ordering

of the *n*-octadecyl chains at the A/W interface. Increasing the polymer molecular weight of semitelechelic HM-PiPrOx also enhances the solubility of the polymer into water, which favors desorption of polymer chains from the interface at high surface coverage.

A previous study of the self-assembly of HM-PiPrOx polymers in water revealed that the hydrophilic/lipophilic balance of semitelechelic HM-PiPrOx 13K is such that this polymer is molecularly dissolved in water with no tendency towards self-assembly, whereas shorter semitelechelic HM-PiPrOx exist in water in the form of star micelles of hydrodynamic radius $R_H \sim 8$ nm.²⁷ The differences observed on the A/W interface can be related to the reluctance of semitelechelic HM-PiPrOx 13K to self assemble in bulk water, as depicted in Figure 4.6 where we represent the changes in the conformation and self-assembly of the various HM-PiPrOx polymers as a function of surface pressure. At low surface coverage, the water soluble semitelechelic HM-PiPrOx 13K primarily occupies surface sites as “trains”. As the compression increases, the polymer tends to escape from the A/W interface and dissolve in the aqueous subphase. As a result, the polymer surface concentration on the interface remains quasi-constant (the isotherm reaches a quasi-equilibrium pressure). However, isotherms of the semitelechelic HM-PiPrOx (7K and 10K) are characterized by a second increase (more pronounced in case of semitelechelic HM-PiPrOx 7K) of the surface pressure implying that HM-PiPrOx chains self assemble on the interface. The behavior of the semitelechelic HM-polymers on the A/W interface is more sensitive to the hydrophilic/lipophilic balance than in bulk water. The onset of micellization (c_{mic}) of the semitelechelic HM-PiPrOx 10K is only slightly larger (0.016 g L⁻¹) than that of the corresponding semitelechelic HM-PiPrOx 7K (0.012 g L⁻¹), data taken from ref 27, which implies that the semitelechelic HM-PiPrOx 10K is slightly more soluble in water. This tendency is emphasised at the A/W interface; the semitelechelic HM-PiPrOx 10K shows a significantly higher affinity to dissolve in the water subphase. It is interesting to note that introducing two terminal *n*-octadecyl chains to a PiPrOx 13K main chain increases the stability of the interfacial layer of the telechelic polymer compared to the corresponding semitelechelic HM-polymer. The anchored *n*-octadecyl chains force the PiPrOx chains (as “loops or tails” at the A/W interface) to be confined more strongly on the interface.

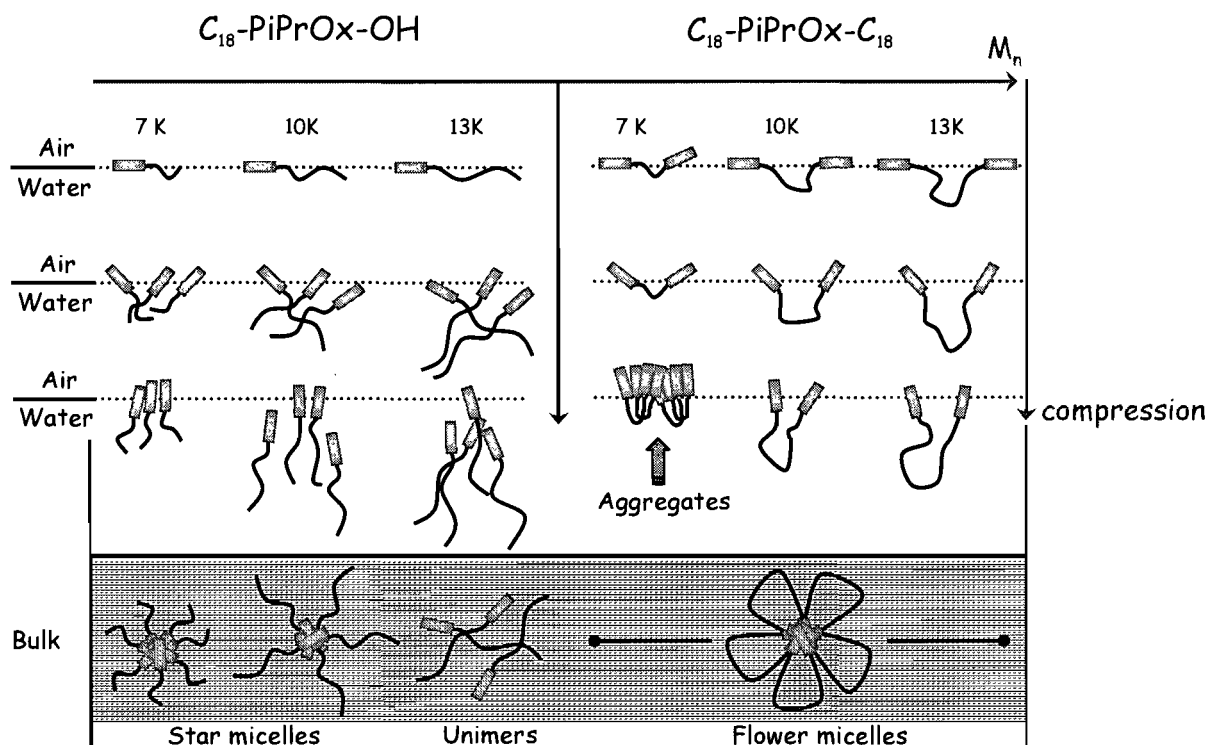


Figure 4.6: Schematic depiction of possible conformations and self-assembly of the various HM-PiPrOx polymers as a function of surface pressure and at a subphase temperature of 14 °C.

4.5.2 Self-Assembly of the End-Modified Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) on Hot Water Subphase

The properties of HM-PiPrOx solutions in water are affected by the solution temperature, as described by Obeid et al.^{27, 28} We summarize here the results of this study, as it served as a basis for the design of the interfacial studies described next. Solutions of semitelechelic HM-PiPrOx 13K, which do not micellize in cold water (see above), have a cloud point (T_{cp}) of 39°C determined by turbidimetry. This temperature corresponds also to the maximum of the endotherm recorded by microcalorimetry (T_M), which indicates the dehydration and subsequent aggregation of the PiPrOx chains in solution. In the case of

micellar HM-PiPrOx solutions (e.g. solutions of the telechelic and semitelechelic HM-PiPrOx 7K and 10K), the onset at turbidity occurs at a temperature (T_{cp}) lower than T_M , the dehydration temperature of the PiPrOx chain. This decoupling of T_{cp} and T_M , which is a characteristic of telechelic HM-polymers, such as telechelic PEO³⁰ and PNIPAM³¹, also occurs in the case of all the telechelic and semitelechelic HM-PiPrOx, except semitelechelic HM-PiPrOx 13K, as described above. The T_{cp} corresponds to the formation of large aggregates consisting of interconnected networks of hydrated chains. The temperature of the transition ($T_M \sim 41$ °C to 47 °C, depending on polymer molecular weight and concentration) corresponds to the dehydration of the PiPrOx chains with collapse and further association of the large aggregates formed at T_{cp} .

In the following sections, we focus on the heat-induced changes in polymer assembly on the A/W interface, first using the Langmuir balance method and BAM microscopy, second by contact angle and AFM measurements of Langmuir films transferred on substrates. The temperature dependence of the Langmuir isotherms of HM-PiPrOxs was examined for three different subphase temperatures at 14°C (well below the T_{cp} , circles), 36°C (above the T_{cp} , squares) and 48 °C (above the T_M , triangles) as exemplified in Figure 4.7 in the case of the semi- and telechelic HM-PiPrOxs 7K and 13K. Both the pseudoplateau surface pressure of the isotherms and the collapse pressure, indicated by arrows in Figure 4.7, shift to higher values ($\sim + 3 - 4$ mN m⁻¹) as the temperature of the subphases increases from 14°C to 48°C. The A_0 values decreased slightly with increasing temperature ($\sim 1 - 2$ Å²). It is important to note that these changes occurred mostly near 36 °C, the temperature corresponding to the aggregation of micelles in bulk water. Further increase in temperature has no significant effect on the HM-PiPrOx isotherms.

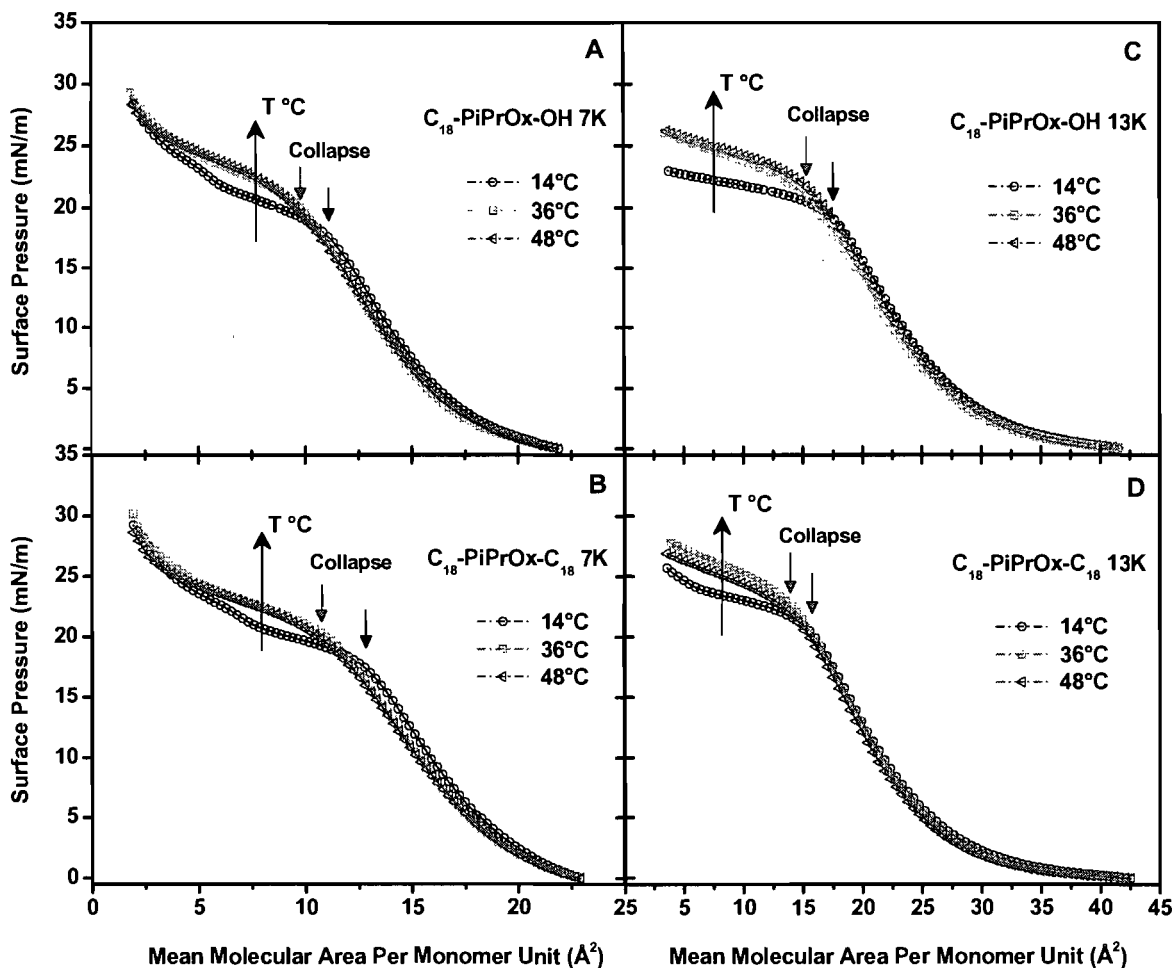


Figure 4.7: Representative π - A compression isotherms for (top) C_{18} -PiPrOx-OH 7K (A), 13K (C) and (bottom) C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K (B), 13K (D) films deposited from a $CHCl_3$ solution ($40 \mu\text{L}$, $c = 0.275 \text{ g L}^{-1}$) at the A/W interface and at three subphase temperatures: 14, 36 and 48 °C.

The increase with temperature of the surface pressure reflects an enhancement of the polymer adsorption onto the A/W interface. On a cold water subphase, hydrated HM-PiPrOx chains adsorbed at the A/W interface restrict further adsorption of polymers from the subphase by steric interactions. As the temperature reaches T_{cp} , the HM-PiPrOx chains

assemble into aggregates, leading to densely packed 2-D structures (lower A_0), strongly anchored on the A/W interface. These conclusions were confirmed by studying the stability of the HM-polymers on the air/heated-water interface for two different subphase temperatures, 36°C ($T > T_{cp}$) and 48°C ($T > T_M$) (Figure 4.8). In the case of the semi- and telechelic HM-PiPrOx 7K, equilibrium surface pressure was reached after ~ 5 min (Figure 4.8, left) when the water subphase was heated to 36 °C and instantaneously for a subphase temperature of 48°C (Figure 4.8, right). The changes with time of the MMA of the assemblies of HM-PiPrOx 7K are smaller than those of HM-PiPrOx 13K, confirming that the assemblies formed with shorter HM-PiPrOx chains are more strongly confined on the interface, leading to less polymer loss by diffusion into the subphase.

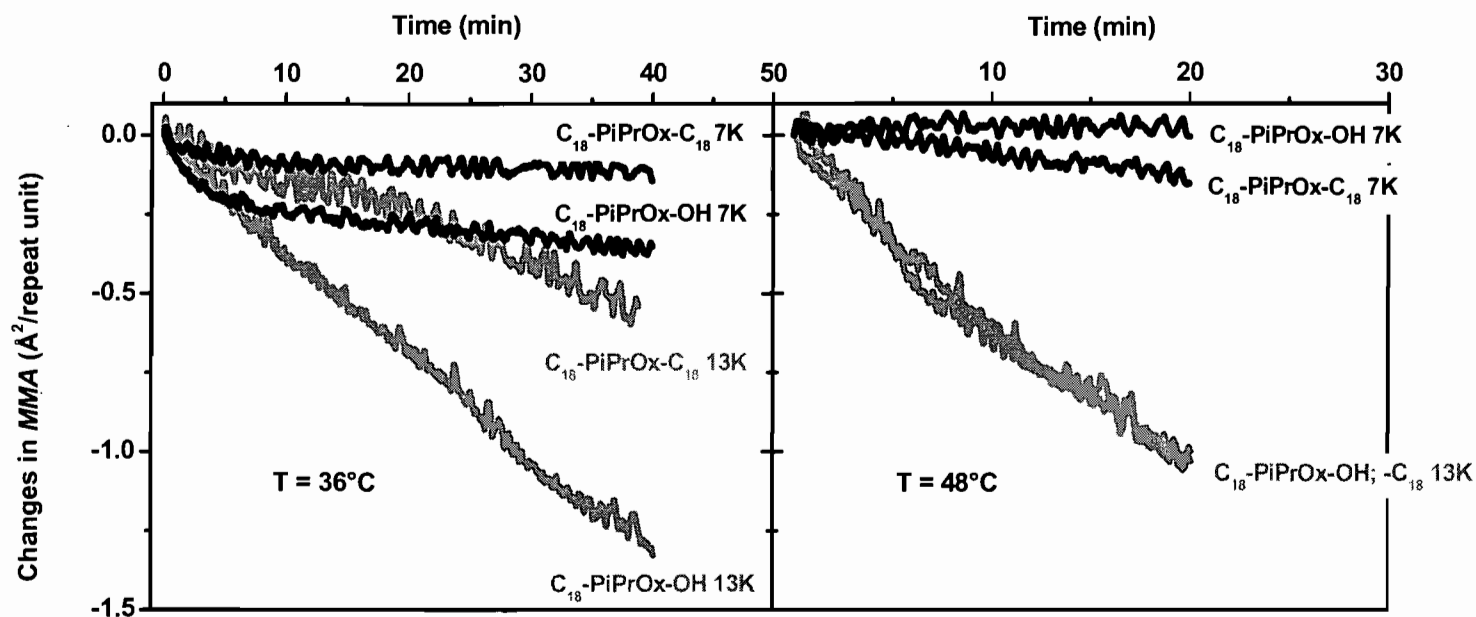


Figure 4.8: Changes with time of the *MMA* (at a constant surface pressure of 5 mN m^{-1}) of $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-OH}$ and $\text{C}_{18}\text{-PiPrOx-C}_{18}$ (7K and 13K) films at (left) subphase temperature of 36°C and (right) 48°C .

The assembly of HM-PiPrOx polymers at the air/heated-water interface at 36 °C was also monitored in real time by BAM, as exemplified in Figure 4.9 in the case of telechelic HM-PiPrOx 7K. Large aggregates formed immediately on the A/W interface upon evaporation of the solvent in the uncompressed state for a spreading solution concentration $c \sim 1.35 \text{ g L}^{-1}$. Upon compression ($\pi \approx 5 - 25 \text{ mN m}^{-1}$), the aggregates merged into interconnected domains similar to pearl necklaces. When the spreading solution concentration was lower ($c \sim 0.55 \text{ g L}^{-1}$), a few bright grains formed upon evaporation of the solvent. Upon compression, the grain density increased but without formation of extensive connected networks. The effect of temperature is clearly observed by the ability of the telechelic HM-PiPrOx to form pancake type aggregates at 36 °C, which indicates that aggregation of HM-PiPrOxs occurs on the interface, as in bulk solution, when the subphase is heated above the T_{cp} . (Unfortunately, we are not able to monitor the assembly of HM-PiPrOxs on the interface at higher temperature due to instrumental temperature limitation ($T_{\text{limit}} = 40^\circ\text{C}$))

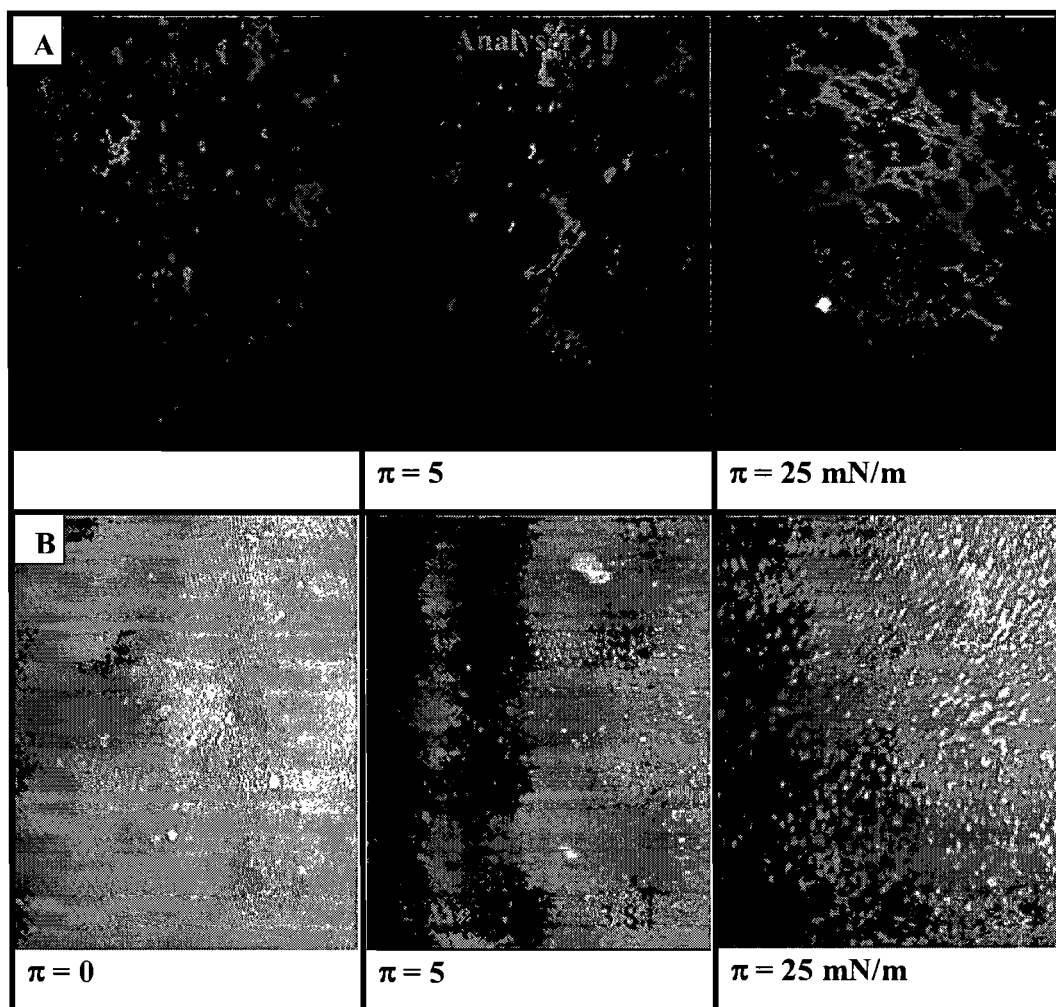


Figure 4.9: BAM images recorded at different surface pressure, as indicated in the figure, for C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K cast onto a water subphase heated to 36 °C at two different spreading concentrations: (A) $c \sim 1.35$ g L⁻¹, the images cover an area of 538×430 μm^2 with a lateral resolution of 2 μm and (B) $c \sim 0.55$ g L⁻¹, the images cover an area of 275×220 μm^2 with a lateral resolution of 1 μm . Spreading volume: 60 μL , solvent: CHCl_3 .

Morphology of films transferred on solid substrates. Langmuir-Blodgett (LB) films of HM-PiPrOx 7K were obtained by deposition of Langmuir films onto a hydrophilic silicon wafer using various upstroke rates (10, 30, and 50 mm min⁻¹) (Figure 4.10). The LB films were observed by AFM. In all cases, regardless of the upstroke speed, uniform-homogeneous films did not form; instead the transfer resulted in the formation of isolated colloidal nanoparticles. Thus the aggregates already present on the A/W interface and detected by BAM observations retain their integrity upon transfer. There are some differences in the shape, size and distribution of the nanoparticles formed, possibly as a result of drainage during the transfer which is expected to vary with the upstroke rate. In principle, choosing a suitable transfer rate can minimize drainage effects during the transfer process. The narrowest distribution in particle size was obtained for a transfer rate of 30 mm min⁻¹, as shown in Figure 4.10.

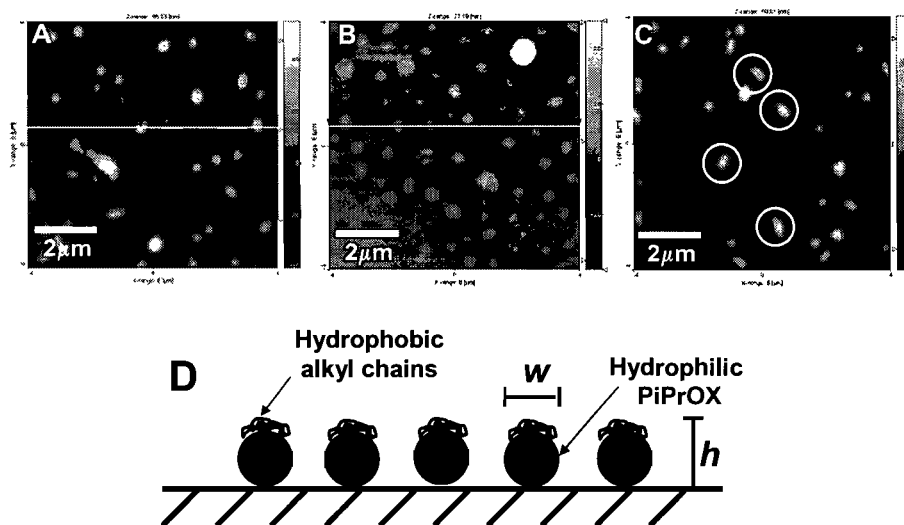


Figure 4.10: AFM topographic images of C₁₈-PiPrOx-C₁₈ 7K LB films transferred at 25 mN m⁻¹. (lift-up speed: A. 10, B. 30, and C. 50 mm min⁻¹).

Where the particles were observed at a temperature of 20 °C ($T < T_{cp}$), they appeared as swollen nanoparticles of a wide distribution in size, (*height*, $w = 11.14 \pm 1.16$ nm; *width*, $w = 172 - 400$ nm), together with a few random-shaped aggregates over local areas (Figure 11, A). The temperature of the stage was heated to 100°C. This treatment

triggered the contraction of particles in height ($h = 8.89 \pm 0.98$ nm) and in width ($w = 135 - 270$ nm) (Figure 4.11, B).

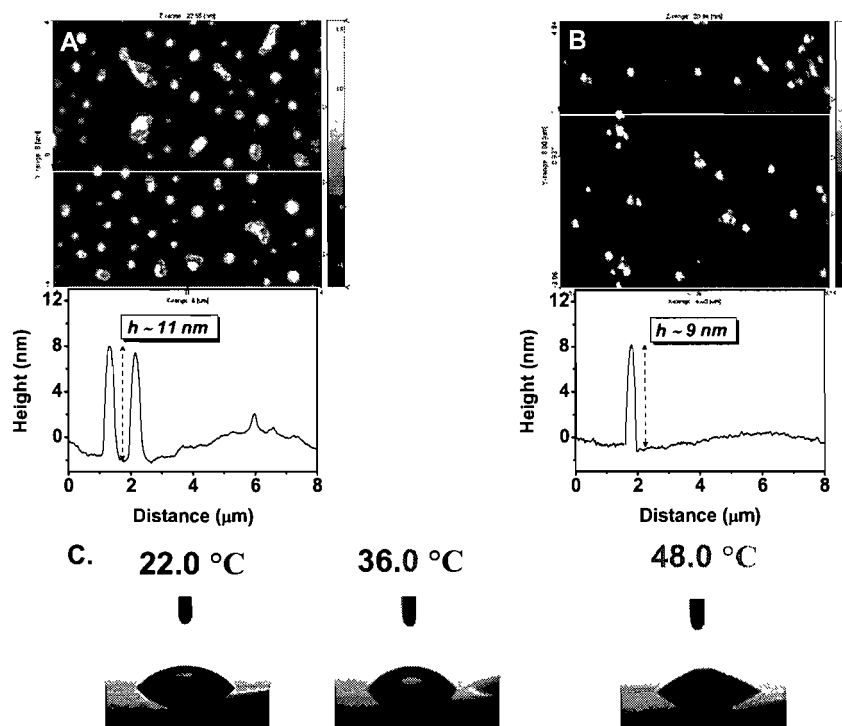


Figure 4.11: AFM topographic images of C_{18} -PiPrOx- C_{18} 7K LB films (transferred at 25 $mN\ m^{-1}$) heated at **A.** 20 °C and **B.** 100 °C. AFM image at 6×6 μm and **C.** temperature-dependant water contact angle of the LB films.

The wettability of the heterogeneous LB films of telechelic HM-PiPrOx 7K transferred at 25 $mN\ m^{-1}$ was investigated via temperature-dependant water contact angle measurements (Figure 4.11 C). Contact angles measured at 22 °C and 36 °C were very similar ($\theta = 44^\circ$ and 49° , respectively). At 48 °C a temperature above T_M of the polymer in bulk water, the deposited water droplet took a crater shape (Figure 4.11 C) immediately upon deposition on the surface. After a few seconds, the droplet spread over the entire surface resulting in complete wetting. This phenomenon may involve the following two sequential steps: first, the drop enters in contact with the dehydrated telechelic HM-PiPrOx surface giving rise to a high contact angle, reflecting the dehydrated state of the polymer.

At the same time, the cold water droplet induces localized cooling of the surface, with concomitant rehydration of the chains and subsequent increase in surface hydrophilicity.

AFM images of the semitelechelic HM-PiPrOx 7 K LB films were also obtained. As in the case of telechelic HM-PiPrOx, nanoparticles were observed upon transfer from Langmuir films (Figure 4.12, A and B). The particles obtained at surface pressures of 5 and 15 mN m^{-1} have almost the same height ($h = 52.96 \pm 6.06 \text{ nm}$) and width ($w = 360 - 450 \text{ nm}$); the size distribution of the particles was slightly broader for the transfer of films obtained at 15 mN m^{-1} . Films obtained upon deposition at 25 mN m^{-1} , present aggregated particles of random shape and polydispersed in size (Figure 4.12, C), and, overall, larger than those obtained in the case of the telechelic HM-PiPrOx particles.

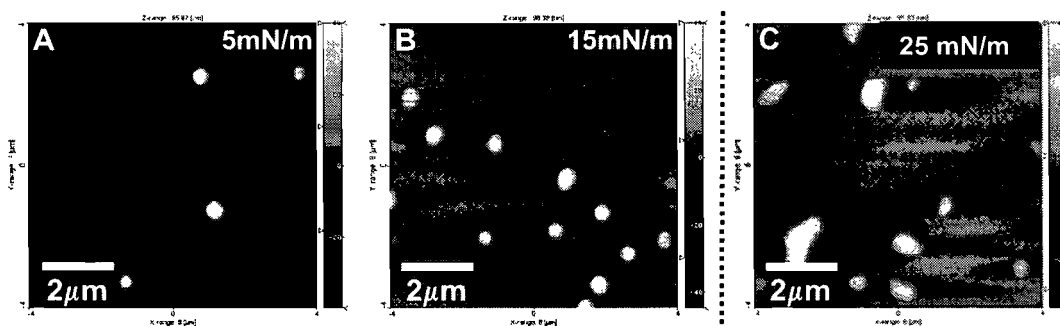


Figure 4.12: AFM topographic images of C_{18} -PiPrOx-OH nanoparticles transferred at A. 5, B. 15, and C. 25 mN m^{-1} .

The Langmuir Schafer (LS) method was used to investigate another route towards film formation. In this case, we used a hydrophobic substrate to capture the film from its hydrophobic side. This protocol resulted also in the formation of isolated particles, rather than homogeneous films. An AFM micrograph of the “inverted” particles formed by telechelic HM-PiPrOx 7K on the hydrophobic surface is shown in Figure 4.13, A. Upon air drying, random collapsed nanoparticles were obtained, reflecting the rapid removal of water from the polymer rich side of the particle upon air-blowing. Their height ($h \sim 8.5 \text{ nm}$) is similar to that of the heated ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) nanoparticles obtained by the LB film process. This emphasizes the dual nature of the isolated particles and the preference of the polymers to adsorb at the A/W interface (Langmuir film) with alkyl chains oriented towards the air

while the PiPrOx segments reside in the water subphase. During the LS transfer, the alkyl chains are trapped between the bulk polymer chains and the hydrophobic substrates.

During the drying stage, the polymer is rapidly dehydrated, resulting in its collapse on the substrate with the alkyl chains positioned between the polymer phase and the hydrophobic substrate (Figure 4.13, B).

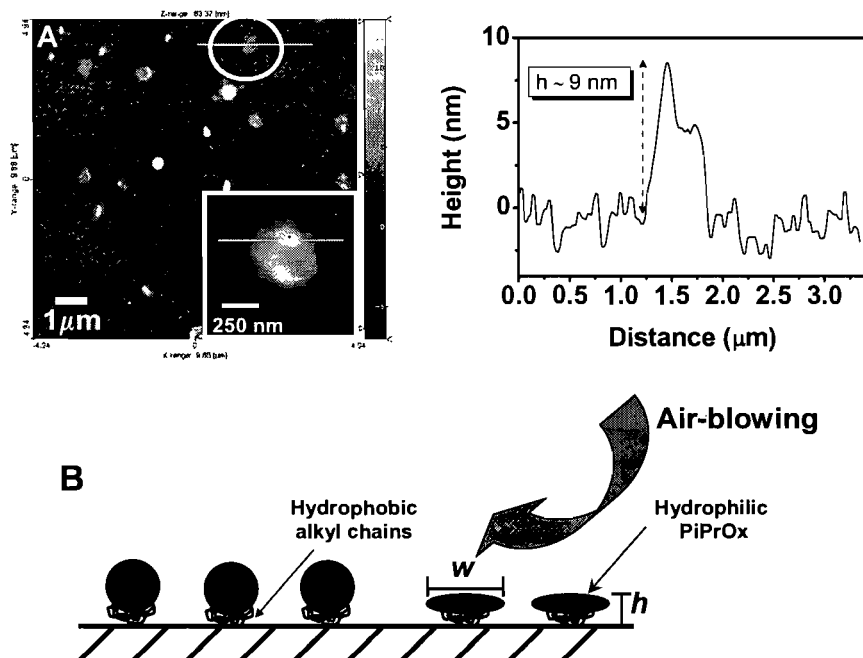


Figure 4.13: AFM topographic images of C_{18} -PiPrOx- C_{18} nanoparticles (transferred at 25 mN m^{-1}) on hydrophobic butanethiol modified gold substrates. Scan size: **A.** $9.88 \times 9.88 \text{ } \mu\text{m}^2$ and **B.** Air-blowing effect. Inset of Figure 4.13A is one of collapsed nanoparticles.

These “Janus type”³² particles have a hydrophobic face and a hydrophilic side. Particles transferred from the LB films using a hydrophilic surface present the alkyl end-groups on the particle / air interface, controlling the shape and size distribution of the particles and determining their contact angle behavior. However, when these particles are inverted as deposited on a hydrophobic surface with the LS method, the alkyl end groups

are buried and the dehydration behavior of the particles is mostly governed by the hydrophilic polymer backbone. In the future, there is a possibility to use PM-IRRAS or sum-frequency generation (SFG) to study these particles in order to distinguish the alkyl chain ends orientation, i.e above the particles or buried under with LS transfer to a hydrophobic substrate.

4.6 Conclusion

We have demonstrated that HM-PiPrOx self assemble at the A/W interface and that the stability of their interfacial assemblies are enhanced by decreasing the PiPrOx molar mass, by incorporation of an *n*-octadecyl group at both ends of PiPrOx chains rather than only at one end, and by increasing the water subphase temperature from 14 °C to 36 °C. A comparison between the solution properties of the polymer in water and their interfacial characteristics emphasized fundamental differences between the HM-PiPrOx self-assembly in bulk aqueous solutions (3D) and at the A/W interface (2D).

The self-assembly of the HM-PiPrOx was monitored via BAM images in real time, indicating the formation of micron-sized isolated domains, rather than homogeneous film. AFM images, obtained after transfer of the Langmuir films on substrates through LB and LS deposition methods, showed “janus type” particles, which can expose hydrophilic or hydrophobic surfaces depending on the fabrication method. These films may find applications as intelligent biocompatible substrates.

4.7 Supporting information available (Appendix C)

Data analysis and representative π -*A* isotherms for the spreading solution effects on the formation of C₁₈-PiPrOx-OH 7K films at A/W interface. The online version of this article contains supporting information.

4.8 Acknowledgement

The authors thank Pr. A. Badia (University of Montreal) for the possibility of performing BAM studies in her laboratory. We thank also Ms. J. Sanchez for technical support and for many helpful and encouraging discussions. Also, we thank Mr. J. Souquet-Grumey (second year student at ENSCCF, France) for helping during preparation samples and Langmuir isotherms studies. This work was supported by a research grant of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada to FMW, and by the FQRNT Center for Self-Assembled Chemical Structures.

4.9 References and Notes

1. Kanazawa, H.; Sunamoto, T.; Matsushima, Y.; Kikuchi, A.; Okano, T. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, (24), 5961-5966.
2. Kobayashi, J.; Kikuchi, A.; Sakai, K.; Okano, T. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, (9), 2027-2033.
3. Idota, N.; Kikuchi, A.; Kobayashi, J.; Sakai, K.; Okano, T. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, (22), 2723-2727.
4. Kushida, A.; Yamato, M.; Konno, C.; Kikuchi, A.; Sakurai, Y.; Okano, T. *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *51*, (2), 216-223.
5. Pasparakis, G.; Cockayne, A.; Alexander, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, (36), 11014-11015.
6. Liu, G.; Yang, S.; Zhang, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, (14), 3633-3639.
7. Gilcreest, V. P.; Dawson, K. A.; Gorelov, A. V. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, (43), 21903-21910.
8. Gonçalves da Silva, A. M. P. S.; Lopes, S. I. C.; Brogueira, P.; Prazeres, T. J. V.; Beija, M.; Martinho, J. M. G. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *327*, (1), 129-137.
9. Alexandridis, P.; Lindman, B., *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. Elsevier: New York, 2000.
10. Leiva, A.; Urzúa, M.; Gargallo, L.; Radić, D. *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *299*, (1), 70-75.

11. Richards, R. W.; Sarica, J.; Webster, J. R. P.; Holt, S. A. *Langmuir* **2003**, *19*, (19), 7768-7777.
12. Lee, W.; Ni, S. L.; Deng, J. J.; Kim, B. S.; Satija, S. K.; Mather, P. T.; Esker, A. R. *Macromolecules* **2007**, *40*, (3), 682-688.
13. Xu, Z.; Holland, N. B.; Marchant, R. E. *Langmuir* **2001**, *17*, (2), 377-383.
14. Liu, C. W. R.; Cantin, S.; Perrot, F.; Winnik, F. M. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, (9-10), 798-803.
15. Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, (2), 163-249.
16. Diab, C.; Akiyama, Y.; Kataoka, K.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2004**, *37*, (7), 2556-2562.
17. Woodle, M. C.; Engbers, C. M.; Zalipsky, S. *Bioconjugate Chemistry* **1994**, *5*, (6), 493-496.
18. Waschinski, C. J.; Herdes, V.; Schueler, F.; Tiller, J. C. *Macromol. Biosci.* **2004**, *5*, (2), 149-156.
19. Adams, N.; Schubert, U. S. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2007**, *59*, (15), 1504-1520.
20. Yang, Y.; Kataoka, K.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2005**, *38*, (6), 2043-2046.
21. Baekmark, T. R.; Sprenger, I.; Ruile, M.; Nuyken, O.; Merkel, R. *Langmuir* **1998**, *14*, (15), 4222-4226.
22. Baekmark, T. R.; Wiesenthal, T.; Kuhn, P.; Albersdorfer, A.; Nuyken, O.; Merkel, R. *Langmuir* **1999**, *15*, (10), 3616-3626.
23. Lüdtke, K.; Jordan, R.; Furr, N.; Garg, S.; Forsythe, K.; Naumann, C. A. *Langmuir* **2008**, *24*, (10), 5580-5584.
24. Lüdtke, K.; Jordan, R.; Hommes, P.; Nuyken, O.; Naumann, C. A. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, (5), 384-393.
25. Naumann, C. A.; Brooks, C. F.; Fuller, G. G.; Lehmann, T.; Ruehe, J.; Knoll, W.; Kuhn, P.; Nuyken, O.; Frank, C. W. *Langmuir* **2001**, *17*, (9), 2801-2806.
26. Foreman, M. B.; Coffman, J. P.; Murcia, M. J.; Cesana, S.; Jordan, R.; Smith, G. S.; Naumann, C. A. *Langmuir* **2003**, *19*, (2), 326-332.
27. Obeid, R.; Maltseva, E.; Thünemann, A. F.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2009**, *42*, (6), 2204-2214.
28. Obeid, R.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2009**, ASAP.
29. Barentin, C.; Muller, P.; Joanny, J. F. *Macromolecules* **1998**, *31*, (7), 2198-2211.

30. Okada, Y.; Tanaka, F.; Kujawa, P.; Winnik, F. M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, (24), 244902-11.
31. Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, (1), 341-348.
32. Berger, S.; Synytska, A.; Ionov, L.; Eichhorn, K.-J.; Stamm, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, (24), 9669-9676.

Appendix C. Supporting information (SI.4)

This manuscript presents the properties at the air/water (A/W) interface of hydrophobically end-modified (HM) poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (HM-PiPrOx). This study emphasizes the differences between the HM-PiPrOx properties self-assembly in bulk aqueous solutions (Chapter 2 - 3) and at the A/W interface.

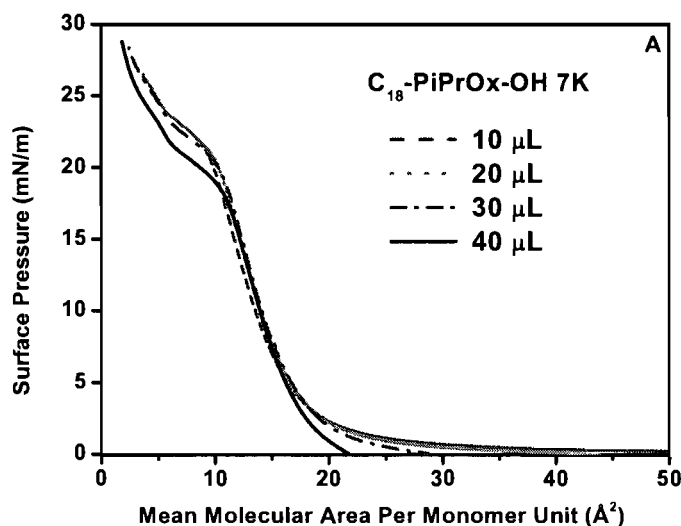
My contributions involved the Langmuir film studies and Brewster angle microscopy imaging. Atomic force microscopy imaging, obtained after transfer of the Langmuir films on substrates through the Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer deposition methods, were done by Mr. J. -Y. Park (Pr. R. C. Advincula).

It has been agreed that among the authors that in terms of the overall workload for this manuscript the relative contributions of authors, in percentage terms, was:

"Self" (90%)

"Co-authors" (10%)

SI.4. Langmuir isotherm studies: spreading solution effects



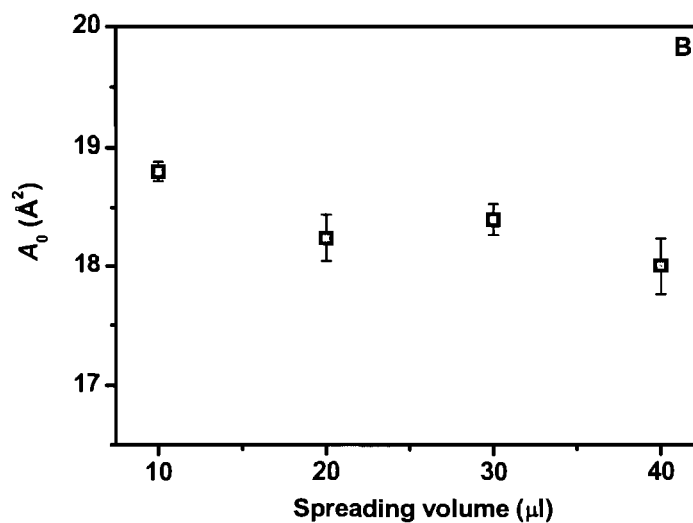


Figure SI.4.1: Representative π - A compression isotherms for the C_{18} -PiPrOx-OH 7K films deposited from a chloroform solution ($c = 0.275 \text{ g L}^{-1}$) at the air/water interface using spreading volumes ranging from 10 to 40 μL . (B) Plot of the limiting mean molecular area (A_0) versus spreading solution volume determined from compression isotherms. Errors were determined from 5 repeat runs carried out on separately prepared films. Water subphase temperature: 14 $^\circ\text{C}$

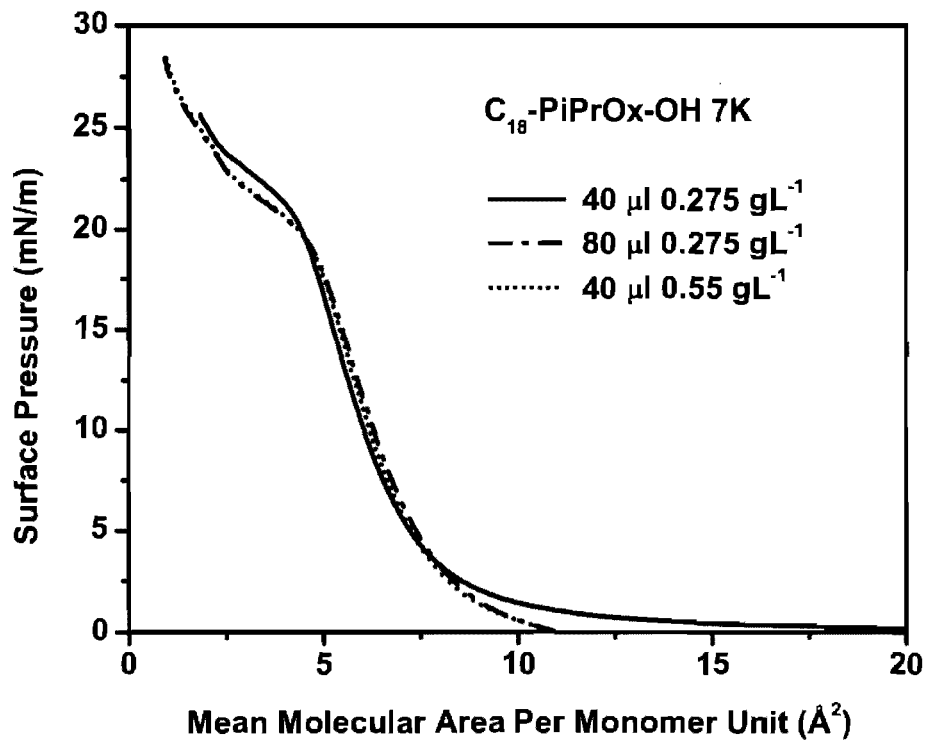
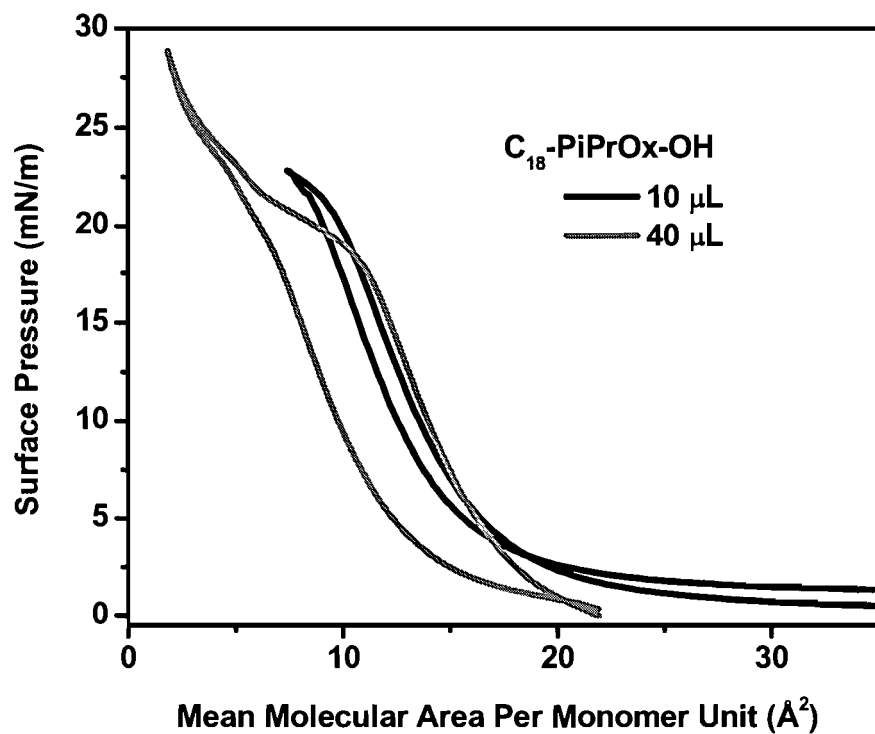


Figure SI.4.2: π - A compression isotherms for C₁₈-PiPrOx-OH 7K films deposited under various conditions from chloroform/ethanol (50:50, v/v) solutions ($c = 0.275$ and 0.55 g L⁻¹) at air/water interface. Water subphase temperature: 14 °C



SI.4.3: Compression/expansion cycles for C_{18} -PiPrOx-OH 7K films deposited from a chloroform solution ($c = 0.275 \text{ g L}^{-1}$) at the air/water interface using spreading volumes of 10 and $40 \mu\text{L}$. Water subphase temperature: $14 \text{ }^\circ\text{C}$

Chapitre 5: Discussion générale et conclusions

Les travaux effectués dans le cadre de ce projet avaient pour but d'étudier l'influence de l'architecture de nouveaux polymères thermosensibles, modifiés en un ou deux bout(s) de chaîne par un groupement hydrophobe (*n*-octadecyl, C₁₈), sur leurs propriétés d'auto-assemblage en solution aqueuse et à l'interface air/eau à masse molaire, à des concentrations et températures variables. De manière à positionner notre étude dans ce contexte, on a au cours du premier chapitre fait le bilan des travaux dédiés aux poly(2-alkyl-2-oxazolines) PAkOx. Nous avons répertorié les différentes voies de synthèses permettant d'élaborer des homopolymères et des copolymères PAkOx, ainsi que les diverses méthodes permettant de fonctionnaliser les chaînes de PAkOx. Une méthode de choix, parmi ces différentes voies de synthèse, a permis de préparer le PAkOx α -C₁₈-fonctionnalisé (C₁₈-PAkOx-OH) et son analogue le PAkOx α, ω -C₁₈-di-fonctionnalisé (C₁₈-PAkOx-C₁₈), offrant ainsi une nouvelle classe de polymères associatifs thermosensibles.

5.1 L'auto-assemblage des HM-PAkOx "semitéléchéliques" et "téléchéliques" à température ambiante

5.1.1 La micellisation en solution aqueuse

Les polymères HM-PAkOx forment dans l'eau des structures auto-assemblées, nommées micelles (voir Figure 5.1) par analogie à la nomenclature utilisée pour les détergents. Dans les solutions de très faible concentration en polymère ($c \ll 10^{-3}$ g L⁻¹), les chaînes sont sous forme individuelle et sont appelées "chaînes isolées ou monomères". Lorsque la concentration en polymère augmente ($c \geq 5 \times 10^{-3}$ g L⁻¹), et atteint la concentration critique de micellisation c_{mic} , il se forme des micelles de type "fleur" et "étoile", respectivement, qui sont en équilibre avec les chaînes isolées des téléchéliques et semitéléchéliques HM-PAkOx. Les mesures de c_{mic} par spectroscopie de fluorescence, du rayon hydrodynamique R_H par DLS, du rayon de giration R_G par SAXS et de la masse molaire apparente $M_{w,app}$ par SLS de solutions aqueuses de HM-PAkOx où AkOx peut être

la 2-ethyl-2-oxazoline (EtOx) ou la 2-isopropyl-2-oxazoline (iPrOx) ont été faites dans le chapitre 2. On a pu montrer que des micelles sphériques ($R_H \sim 7 - 11$ nm, micelles de type "étoiles" ou "fleurs") sont obtenues à température ambiante par auto-assemblage, lorsque les HM-PAkOxs sont dissoutes dans l'eau ($1.0 - 20$ g L⁻¹) et que leur formation et leur taille dépendent de la masse molaire et de l'architecture du HM-PAkOx. Cependant, ces mesures révèlent la dominance du caractère hydrophile (de la chaîne principale) sur le caractère hydrophobe (du bout C₁₈) de PiPrOx semitélchélique ayant la masse molaire la plus grande ($M_n = 13K$), de sorte que ce polymère ne forme pas des micelles. Dans le cas des PiPrOx télchéliques 10K et 13K, des micelles de type "fleurs" interconnectées ($R_H \sim 120$ nm) ont été observées en milieu dilué où les chaînes de polymères forment un réseau associatif dans lequel les micelles fleurs jouent le rôle de jonctions (micelles de type "bouquets de fleurs"). En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans le cas des poly(*N*-isopropylacrylamide) PNIPAM télchéliques, qui est un isomère de structure du poly(2-isopropyl-2-oxazoline), on a pu dévoiler l'impact que peut avoir l'amide tertiaire de l'unité répétitive du monomère iPrOx sur l'auto-assemblage de PiPrOx semitélchéliques et télchéliques dans l'eau. L'étude par polarisation de fluorescence a pu montrer aussi la différence de fluidité des cœurs des micelles entre les PiPrOx semitélchéliques et télchéliques ($r_0 \sim 0.28$) et les PNIPAM télchéliques ($r_0 \sim 0.22$), ce qui confirme l'importante contribution de l'atome d'azote, tout le long de la chaîne principale, à la conformation et à la rigidité du PAkOx qui prend une structure linéaire rigide, contrairement à son rival (le PNIPAM) qui est un polymère flexible.

5.1.2 L'assemblage des polymères à l'interface air/eau

Une autre question intéressante est de savoir si la présence de structures formées en phase aqueuse par auto-assemblage des groupements hydrophobes se reflète ou non à l'interface air/eau. L'auto-assemblage des PiPrOx semitélchéliques et télchéliques à l'interface air/eau a été étudiée en détail afin d'explorer les comportements interfaciaux de ces polymères. Dans un premier temps, on a étudié le comportement des PiPrOx semitélchéliques et télchéliques à l'interface air/eau par la technique de la balance à film Langmuir et la microscopie à l'angle de Brewster (BAM). Les isothermes π - A , où π est la

pression de surface (mN m^{-1}) et A est l'aire par molécule (ou par unité répétitive), des polymères présentent différentes transitions caractérisant les changements de phase et les arrangements moléculaires lors de la compression. L'influence des paramètres moléculaires des polymères à l'interface air/eau, telle la masse molaire M_n du PiPrOx, et la structure (polymère modifié en un ou deux bout(s) de chaîne par C_{18}), a été examinée. La variation du nombre d'unités répétitives iPrOx et de celui des bout(s) de chaîne C_{18} n'a pas significativement affecté la courbe des isothermes. Ce sont les valeurs de A_0 et de π au point critique qui ont été modifiées par ces facteurs structuraux. Ces valeurs augmentent nettement ($A_0 \sim 19 - 30 \text{ \AA}^2$, $\pi \sim + 3 - 4 \text{ mN m}^{-1}$) avec M_n tandis que l'ajout d'un second bout C_{18} à la chaîne a légèrement affecté A_0 . En plus, on a pu montrer que le C_{18} -PiPrOx-OH 13K, dû à son faible caractère lipophile ($c_{mic} \sim 0.3 \text{ g L}^{-1}$, en solution), est incapable de s'auto-assembler à l'interface air/eau. La transition caractérisant l'arrangement des chaînes à l'interface air/eau lors de la compression vers des aires moléculaires trop petites ($3 < MMA < 8 \text{ \AA}^2$) n'a pas pu être détectée dans le cas de l'isotherme du C_{18} -PiPrOx-OH 13K. En comparant le comportement de ce dernier à celui du reste des PiPrOx semitéléchéliques et téléchéliques, on a pu constater que les chaînes C_{18} -PiPrOx-OH 13K se forment à l'interface air/eau des couches polymériques très peu stables, qui se défont par dissolution du polymère dans l'eau en moins de 60 minutes. Parmi les PiPrOx semitéléchéliques étudiés, le polymère ayant la masse molaire la plus petite ($M_n = 7\text{K}$) forme les couches polymériques les plus stables à l'interface. Cette stabilité est renforcée dans le cas des PiPrOx téléchéliques. Les groupements C_{18} aux deux bouts de la chaîne confinent le polymère plus fortement à l'interface, empêchant ainsi la diffusion du PiPrOx dans l'eau.

La visualisation en temps réel des PiPrOx téléchéliques 7K à l'interface air/eau par BAM pour différentes pressions de surface a montré la présence des graines sphériques blanches de dimensions de l'ordre de quelques microns, à faible concentration en polymère ($40 \text{ }\mu\text{L}$, 0.55 g L^{-1}). L'image observée par BAM nous donne une vision d'une très grande surface de dimension $538 \times 430 \text{ }\mu\text{m}^2$ dans laquelle nous observons les agrégats. A forte concentration en polymère ($40 \text{ }\mu\text{L}$, 1.35 g L^{-1}), de larges domaines d'agrégats se forment spontanément. La densité de ces agrégats augmente en fonction de la pression de surface pour former des domaines plus structurés à $\pi \sim 25 \text{ mN m}^{-1}$.

On a réalisé, par la suite, le transfert des films Langmuir à l'interface air/eau sur des lames de verres hydrophiles, donnant des films Langmuir-Blodgett (LB), et sur des lames d'or rendues hydrophobes par adsorption de butyl thiol, donnant des films Langmuir-Schäfer (LS). Les images AFM des LB/LS des PiPrOx semitéléchéliques et téléchéliques 7K, transférées à $\pi \sim 25 \text{ mN m}^{-1}$, ont révélé la présence d'agrégats (polydisperses) sphériques ou légèrement allongés. Leurs tailles sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (200 - 450 nm). On peut visualiser les agrégats de dimension nanométrique avec la technique d'AFM. En revanche, on ne peut pas observer ces agrégats isolés avec la BAM puisque la résolution de celle-ci est de l'ordre du micromètre.

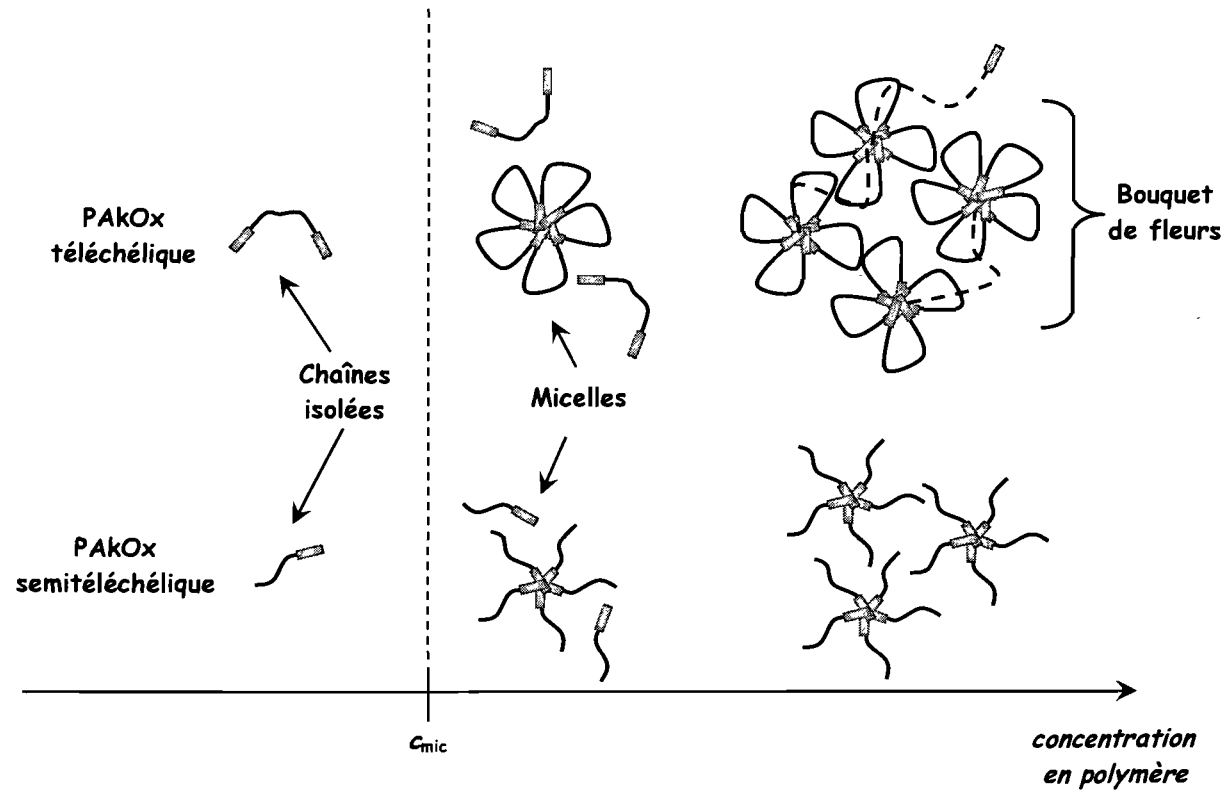


Figure 5.1: Auto-assemblage des HM-PiPrOx semitéléchéliques et téléchéliques dans l'eau, en fonction de la concentration

5.2 La réponse des HM-PAkOx "semitéléchéliques" et "téléchéliques" dans l'eau suite à des changements de la température

5.2.1 La formation des microgels/mésoglobules en solution aqueuse

On a pu constater les conséquences énormes de la variation de la température des solutions de HM-PAkOx semitéléchéliques et téléchéliques sur la conformation et la structure des micelles HM-PAkOxs. Aux températures inférieures au point trouble T_{cp} , la structure et la taille des micelles (sphérique, $R_H \sim 7 - 12$ nm) sont conservées dans une gamme de concentration en polymère allant jusqu'à 20 g L^{-1} . En revanche, à des températures proches du T_{cp} et pour des solutions diluées en polymère, il se forme de larges domaines ou agrégats de l'ordre du micron en taille. La structure de ces agrégats n'est pas encore complètement élucidée. Des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles sont en cours. Les résultats préliminaires montrent la formation d'agrégats allongés ou cylindriques à des températures proches du T_{cp} . Ces objets peuvent être réalisés par la création de pontage entre deux ou plusieurs micelles dans le cas des micelles de type fleurs ou par la formation de liaisons hydrogènes engendrées par des molécules d'eau intercalées via des liens hydrogènes avec l'azote amidique entre deux chaînes voisines, créant ainsi des liaisons de type inter- et intramoléculaires. Si l'on se trouve à des températures supérieures au T_{cp} et proches de la température inférieure critique de solution LCST ($T_{cp} < T \leq \text{LCST}$) du PiPrOx, la taille des agrégats ou domaines décroît significativement ($R_H \sim 300 - 700$ nm) suite à la déshydratation des chaînes PAkOx. Ce phénomène de déshydratation a été vérifiée par une étude RMN ^1H d'une solution dans l'eau deutérée de PiPrOx téléchéliques 13K (1 g L^{-1}) qui a montré que l'intensité des signaux des protons du polymère s'atténue très rapidement une fois que la température de la solution excède la LCST. D'autre part, les valeurs de l'anisotropie (r_0) du DPH dans les agrégats HM-PAkOx semitéléchéliques et téléchéliques ont indiqué que la structure des micelles est conservée même lorsque la température dépasse la LCST ($T \sim 55 - 70^\circ\text{C}$). Dans le contexte des mesures effectuées au chapitre 3 visant surtout à évaluer les paramètres thermodynamiques des deux transitions observées auparavant, on a pu tout d'abord montrer que les deux températures $T_{cp} \cong T_{Lo}$ et $T_M \cong T_{Hi}$ sont découplées. Cette caractéristique est particulière aux polymères associatifs

téléchéliques thermosensibles. L'endotherme observé à température T_{Lo} est indépendant de la concentration en polymère ($c \sim 0.1$ à 10 g L^{-1}). La variation volumique $\Delta V/V$ des chaînes PiPrOx semitéléchéliques et téléchéliques ($M_n = 7\text{K}$ à 13K) qui accompagne la transition est très faible ($\Delta V/V \sim 0.1 - 0.4 \%$). De plus, l'enthalpie de cette transition par unité C_{18} correspond à l'enthalpie de fusion de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ ($\sim 80 \text{ kJ mole}^{-1}$). En d'autres termes, cette transition correspond à un changement de phase du cœur hydrophobe des micelles. À T_{Lo} ou T_{cp} , les domaines formés par les groupes C_{18} deviennent plus fluides, favorisant ainsi la formation des structures allongées (cylindriques) ou interconnectées (dans le cas des micelles fleurs) pour lesquelles certaines chaînes en boucle peuvent ponter entre deux micelles fleurs. Ces structures sont amenées à s'agréger via différents types d'interactions faibles, de type hydrophobe-hydrophobe ou dipôle-dipôle, en formant des microgels ($R_H \sim 500 \text{ nm}$ à $1 \mu\text{m}$) comportant des chaînes PiPrOx hydratées. Lorsqu'on examine maintenant l'endotherme situé à température T_{Hi} , on constate qu'il possède les mêmes propriétés que la l'endotherme du PiPrOx non modifié (Me-PiPrOx-OH). Les valeurs de T_{Hi} des PiPrOx semitéléchéliques et téléchéliques sont légèrement inférieures à celle du Me-PiPrOx-OH. Les valeurs de T_{Hi} et de l'enthalpie de transition dépendent considérablement de la masse molaire et de la concentration en polymère. La variation volumique $\Delta V/V$ des chaînes qui accompagne la transition dans ce cas est importante ($\Delta V/V \sim 1.4 \%$). En chauffant la solution à une température proche de T_{Hi} (LCST), les chaînes PiPrOx se déshydratent, expulsant ainsi les molécules d'eau vers l'extérieur des agrégats ce qui provoque la contraction des PiPrOx microgels, réduisant leurs tailles à quelques centaines de nanomètres et la formation des mésoglobules. Dans le cas de C_{18} -PiPrOx-OH 13K, comme pour le Me-PiPrOx-OH 10K, une seule transition a été observée par HS-DSC et PPC (T_{Hi}), confirmant ainsi l'idée que T_{Lo} est liée à la présence des micelles.

5.2.2 La formation des nanofibres par cristallisation des PiPrOxs dans l'eau chaude

Le PiPrOx est un polymère cristallin qui peut cristalliser dans l'eau chauffée au-delà de la LCST formant des structures filamenteuses insolubles dans l'eau froide. On a examiné le comportement des solutions aqueuses de PiPrOx semitéléchéliques et téléchéliques (10 g

L⁻¹) chauffées à 70 °C pendant 24 h. Les résultats obtenus par l'analyse des échantillons par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission ont montré que les PiPrOx semitélchéliques et le Me-PiPrOx-OH cristallisent dans l'eau, formant de longues nanofibres de ~ 40 nm de diamètre alors que les PiPrOx télchéliques ne cristallisent nullement dans ces conditions. Par contre le thermogramme enregistré du PiPrOx télchélique, obtenu avant cristallisation, montre une température de fusion vers 200 °C, affirmant l'existence des domaines cristallins en phase solide.

Dans le cas des micelles de type "étoile", les chaînes PiPrOx semitélchélique se trouvent dans une conformation plus ou moins allongée et peuvent s'aligner par les interactions dipôle-dipôle de façon à créer des structures organisées de chaînes PiPrOx. Cela n'est pas le cas pour les PiPrOx télchéliques, où les chaînes en forme de boucle ont du mal à s'arranger de façon à pouvoir engendrer une structure cristalline.

5.2.3 La formation de larges domaines à l'interface air/eau

Dans cette partie du travail, l'objectif était de déterminer la morphologie adoptée par les polymères PiPrOx semitélchéliques et télchéliques à l'interface air/eau et, plus précisément, de déterminer le rôle joué par la température sur la structure des couches polymériques et sur leur stabilité à l'interface. Il faut se rappeler qu'au-delà du T_{cp} , les PiPrOx semitélchéliques et télchéliques forment des microgels (~ 1 μm) dans l'eau. Les isothermes $\pi\text{-}A$ de ces polymères enregistrés à l'interface air/eau à la température $T > T_{cp}$ ont montré qu'il y a une augmentation de la pression de surface du pseudoplateau. La valeur de A_0 dans ce cas diminue légèrement. À $T \geq T_M$, il n'y a plus de changements significatifs dans les isothermes des polymères. Ces résultats nous amènent à dire (à ce stade) que les chaînes s'organisent dans une conformation plus compacte et organisée à l'interface air/eau à $T > T_{cp}$. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude de la stabilité de couche polymériques ($\Delta A < 2 \text{ \AA}^2$) en fonction du temps. Les images de BAM ont montré la présence de larges domaines de dimensions de quelques μm à faible concentration en polymère (40 μL , 0.55 g L^{-1}) et des colliers de perles (pearl necklaces) à une concentration plus élevée (40 μL , 1.35 g L^{-1}). Bref, les structures observées à l'interface dépendent

considérablement de la concentration et de la température. L'auto-assemblage à l'interface des PiPrOx téléchéliques 7K conduit à la formation de deux types d'agrégats bidimensionnels, des domaines isolés (de tailles comparables à celles des agrégats formés en solution) ou des îlots interconnectés.

5.3 Conclusions

Nous avons étudié l'effet du greffage de groupements fortement hydrophobes (C_{18}) sur une ou deux extrémités des PAKOx. Ces polymères forment dans l'eau des structures auto-assemblées qui font parties de la classe des nanomatériaux adaptatifs (thermosensibles).

Premièrement, on a réussi à synthétiser des polymères avec des extrémités modifiées en adoptant une voie de synthèse basée sur la polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-alkyl-2-oxazoline suivie de la fonctionnalisation en bout de chaîne par réaction de couplage. La micellisation dans l'eau des polymères a été étudiée à température ambiante. Nous avons montré que des micelles sphériques étaient obtenues par auto-assemblage. La formation de micelles de type "fleurs" interconnectées a été observé dans le cas des PiPrOx téléchéliques de masse molaire élevée. Dans un deuxième temps, la réponse des polymères en solution aqueuse suite à des changements de température et de concentration a été examinée. Les résultats obtenus ont confirmé la stabilité accrue des micelles face à des variations de températures, mais contrairement à ce qu'on attendait, des microagrégats (microgels) ont été identifiés à des températures proches de T_{cp} et des mésoglobules à $T \sim T_M$. Ces polymères présentent deux transitions découplées au chauffage : T_{cp} ou T_{Lo} et T_M ou T_{Hi} . Durant la première transition (T_{cp}), les micelles s'agrègent, formant des agrégats de micelles (microgels $\sim 1 \mu\text{m}$) dont les chaînes sont toujours hydratées. Au voisinage de T_M , les chaînes se déshydratent et subissent une transition de phase pelote – globule, provoquant la contraction des agrégats (300 - 700 nm). En chauffant les solutions polymères durant une longue période (24 h) à 70 °C, les PiPrOx semitéléchéliques et le Me-PiPrOx-OH cristallisent dans l'eau, formant de longues

nanofibres. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas des PiPrOx téléchéliques, pour lesquels la transition de phase en milieu aqueux est réversible.

Finalement, le comportement des polymères à l'interface air/eau à températures et concentrations variables a été étudié. On a observé que les couches polymériques formées à l'interface air/eau ne sont pas homogènes. L'auto-assemblage des polymères à l'interface conduit à la formation d'agrégats bidimensionnels de structure bien définie. Les domaines (isolés) formés à température $T > T_{cp}$ sont plus stables en fonction du temps que les agrégats formés à $T = 14^{\circ}\text{C}$.

5.4 Perspectives

Quant aux travaux futurs, les perspectives sont nombreuses. Tout d'abord, les polymères étudiés dans cette thèse ont montré des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques différentes de celles des PNIPAM ou PEO téléchéliques. Il sera donc intéressant d'étudier le comportement rhéologique de leurs solutions concentrées afin d'élaborer les propriétés caractéristiques des HM-PAkOx. Du point de vue de la synthèse, il serait intéressant de changer le groupement hydrophobe C_{18} , par un autre groupement (fluoré, par exemple) de manière à obtenir, des structures capables d'évoluer en fonction de la concentration et de la température. On pourrait également envisager de préparer des copolymères (blocs ou greffés) à base de poly(2-isopropyl-2-oxazoline) PiPrOx. Il sera intéressant d'étudier l'effet de la composition et de l'architecture des copolymères sur leurs propriétés en solution et à l'interface air/eau. On pourrait aussi examiner le comportement des solutions aqueuses de copolymères portées à une température au-delà de la LCST du PiPrOx. Récemment, on a décrit la préparation de PiPrOx greffés sur le pullulane (Pull),¹ un polysaccharide constitué d'unités de maltotriose. On a évalué le comportement de solutions aqueuses de copolymères Pull-g-PiPrOx chauffés à 70°C ($T > \text{LCST}$). Les résultats obtenus montrent la formation des nanogels en forme d'anneaux ("ring-like morphology") après dix minutes de chauffage.

5.5 Référence

1. Morimoto, N.; Obeid, R.; Yamane, S.; Winnik, F. M.; Akiyoshi, K. *Soft Matter* **2009**, *5*, (8), 1597-1600.

Chapitre 6: Les techniques nécessaires pour étudier les polymères associatifs thermosensibles

La calorimétrie différentielle à balayage haute sensibilité

La calorimétrie différentielle à balayage ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) est une méthode analytique souvent utilisée dans l'étude des polymères,¹ que cela soit à l'état solide ou en solution. En effet, la plupart des phénomènes physico-chimiques sont accompagnés d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, la microcalorimétrie peut donc être utilisée à des fins analytiques ou pour des études fondamentales sur des principes thermodynamiques. La température ayant un effet sur le comportement des chaînes de polymères en solution, de nombreuses études microcalorimétriques ont été effectuées pour l'étude de protéines, d'interactions ligand-protéines ou encore protéine-protéine ainsi que pour un très grand nombre de polymères synthétiques.

Principe de la microcalorimétrie différentielle à balayage haute sensibilité ou HS-DSC

Cette méthode repose sur un principe simple : la mesure de la chaleur absorbée ou dégagée par l'échantillon en fonction de la température appliquée. Pour réaliser cette expérience, la solution de polymère est placée dans la cellule de mesure, et le même volume de la référence (le solvant utilisé pour la solution de polymère) est placé dans la cellule de référence. Ces deux cellules suivent exactement le même cycle thermique. A tout moment, les deux cellules sont donc à la même température. Si l'échantillon subit une transition endo ou exothermique, le microcalorimètre devra adapter la puissance fournie à l'échantillon pour maintenir sa température égale à celle de la référence. Le suivi de la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence est donc une mesure directe de la différence de capacité calorifique, c_p , entre la solution de l'échantillon et de la référence :

$$c_p = \frac{dQ_p}{dt} \frac{1}{\sigma M} \quad (3)$$

où Q_p représente la chaleur absorbée ou dégagée à pression constante, t le temps, σ la vitesse de balayage, M le nombre de mole de l'échantillon dans la cellule.

Informations obtenues par DSC et application au PNIPAM en solution aqueuse

Cette technique permet d'obtenir des informations sur les paramètres thermodynamiques associés à la transition induite par le chauffage de la solution. La figure 6.1 montre un thermographe classiquement obtenu pour une solution de PNIPAM dans l'eau.² Celui-ci concerne une solution de PNIPAM téléchélique, dont les chaînes sont terminées par une chaîne hydrocarbonée ayant dix-huit carbones.

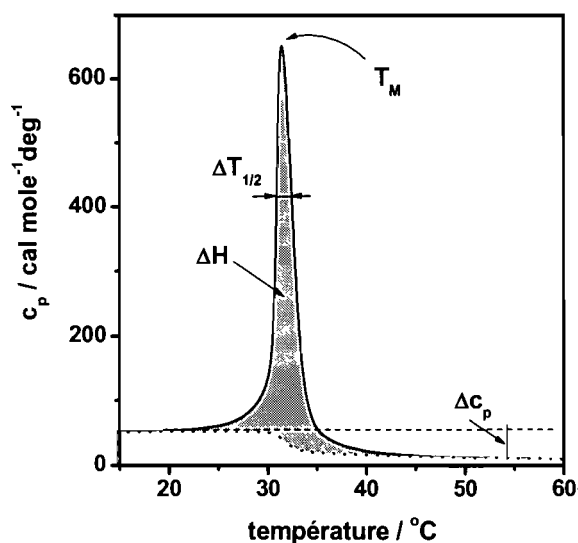


Figure 6.1: Endotherme (vitesse de chauffage : $1 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$) pour une solution aqueuse de C_{18} -PNIPAM- C_{18} 35K à une concentration de 5.0 g L^{-1}

La capacité calorifique de la solution est mesurée en fonction de la température, de cette valeur, les différences d'enthalpie (ΔH), d'entropie (ΔS) liées à la transition peuvent être calculées. De plus, la différence de capacité calorifique avant et après chauffage (Δc_p),

et la température de transition de phase T_M sont observées. Les relations entre l'enthalpie, l'entropie et la capacité calorifique sont données par les équations 4 et 5 :

$$\Delta H = \int_{T < T_M}^{T > T_M} \Delta c_p dT = \Delta c_p (T_{T < T_M} - T_{T > T_M}) \quad (4)$$

$$\Delta S = \int_{T < T_M}^{T > T_M} \frac{\Delta c_p}{T} dT = \Delta c_p \ln(T_{T < T_M} - T_{T > T_M}) \quad (5)$$

où $T > T_M$ représente la gamme de température au-dessus de la température de transition et $T < T_M$ la gamme de température en-dessous de la température de transition.

La microcalorimétrie s'avère être une technique très appropriée pour étudier les chaînes de PNIPAM en solution dont la caractéristique principale est sa thermosensibilité réversible. Cette technique permet de déterminer précisément la température et l'enthalpie de la transition pelote-globule. Récemment, la rupture des liaisons hydrogène entre le PiPrOx et les molécules d'eau a été étudiée par Diab et al.³ En ce qui concerne l'effet de la concentration en PiPrOx, il a été constaté que lorsque la concentration augmente, la température de transition diminue largement (~ 10 °C). Cette température de transition, T_M , correspond à la température où la solution commence à être turbide. Par contre, l'enthalpie ΔH , reste à peu près constante et positive indiquant que la transition pelote-globule est endothermique. Pour ce qui est de l'effet de la masse molaire, la température de transition pelote-globule dépend beaucoup de la masse molaire. Ceci provient de fait que le nombre de liaisons hydrogènes formées entre les groupements amides de PiPrOx et les molécules d'eau, augmente avec la taille du polymère.⁴

La calorimétrie à perturbation de pression

La calorimétrie à perturbation de pression ou Pressure Perturbation Calorimetry (PPC) mesure le changement de chaleur résultant du changement de pression appliquée à une solution isotherme.⁵ Des informations concernant l'hydratation des chaînes de polymère et les propriétés volumiques des solutions de polymères peuvent être obtenues à

l'aide de cette technique. Le changement de chaleur mesuré peut être utilisé pour calculer le coefficient d'expansion thermique de l'échantillon α , $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$ et ce en fonction de la température. Ce coefficient va dépendre des interactions entre le polymère et le solvant, c'est-à-dire l'eau. Cette technique permet donc d'obtenir des informations sur la relation entre la température et le caractère hydrophile/hydrophobe du polymère en solution,⁶ et donc de calculer les changements de volume de la couche de solvation autour de la chaîne de polymère avant et après la transition de phase.

Principe de la calorimétrie à perturbation de pression

Les mesures de PPC sont effectuées à l'aide d'un microcalorimètre muni d'un accessoire permettant d'appliquer une pression aux solutions placées dans les cellules du calorimètre (cellule de référence et cellule de mesure). Une légère surpression est appliquée (environ 500 KPa) au système et puis la compression est relâchée afin de maintenir la température toujours constante. La différence de composition entre les deux cellules (présence de polymère dans la cellule de mesure) génère une légère thermicité ΔQ lors de cette compression (Figure 1.2). L'effet thermique mesuré est fonction de la pression appliquée, des coefficients d'expansion du solvant et du soluté, de la température et évidemment du volume des molécules en solution.

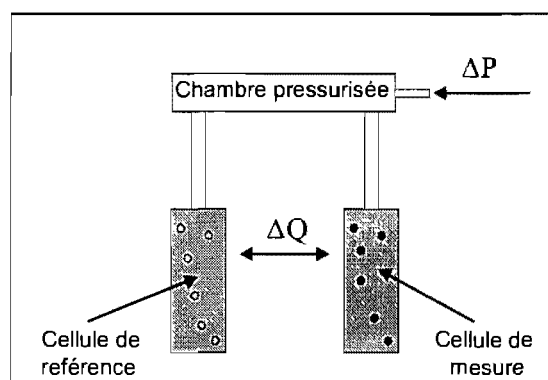


Figure 6.2: Schéma de la calorimétrie à perturbation de pression

Cette différence de chaleur ΔQ est obtenue en intégrant le pic de compression ou celui de décompression obtenu après chaque surpression. Ces pics sont identiques mais de signe opposé (Figure 6.3). La température est alors changée, une nouvelle ligne de base est tracée à l'équilibre et un nouveau cycle de compression /décompression est effectué.

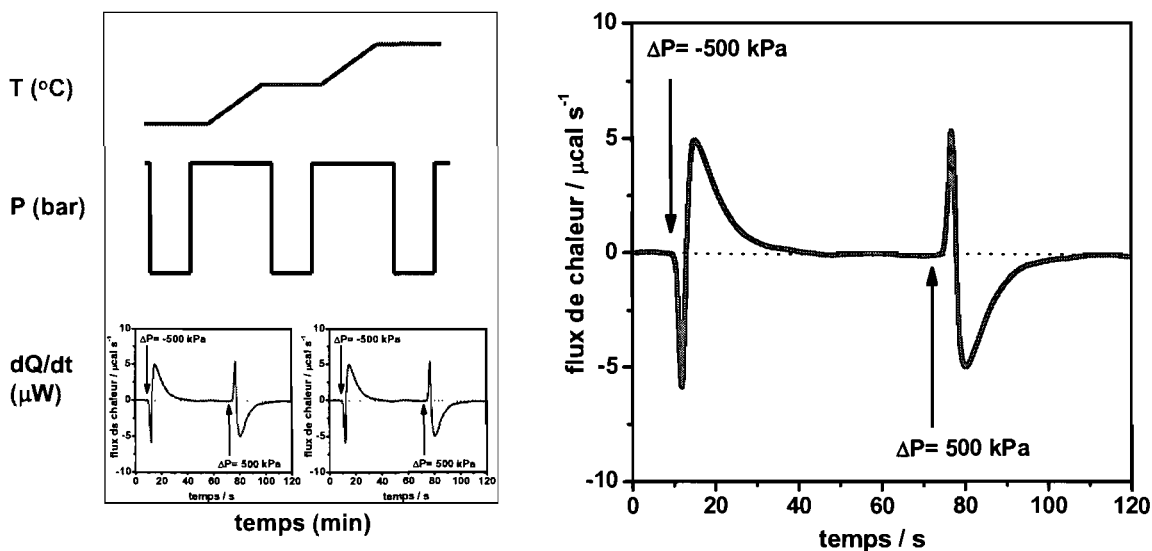


Figure 6.3: Courbe expérimentale de PPC d'une solution aqueuse de PNIPAM (5.0 g L^{-1}) à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Informations obtenues par calorimétrie à perturbation de pression

La température de transition ($T_{M,PPC}$) est aussi obtenue et peut être comparée à celle obtenue par HS-DSC. Des paramètres thermodynamiques peuvent être calculés à l'aide d'équations déjà établies.⁷

Dans le cas d'un système à un composé, et d'après la deuxième loi de la thermodynamique, la variation de chaleur dQ_{rev} pour un processus réversible à une température T est reliée à la variation d'entropie dS par :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (6)$$

La dérivée différentielle de l'équation 5 par rapport à la pression à température constante est donnée par l'équation (7):

$$\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (7)$$

En utilisant la relation de Maxwell, $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$, où V est le volume du système, on obtient à partir de l'équation (7) l'égalité suivante :

$$\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -TV\alpha \quad (8)$$

où α représente le coefficient d'expansion thermique du système, $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$. En intégrant cette équation à température constante et pour une petite variation de pression, et en supposant que V et α restent inchangés dans ces conditions, on obtient :

$$Q_{rev} = -TV\alpha\Delta P \quad (9)$$

Pour un système à deux composés, c'est-à-dire un polymère de masse m_p dissout dans un solvant de masse m_s , le volume total V_{total} est égal à:

$$V_{total} = m_s V_s + m_p \bar{V}_p \quad (10)$$

où \bar{V}_p est le volume spécifique partiel du polymère dans la solution et V_s est le volume spécifique du solvant. En procédant de la même façon que précédemment, le coefficient d'expansion thermique (α) des chaînes de polymères peut être calculé à l'aide de l'équation (11) :

$$\alpha = \alpha_s - \frac{\Delta Q_{rev}}{T\Delta P m_p \bar{V}_p} \quad (11)$$

où α_s représente le coefficient d'expansion du solvant, T la température, m_p et \bar{V}_p la masse du polymère et son volume partiel en solution, respectivement. ΔQ_{rev} est la différence de chaleur entre la cellule de l'échantillon et celle de la référence. La variation volumique des chaînes de polymères hydratées ΔV qui accompagne la transition est obtenue en intégrant la courbe représentant le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température, comme l'indique l'équation (12) :

$$\frac{\Delta V}{V} = \int \alpha dT = \int \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right) dT \quad (12)$$

La Figure 6.4 est un exemple d'une courbe de PPC.² On suppose que ΔV , représentant le changement de volume eau d'hydratation/eau dans le volume de la cellule, est très faible par rapport au volume V de la solution. La valeur ΔV est donc exprimée comme pourcentage de V .

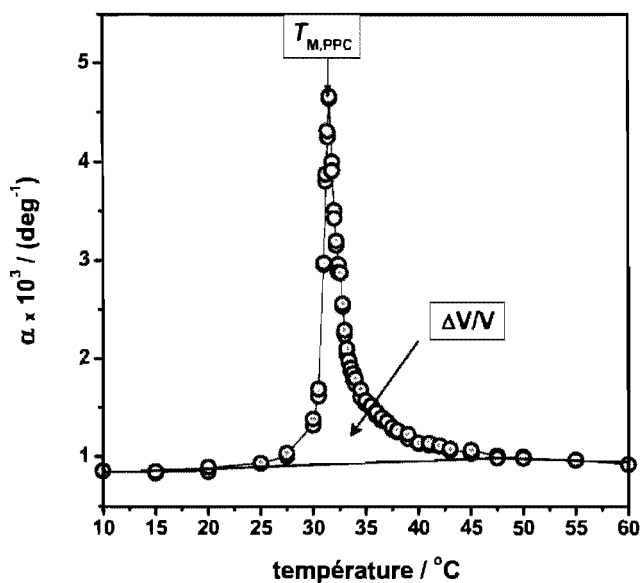


Figure 6.4: Courbe PPC d'une solution aqueuse de C_{18} -PNIPAM- C_{18} 35K de 5.0 g L^{-1}

La diffusion du rayonnement

La diffusion du rayonnement est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la structure de la matière.⁸ Une expérience typique de diffusion de rayonnement consiste à envoyer un faisceau incident monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser le rayonnement diffusé dans toutes les directions. Il existe plusieurs types de rayonnement qui diffèrent avant tout par leur longueur d'onde incidente (de l'ordre du micron pour la lumière visible, du nanomètre ou de l'Angström pour les rayons X et les neutrons). On peut ainsi observer des échantillons à différentes échelles spatiales. Les rayonnements électromagnétiques (lumière, rayons X) sont diffusés par les électrons présents dans la solution.

On considère seulement la diffusion élastique, c'est-à-dire sans différence de longueur d'onde entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Au sein d'un échantillon placé sous rayonnements électromagnétiques (lumière, rayons X), seuls les électrons vont diffuser vu leur faible masse, et non les noyaux des atomes. Tous les électrons (électrons de cœur et électrons périphériques) diffusent de façon équivalente et l'intensité diffusée I_d à une distance r par un électron s'écrit:

$$I_d = \frac{I_0}{r^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (13)$$

où I_0 est l'intensité incidente, m_e la masse de l'électron, ϵ_0 la permittivité du milieu et 2θ l'angle de diffusion. L'amplitude $A(q)$ du signal diffusé par un échantillon est la somme des amplitudes diffusées par l'ensemble des électrons qui le composent en tenant compte des déphasages entre les ondes diffusées. Elle s'écrit comme la transformée de Fourier de la densité électronique (ou nombre d'électrons par unité de volume) de la particule en un point r , $\rho(r)$:

$$A(q) = \int_{V_r} \rho(r) \cdot \exp(-2i\pi r q) \cdot dV_r \quad (14)$$

où V_r est le volume de l'échantillon et $\vec{q} = \vec{q}_1 - \vec{q}_0$ est le vecteur de diffusion égal à la différence entre le vecteur du faisceau incident, \vec{q}_0 , et celui du faisceau diffusé \vec{q}_1 (Figure 6.5). Notons que $q = |\vec{q}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \approx \frac{2\theta}{\lambda}$ est le paramètre caractéristique de la diffusion.

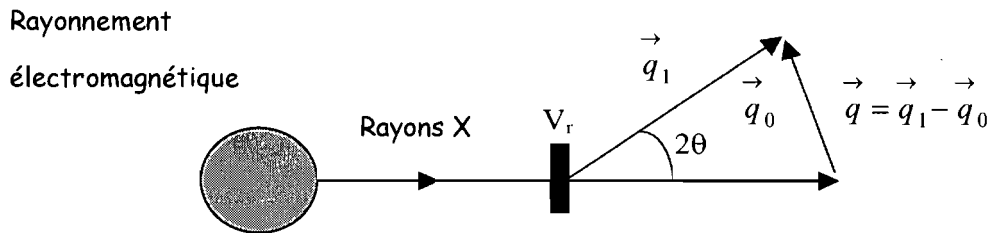


Figure 6.5: Diffusion du rayonnement par un échantillon de volume V_r ; q_0 et q_1 sont les vecteurs de diffusion caractéristiques respectivement du faisceau incident et du faisceau diffusé

L'intensité diffusée par l'échantillon est le carré du module de l'amplitude $A(q)$:

$$I(q) = |A(q)|^2 = \int_{V_r} p(R) \cdot \exp(-2i\pi Rq) \cdot dV_r \quad (15)$$

où $p(R) = \int_{V_r} \rho(r) \cdot \rho(r+R) \cdot dV_r$ est la fonction d'autocorrélation de la densité électronique de

la particule et R est la distance entre deux points quelconques de l'échantillon. Dans le cas de particules en suspension dans un solvant (comme les colloïdes ou les macromolécules), la diffusion a pour origine le contraste électronique $\Delta\rho(r)$ entre la particule de densité électronique $\rho(r)$ et le solvant homogène de densité électronique constante ρ_0 . En supposant de plus l'échantillon isotrope, on accède alors à la moyenne sphérique de l'intensité :

$$I(q) = \langle I(q) \rangle = 4\pi \int_0^\infty p(R) \cdot \frac{\sin 2\pi Rq}{2\pi Rq} \cdot dR \quad (16)$$

où

$$p(R) = \int_{V_r} \Delta\rho(r) \cdot \Delta\rho(r+R) \cdot dV_r \quad (17)$$

a. Diffusion par une solution monodisperse idéale

Dans le cas d'une solution monodisperse idéale, c'est-à-dire sans interaction entre particules, toutes les particules diffusent indépendamment les unes des autres et l'intensité résultante notée $I(0,q)$ est simplement la somme des contributions de chacune des molécules $i_j(q)$:

$$I(0,q) = N \times i_1(q) = P(q) \quad (18)$$

$i_1(q)$ correspond aussi à l'intensité diffusée par la solution infiniment diluée, qu'on appelle le facteur de forme de la particule $P(q)$.

b. Diffusion par une solution monodisperse de particules en interaction

Dans le cas d'une solution monodisperse de particules, de concentration c en interactions, l'intensité diffusée doit tenir compte non seulement des corrélations intraparticulaires mais aussi des corrélations interparticulaires. L'écart à l'idéalité peut être

considéré dans l'expression de l'intensité diffusée totale $I(c,q)$ par l'intermédiaire d'un facteur correctif $S(c,s)$, appelé facteur de structure $S(q)$:

$$I(c,q) = N \times i_1(q) \cdot S(c,s) = P(q) \times S(q) \quad (19)$$

La diffusion aux rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une méthode d'analyse très fine des matériaux polymères en solution.⁹ Le facteur de structure $S(q)$ est une fonction des interactions existant entre particules en solution. Aux grands angles, le facteur de structure tend vers 1 et l'intensité diffusée s'identifie au facteur de forme $P(q)$. Le facteur de structure à l'origine, $S(c,0)$, est supérieur (inférieur) à 1 en présence d'interactions attractives (répulsives) entre particules. Ainsi, la variation de l'intensité diffusée avec la concentration en particules, dans des conditions expérimentales données, nous informe sur les interactions existant en solution entre particules: en présence d'interactions attractives (répulsives), l'intensité diffusée à l'origine augmente (diminue) avec la concentration en particules. Le signal du facteur de forme $P(q)$ est constitué d'oscillations décroissantes avec q , dont les minima sont à des positions caractéristiques suivant la forme de l'objet. Le profil du facteur de structure $S(q)$ présente quand à lui, des pics successifs décroissants en intensité, dont les positions relatives des maxima sont fonction de la structure.

Le facteur de forme $P(q)$ joue un rôle très important puisqu'il contient l'essentiel des informations sur la géométrie des particules diffusantes. Sachant que $P(q)$ n'est rien d'autre que la transformée de Fourier au carré de la forme de la particule, il est possible de calculer les facteurs de forme pour des géométries simples comme des sphères denses, des coquilles sphériques, des bâtonnets.

La diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière est une technique très utilisée pour étudier la dynamique et la structure des solutions macromoléculaires et colloïdales.^{10, 11} Deux approches expérimentales fondamentalement différentes sont utilisées. Dans la première approche, les fluctuations de l'intensité de lumière diffusée résultant du mouvement diffusif des particules sont enregistrées et analysées par auto-corrélation. Cette méthode étudiant les fluctuations de l'intensité, quand elle est appliquée à la diffusion de lumière, est connue sous différents noms comme Diffusion Quasi-Élastique de la lumière (Quasi Elastic Light Scattering :QELS), ou encore Diffusion Dynamique de la Lumière (Dynamic Light Scattering :DLS).¹² La seconde approche implique la mesure de l'intensité moyenne de la lumière diffusée par les particules en fonction de l'angle de diffusion (θ). Cette méthode s'appelle la Diffusion Statique de la Lumière ou Static Light Scattering (SLS).¹³

La diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière est une technique très utilisée pour déterminer la taille moyenne et la distribution en taille de particules en suspension, mesurant de quelques nanomètres à quelques micromètres. En DLS, on s'intéresse aux fluctuations de l'intensité au cours du temps, sur quelques microsecondes, dues au mouvement brownien des particules dans la solution. Il est possible d'observer ces fluctuations en fonction du temps en utilisant un photomultiplicateur comme détecteur. Après analyse de ces fluctuations d'intensité en fonction du temps et connaissant le coefficient de diffusion des particules et la viscosité du milieu, l'équation de Stokes-Einstein (équation 20) permet de calculer le rayon hydrodynamique R_H ou le diamètre des particules. Le rayon hydrodynamique représente la taille effective de la particule détectée à partir de son mouvement brownien, ce qui équivaut au rayon d'une "sphère dure" ayant le même coefficient de diffusion et les mêmes propriétés hydrodynamiques que la particule.

D étant le coefficient de diffusion de la particule (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), il est relié au rayon hydrodynamique de la particule sphérique par la formule de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (20)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température de la solution et η la viscosité du milieu.

La Diffusion statique de la lumière (SLS)

La diffusion statique de la lumière permet d'accéder aux facteurs de structure et de forme des objets en solution et donc à leur masse, leur forme et leur taille ainsi qu'au second coefficient du Viriel qui renseigne sur les interactions inter-moléculaires. Dans le cas des macromolécules, des colloïdes ou des agrégats, la lumière diffusée par les différents dipôles d'une même particule donne lieu à des interférences constructives ou destructives non négligeables. Ainsi, l'intensité diffusée est fortement dépendante de la forme des particules et de l'angle de diffusion θ . Pour une solution non idéale de concentration C où les objets ne sont pas en interactions, Debye a démontré la relation suivante :

$$\frac{KC}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{\overline{M}_w P(q)} + 2A_2 C \quad (21)$$

où M_w est la masse molaire moyenne en masse, A_2 le second coefficient du Viriel, $P(q)$ le facteur de forme de l'objet et K la constante de diffusion définie par :

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (22)$$

avec n l'indice de réfraction du milieu, N_A le nombre d'Avogadro, et $\frac{dn}{dc}$ l'incrément d'indice de réfraction avec la concentration. Expérimentalement, on obtient le facteur de Rayleigh ΔR_{θ} de façon indirecte par la relation suivante :

$$\Delta R_{\theta} = \frac{I - I_{\text{solvant}}}{I_{\text{standard}}} \left(\frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{standard}}} \right)^2 R_{\text{standard}} \quad (23)$$

où I , I_{solvant} et I_{standard} sont, respectivement, l'intensité mesurée pour l'échantillon, le solvant et le standard, n_{solvant} et n_{standard} , respectivement, les indices de réfraction du solvant et du standard, et R_{standard} le facteur de Rayleigh du standard.

Dans le régime de Guinier défini pour $qR_G \ll 1$, le facteur de forme $P(q)$ est relié au rayon de gyration des particules R_G par la relation suivante :

$$P(q)_{q \rightarrow 0} \approx 1 - \frac{q^2}{3} \langle R_G^2 \rangle \quad (24)$$

Le rayon de gyration R_G représente la distance entre chaque point de la chaîne de polymère et le centre de gravité de ce dernier. R_G renferme donc une information sur la taille et la géométrie de la particule. Il est relié de façon plus ou moins complexe aux paramètres géométriques définissant la forme de la particule :

- $R_G^2 = (3/5) r^2$ pour une sphère de rayon r
- $R_G^2 = (L^2/12)$ pour une bâtonnet de longueur L et d'épaisseur négligeable
- $R_G^2 = r^2/6$ pour une pelote gaussienne de longueur quadratique moyenne r^2

Pour l'exploitation des résultats on utilise habituellement le diagramme de Zimm¹⁴ qui permet de représenter sur le même graphique le produit $KC/\Delta R_\theta$ en fonction des deux variables C et q . Cette méthode, valable en régime dilué défini pour $qR_G \gg 1$, permet à travers une double extrapolation (à $C = 0$ et $q = 0$), d'obtenir simultanément la masse molaire moyenne en masse M_w , le rayon de gyration R_G et le second coefficient du Viriel A_2 .

Balance à films superficiels (cuve de Langmuir)

Le principal dispositif d'étude des monocouches à l'interface eau/air est la cuve de Langmuir (Figure 6.6).¹⁵ L'étude d'un système 2D de molécules est réalisée déplaçant les deux barrières mobiles, ce qui fait ainsi varier la densité de molécules présentes à l'interface.

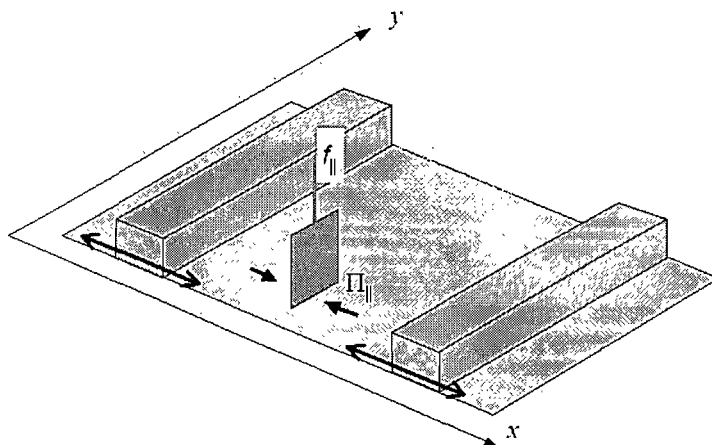


Figure 6.6: Cuve de Langmuir à deux barrières mobiles

a. Description de l'appareil

Le fond de la cuve est généralement une plaque de cuivre, recouverte d'un film de Téflon dans laquelle peut circuler de l'eau à fin de thermostatier la cuve. Les parois intérieures et les barrières motorisées sont en Téflon. La position et la vitesse de déplacement des barrières sont contrôlées électroniquement. L'utilisation d'un matériau hydrophobe et chimiquement inerte comme le Téflon dans la réalisation du cadre de la cuve permet également d'avoir un niveau d'eau supérieur au niveau des arêtes du bord de la cuve, ce qui est utile pour les études de microscopie. Une fois que le produit (tensioactif ou polymère amphiphile dissout dans un solvant organique) est déposé à l'interface, l'aire moléculaire accessible est imposée par la distance entre les deux barrières. Pour effectuer la mesure de pression de surface, la cuve est équipée d'un capteur de pression muni d'un fil de torsion attaché à une lame reposant sur la surface.

L'état thermodynamique d'une monocouche peut être décrit par les trois grandeurs suivantes :

- la pression de surface, une force latérale exprimée en mN/m, est appelée Π . Elle est définie par :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (25)$$

où γ_0 est la tension superficielle de l'eau pure et γ la tension superficielle de l'interface (eau) couverte du film. Elle s'exerce au sein du film et correspond à l'abaissement de tension superficielle dû à la présence de la monocouche (γ est plus faible que γ_0). Cette pression est mesurée par la méthode de la lame de Wilhelmy (Figure 6.7). Cette dernière consiste à mesurer la force verticale F qui s'exerce sur une lame verticale partiellement immergée en présence d'un film à l'interface :

$$F = \rho_l e l L g - \rho_e e l h g + 2(e+1) \cos \theta \cdot \gamma \quad (26)$$

où ρ_l et ρ_e sont les densités massiques de la lame et de l'eau respectivement, g est l'accélération de la pesanteur, γ la tension superficielle du liquide, θ l'angle de contact entre la lame et le liquide et L , l , e et h des grandeurs caractéristiques de la lame définies en figure 6.7. Cette méthode est valable tant que la lame reste verticale et l'angle de mouillage constant (h et θ constants). On peut ainsi réaliser des mesures de pression à l'interface eau/air avec une précision de l'ordre de 0.1-0.2 mN m⁻¹. Périodiquement, on s'assure de la propreté de la cuve et de la calibration du capteur.

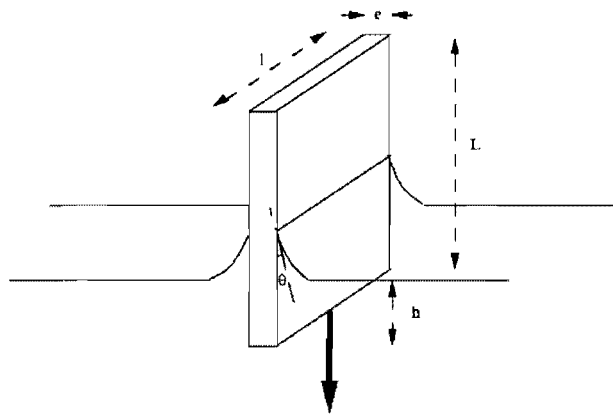


Figure 6.7: Mesure de la pression de surface par la méthode de la lame de Wilhelmy. Les notions sont précisées dans le texte.

- l'aire A par molécule dans un film de Langmuir est la surface disponible par molécule à l'interface eau/air. Cette aire est minorée par la surface délimitée par le rayon de Van der Waals, qui correspond au cas où les molécules sont en contact les unes avec les autres. Si l'on effectue une déposition des molécules à l'aide d'un solvant, on connaît la quantité de produit déposé ainsi que l'aire de la surface d'eau. L'aire par molécule peut donc être déterminée avec une assez grande précision.
- la température de la monocouche étudiée. Pour faire varier cette température, on choisit de thermostatier l'eau sur laquelle est déposé le film; on suppose alors que la température de la monocouche est la même que la température du substrat liquide. Cette hypothèse est discutable d'une part parce que la température T est évidemment intermédiaire entre celle de l'eau et celle de l'air, et d'autre part la température de la surface de l'eau est modifiée par l'évaporation de l'eau.

L'étude de la pression Π en fonction de l'aire moléculaire du film permet de tracer les isothermes $\Pi(A, T=C_{ste})$ du composé étudié. Ces isothermes peuvent comporter des ruptures de pente et des plateaux correspondant à des discontinuités dans les dérivées de l'enthalpie libre du film : des transitions de phases sont ainsi révélées. Un isotherme standard d'un acide gras étalé sur de l'eau est représenté sur la figure 6.8. Un des paramètres obtenus à partir des isothermes est l'aire A occupée par les molécules quand la monocouche est fortement comprimée. On déduit cette quantité en extrapolant la partie de plus forte pente de l'isotherme jusqu'à l'axe horizontal. On peut distinguer plusieurs phases sur l'isotherme. Pour de grandes aires par molécules ou de faibles densités, la monocouche se comporte comme un gaz (G) bidimensionnel.

En comprimant la monocouche, une transition s'effectue impliquant la présence d'un plateau de coexistence entre le gaz et une autre phase. Cette deuxième phase est appelée "liquide expansé" ou LE. En comprimant un peu plus, on a le comportement typique d'une phase liquide: c'est la phase "liquide expansé" pur. En poursuivant alors la compression, on atteint une nouvelle transition impliquant la présence d'un plateau de coexistence entre LE et liquide condensé ou LC. Cette dernière phase se trouve dans son état pur à plus haute densité. En comprimant davantage, certaines monocouches présentent d'autres transitions vers des états plus denses appelés "solide (S)" ou "solide condensé". En poursuivant la

compression on atteint le point critique "collapse", c'est-à-dire une transformation en phase tridimensionnelle avec fabrication de multicouches.

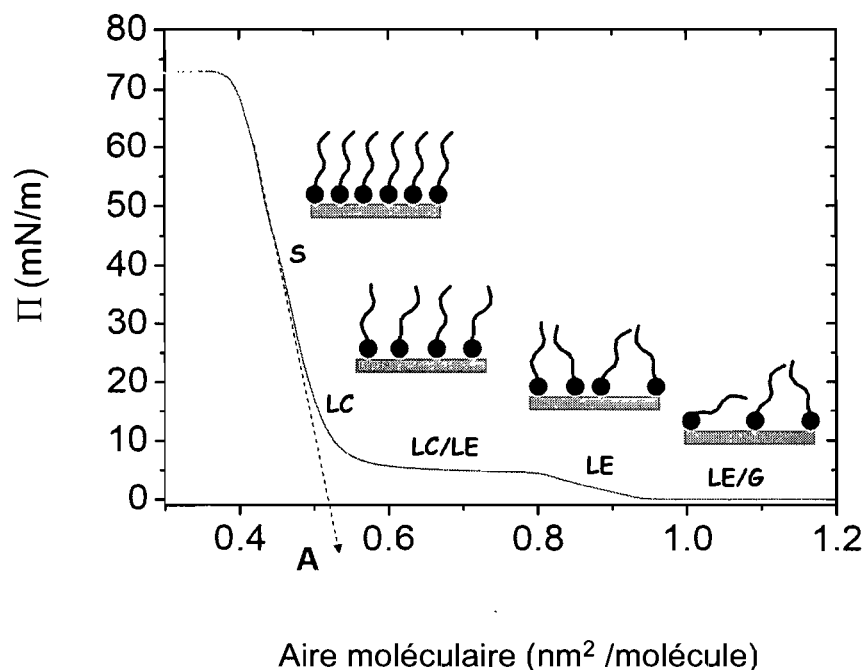


Figure 6.8: Isotherme typique d'un acide gras étalé à l'interface eau/air. Les schémas illustrent la configuration des molécules dans chacune des phases.

La méthode de Langmuir-Blodgett

Le transfert d'une monocouche sur une surface solide requiert une procédure additionnelle. Typiquement, un support est plongé verticalement au travers d'une monocouche. Ensuite, le support est retiré (lame en verre, Figure 6.9, A). Les jeux d'hydroaffinité et de pression de surface provoquent le transfert de la monocouche sur la surface solide. Afin de maintenir la pression sur la monocouche durant le retrait, les barrières mobiles sont déplacées pour compenser cette perte de surface. On obtient à la fin de cette série de manipulations une monocouche de Langmuir-Blodgett.¹⁶ Si l'ensemble lamelle-monocouche est plongé dans la solution aqueuse, la monocouche à l'interface de l'air et de l'eau est entraînée dans ce mouvement vers le bas, les deux surfaces hydrophobes se

superposant l'une sur l'autre. Lorsque le mouvement revient vers le haut, cette fois-ci, ce sont les surfaces hydrophiles qui viennent se superposer l'une sur l'autre. Un cycle complet signifie que deux autres couches se sont ajoutées à celle(s) précédemment transférée(s). De cette façon, des multicouches peuvent être empilées les unes sur les autres.

La méthode de Langmuir-Schaeffer

Dans cette méthode, la surface de la lame est parallèle à la surface de la monocouche qui a été préparée selon la méthode de Langmuir.¹⁵ Lorsque les deux surfaces sont en contact, les liaisons physico-chimiques sont suffisantes pour que le retrait vertical de la lame puisse séparer la monocouche de l'interface air-eau (Figure 6.9, B).

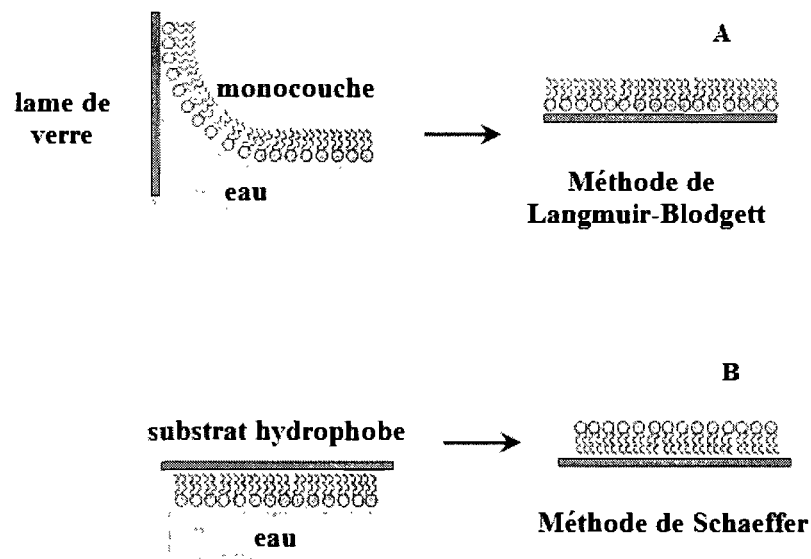


Figure 6.9: Schéma représentant les deux techniques de transfert de monocouches sur un support solide : Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaeffer.

Microscopie à l'angle de Brewster

La microscopie à l'angle de Brewster¹⁷ est basée sur les propriétés de réflectivité d'une interface. Une interface de Fresnel, c'est-à-dire parfaitement plane et infiniment mince, sépare un milieu d'indice de réfraction n_1 d'un autre milieu d'indice de réfraction n_2 . Les deux milieux sont supposés transparents et non-actifs optiquement. On éclaire cette interface par un faisceau de lumière parallèle polarisée rectilignement. Si le champ électrique est dans le plan d'incidence, l'onde est dite polarisée p, s'il est perpendiculaire au plan d'incidence, l'onde est dite polarisée s. La valeur du coefficient de réflexion r du champ électrique par l'interface dépend de la polarisation, s ou p, et de l'angle d'incidence, β , de l'onde. Les variations de r_p et de $-r_s$ en fonction de β sont données en figure 6.10. On remarque en particulier que le coefficient de réflexion r_p s'annule pour une incidence dite "de Brewster" et définie par :

$$\tan \beta = \frac{n_2}{n_1} \quad (27)$$

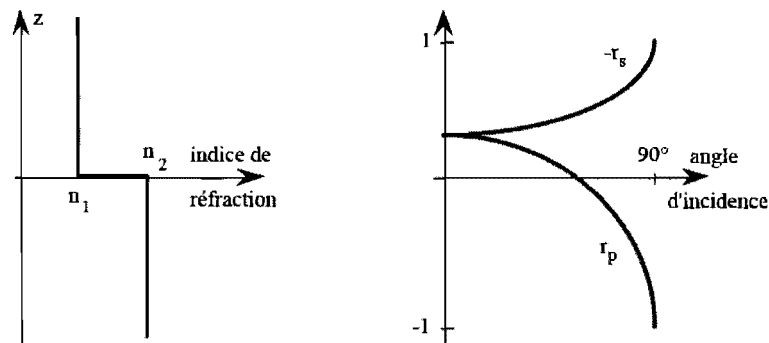


Figure 6.10: Réflexion sur une interface de Fresnel

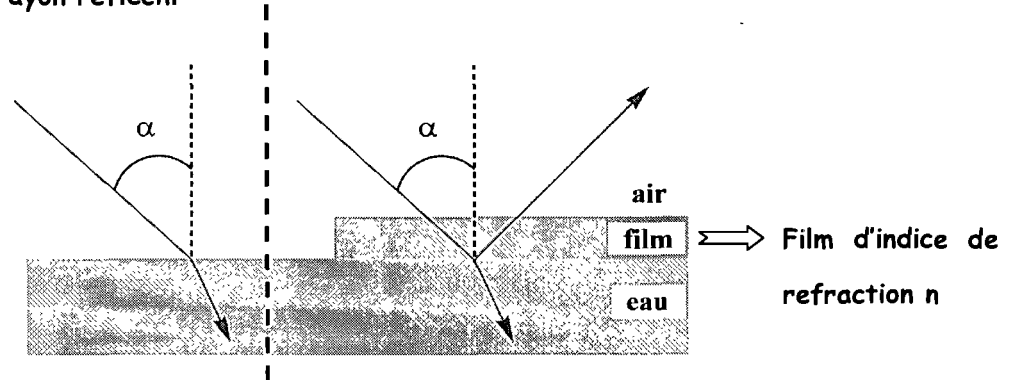
Les interfaces réelles ont une épaisseur non nulle, une rugosité et éventuellement une anisotropie. Leur coefficient de réflexion r_p présente un minimum à l'incidence de Brewster mais n'est pas parfaitement nul; il acquiert une faible valeur, dépendant fortement des propriétés de l'interface. Il est impossible d'annuler de nouveau r_p pour une autre valeur de β . Les différentes contributions à cette valeur sont:

- une contribution d'épaisseur de l'interface; il convient plutôt de parler de "zone interfaciale" de transition entre les deux milieux plutôt que d'interface. Elle est en général d'épaisseur moléculaire. En outre, lorsqu'une interface eau-air ou eau-huile est recouverte d'une monocouche, elle acquiert une épaisseur supplémentaire, due à l'existence de la monocouche.
- une éventuelle contribution de biréfringence de la zone interfaciale. Dans le cas qui nous intéresse, certaines monocouches denses présentent une anisotropie optique. Cette anisotropie peut augmenter de manière assez conséquente la valeur du coefficient de réflexion.

Considérons le cas particulier de la surface libre de l'eau, recouverte d'un film de molécules amphiphiles. Le milieu 1 est alors l'air, d'indice de réfraction $n_1 = 1$, le milieu 2 l'eau, d'indice de réfraction $n_2 = 1.33$, l'angle de Brewster vaut 53° . Le milieu intermédiaire est une mono- ou multicouche, constituée essentiellement de (macro)molécules amphiphiles. Son indice de réfraction (n) et sa réflectivité r_p sont en général plus grand que celui de l'eau, et augmentent avec la densité de la monocouche. En particulier, si le film est une monocouche en transition de phase du premier ordre, les deux phases en coexistence, qui n'ont pas la même densité, n'ont pas les mêmes coefficients de réflexion. On pourra donc de cette manière visualiser la coexistence de deux phases dans un film, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des sondes fluorescentes.

C'est le principe de la microscopie à l'angle de Brewster. Une technique basée sur les propriétés de réflectivité de la lumière à l'angle de Brewster forme une image de la monocouche à l'interface eau/air (Figure 6.11). Sous cet angle, l'intensité de la lumière réfléchiée par l'eau pure est presque nulle, alors que celle réfléchiée par un film moléculaire, qui possède en général un indice de réfraction (n) différent de celui de l'eau pure, permet d'obtenir un signal fonction des variations de densité, des différences d'indices optiques, et des inclinaisons des molécules par rapport à la verticale. On peut de plus observer l'anisotropie optique résultant par exemple de l'inclinaison moléculaire et l'observation de domaines en coexistence de taille variant du micron au millimètre est ainsi possible.

Pas de rayon réfléchi



$$\tan \beta = \frac{n_{eau}}{n_{air}} = \frac{1.333}{1} = 53^\circ$$

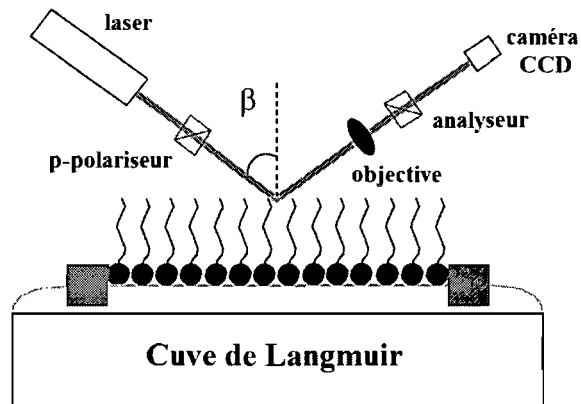


Figure 6.11: Représentation schématique de la microscopie à angle de Brewster

Spectroscopie de Fluorescence

La fluorescence est un phénomène physico-chimique relié aux changements d'états des électrons de valence d'une molécule. Un électron peut acquérir l'énergie suffisante pour passer d'un niveau fondamental (S_0) à un niveau excité (S_1 , S_2 , ..etc.) après avoir absorbé l'énergie d'un photon ($h\nu_A$) d'énergie égale à la différence d'énergie entre ces deux niveaux d'énergie (voir Figure 6.12). Dans l'état excité, l'électron pourra subir une conversion interne et perdre de l'énergie par vibration et ensuite revenir au niveau fondamental ($S_1 \rightarrow S_0$), en perdant de l'énergie par radiation électromagnétique, c'est-à-dire par l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_F$. C'est ce que l'on appelle la fluorescence. Le photon émis aura par conséquent une énergie plus faible que le photon d'excitation. Ce phénomène s'appelle le déplacement de Stokes (*Stokes' shift*). Il est important de remarquer que l'émission de fluorescence se produit à partir de l'état S_1 , et qu'en conséquence les caractéristiques d'émission ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation. Il faut aussi souligner que l'émission d'un photon est un processus plus rapide que l'absorption d'un photon ($\sim 10^{-15}$ s). Cependant, des molécules excitées résident dans l'état excité pendant un certain temps (quelques dizaines de picosecondes à quelques centaines de nanosecondes, selon le type de molécule et le milieu) avant d'émettre un photon ou de se désexciter par d'autres voies (conversion interne, passage intersystème). Ainsi, après excitation d'une population de molécules par une impulsion lumineuse extrêmement brève, l'intensité de fluorescence décroît exponentiellement avec un temps caractéristique reflétant le temps de séjour moyen (durée de vie) des molécules dans l'état excité

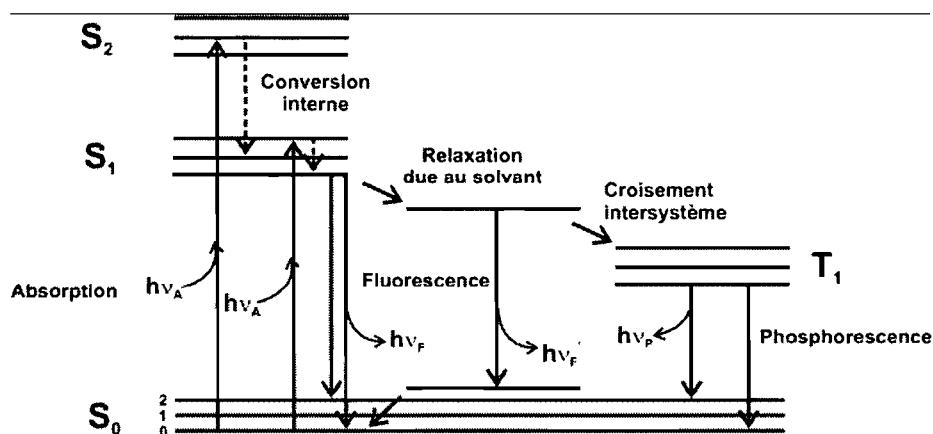


Figure 6.12: Diagramme de Jablonski (source : invitation à la fluorescence moléculaire par Bernard Valeur)

Les sondes fluorescentes (fluophores) sont extrêmement sensibles à leur environnement immédiat. Le solvant peut par exemple influencer la position spectrale de la lumière émise par certaines sondes fluorescentes par diverses interactions solvant-fluorophore qui peuvent être complexes. En général, l'interaction entre les dipôles du solvant et de la sonde fluorescente augmente l'énergie de l'état fondamental et diminue celle de l'état excité de la sonde, ce qui engendre une diminution de l'énergie de la lumière fluorescente émise, et donc un déplacement vers les longueurs d'onde plus grandes (*red shift*).¹⁸

Détermination de la CAC

L'idée est ici d'étudier l'influence de l'architecture sur la concentration d'agrégation critique (CAC). Dans le cas des molécules de tensioactifs de faible masse molaire, cette concentration micellaire critique, dénotée CMC, est suffisamment élevée ($\approx 10^{-3}$ mol L⁻¹) pour être déterminée par diffusion de la lumière. S'agissant de polymères associatifs, cette technique est souvent inadaptée du fait de la très faible concentration ($\approx 10^{-5}$ mol L⁻¹) à laquelle la micellisation a lieu. Pour déterminer la valeur de la CAC, nous avons utilisé la

spectroscopie de fluorescence. Cette technique d'analyse est très sensible et permet de travailler à des concentrations très faibles; elle a souvent été utilisée pour mesurer la CAC des systèmes de copolymères amphiphiles. La sonde fluorescente choisie pour cette étude est le pyrène. Cette molécule hydrophobe possède une limite de solubilité dans l'eau très faible: 7.10^{-7} mol L⁻¹. Ainsi, en phase aqueuse, le pyrène va préférentiellement migrer dans le cœur hydrophobe des micelles. Les changements de polarité de l'environnement du pyrène lors du transfert se traduisent directement par la modification de ses spectres d'absorption et d'émission. Le rapport des intensités des bandes I_{373}/I_{384} est un indicateur de la présence de microdomaines hydrophobes. En analysant ces modifications, pour une série de solutions de concentrations différentes en polymère et une concentration constante en pyrène, il est possible de déterminer la CAC. La CAC peut être mesurée aussi bien en analysant les spectres d'émission que les spectres d'excitation du pyrène.

Détermination du nombre d'agrégation

Le nombre d'agrégation des micelles de PAkOxs associatifs peut être déterminé en étudiant l'extinction de l'intensité de fluorescence d'une sonde fluorescente M^* par une molécule Q (inhibiteur) susceptible de réduire le processus photochimique étudié. Les caractéristiques de fluorescence (durée de vie (τ), et/ou rendement quantique de fluorescence (Φ): la fraction de molécules excitées qui retournent à l'état fondamentale S_0 avec émission de photons de fluorescence) de M^* sont affectés par la présence de Q du fait de la compétition entre la désexcitation intrinsèque (désactivation thermique, réaction photochimique,...etc) et ces processus intermoléculaires :

- à la suite d'une excitation par une impulsion lumineuse, la population de molécules M^* à l'état excité et donc l'intensité de fluorescence, décroît plus rapidement qu'en absence d'une interaction avec Q à l'état excité.
- le rendement quantique de fluorescence Φ diminue. La perte d'intensité de fluorescence est appelée inhibition (ou extinction) de fluorescence quelle que soit la nature du processus intermoléculaire compétitif.

• l'analyse du phénomène observé fournit de précieuses informations sur l'environnement de la molécule fluorescente. Perrin a proposé un modèle dans lequel l'inhibition de la fluorescence d'un fluorophore est supposée totale si un inhibiteur Q est situé à l'intérieur d'une sphère, dite "sphère d'inhibition effective", de volume V_q entourant le fluorophore M. Si un inhibiteur est situé en dehors de la sphère, il n'y a aucun effet sur M^* ; l'intensité de fluorescence décroît donc lors de l'addition de Q, mais le déclin de fluorescence après une excitation impulsionnelle est inchangé. La probabilité que n inhibiteurs résident dans le volume V_q est supposée obéir à la distribution de Poisson :

$$P_n = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \exp(-\langle n \rangle) \quad (28)$$

où $\langle n \rangle$ est le nombre moyen d'inhibiteurs dans le volume V_q : $\langle n \rangle = V_q N_A [Q]$ (N_A est le nombre d'Avogadro). La probabilité qu'il n'y ait aucun inhibiteur dans ce volume est :

$$P_0 = \exp(-V_q N_A [Q]) \quad (29)$$

Puisque l'intensité de fluorescence est proportionnelle à P_0 , le modèle de Perrin conduit à l'expression suivante :

$$\frac{I_0}{I} = \exp(V_q N_A [Q]) \quad (30)$$

À faible concentration de Q, $\exp(V_q N_A [Q]) \cong 1 + V_q N_A [Q]$, de telle sorte que la variation avec la concentration est quasiment linéaire. V_q ou la concentration de microdomaines hydrophobes peut être obtenu en portant $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$ en fonction de [Q].

La polarisation de fluorescence

La technique de polarisation de fluorescence est un outil très puissant pour étudier la mobilité des chaînes de polymères. Quand une population de fluorophores est illuminée par une lumière linéairement polarisée (le champ électrique E oscille dans une direction donnée, $E_{//}$ ou E_{\perp}), ceux dont les moments de transition sont orientés dans une direction

proche de celle du vecteur électrique \vec{E} du faisceau incident sont préférentiellement excités. On parle alors de photosélection. Puisque la distribution des fluorophores excités est anisotrope, la fluorescence induite l'est aussi. Tout changement de direction des moments de transitions pendant la durée de vie de l'état excité provoquera une diminution de cette anisotropie, c'est-à-dire induira une dépolarisation partielle ou totale de la fluorescence. Des mesures de polarisation de fluorescence peuvent donc fournir de précieuses informations sur la mobilité, et la flexibilité des molécules. Puisque aucune relation de phase n'existe entre les lumières émises par différentes molécules, la fluorescence peut être considérée comme résultant de trois sources de lumières indépendantes émettant selon les trois axes de coordonnées Ox, Oy, Oz, sans relation de phase entre elle. I_x, I_y, I_z étant les intensités de ces trois sources, l'intensité totale est : $I = I_x + I_y + I_z$. Les valeurs des composantes de l'intensité dépendent de la polarisation de la lumière incidente et des processus de dépolarisation. L'application du principe de symétrie de Curie conduit à des relations entre les composantes de l'intensité. Par exemple, quand la lumière incidente est polarisée verticalement, $I_z = I_{//}$ et $I_x = I_y = I_{\perp}$, et l'état de polarisation de la fluorescence est caractérisé par l'anisotropie r :

$$r = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + 2I_{\perp}} \quad (31)$$

6.1 Référence

1. Prime, R. B., *Chapter on "Thermosets" in Thermal Characterization of Polymeric Materials*. E. A. Turi, Ed., Academic Press: New York, 1981; p 435-571.
2. Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, 39, (1), 341-348.
3. Diab, C.; Akiyama, Y.; Kataoka, K.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2004**, 37, (7), 2556-2562.
4. Chen, C. H.; Wilson, J.; Chen, W.; Davis, R. M.; Riffle, J. S. *Polymer* **1994**, 35, (17), 3587-3591.
5. Brandts, J. F.; Lin, L. N. *Thermochim. Acta* **2004**, 414, (1), 95-100.
6. Lin, L. N.; Brandts, J. F.; Brandts, J. M.; Plotnikov, V. *Anal. Biochem.* **2002**, 302, (1), 144-160.
7. Kujawa, P.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2001**, 34, (12), 4130-4135.
8. Linder, P.; Zemb, T., *Neutron, x-ray and light scattering: Introduction to an investigate tool for colloidal and polymeric systems*. Elsevier: Amsterdam, 1991.
9. Pedersen, J. S. *Adv. Colloid Interfac.* **1997**, 70, 171-210.
10. Borsali, R.; Lecommandoux, S.; Pecora, R.; Benoit, H. *Macromolecules* **2001**, 34, (12), 4229-4234.
11. Tuzar, Z.; Kratochvil, P., *In surface and colloid science*. Matijevic, E., Ed., Plenum Press: New York, 1993; Vol. 15, p 1-83.
12. Berne, B. J.; Pecora, R., *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics*. Wiley: New York, 2000.
13. Chu, B., *Laser Light-Scattering*. 2nd Ed., Academic Press: New York, 1991.
14. Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, (12), 1099-1116.
15. Langmuir, I.; Schaefer, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, (9), 1762-1763.
16. Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, (6), 1007-1022.
17. Henon, S.; Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, 62, (4), 936-939.
18. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press: New York, 1999.