Micellisation électrostatique de copolymères à blocs double-hydrophiles

PHIMPHACHANH A*.[1,2], LACROIX-DESMAZES P.[1], PINAUD J.[1], HARRISSON S.[3], DESTARAC M[3], IN M.[2], GERARDIN C[1].

1 - Inst. Charles Gerhardt UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM, Montpellier, France
2 - Lab. Charles Coulomb UMR 5221 CNRS/UM, Montpellier, France
3 – Lab. des Intéractions Mol et Réact Chim&Photochim UMR 5623 CNRS/UPS, *Toulouse, France*

*Auteur de correspondance : **anthony.phimphachanh@enscm.fr**

Les micelles complexes de polyions (micelles PIC) [1] sont utilisées comme agents structurants polyvalents de la silice mésoporeuse [2]. Pour révéler la porosité, les composants de la micelle (les copolymères à blocs double-hydrophiles (DHBC) et le polyélectrolyte de charge opposée) sont élués dans l'eau par variation de pH et non pas calcinés comme il est d'usage. La récupération des polymères permet leur utilisation dans plusieurs cycles de synthèses de silice mésoporeuse. Notre nouvel objectif est de développer une voie d'élaboration de matériaux mésoporeux fonctionnels en un nombre d'étapes limité et qui permette de moduler judicieusement le taux de fonctionnalisation des pores. Cela nécessite la formation de micelles PIC dites mixtes, ayant une couronne constituée d'au moins deux polymères de nature différente, et la caractérisation de leur composition.

Des séries de poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(acide acrylique) (linéaire POE-*b*-PAA et greffé PAPOE-*b*-PAA) et poly(acrylamide)-b-poly(acide acrylique) (PAM-*b*-PAA) ont été synthétisées par polymérisation radicalaire contrôlée (RAFT/MADIX) et caractérisées par RMN et SEC-MALLS. Les micelles PIC ont été caractérisées par diffusion de lumière et de rayons X. Les micelles ont une structure coeur-couronne dont le diamètre est compris entre 10 et 40 nm et des nombres d'agrégation compris entre 30 et 100. Une étude de la complexation électrostatique avec différents couples DHBC et polyélectrolytes (néomycine, oligochitosan, Poly(4-vinyl N-methyl pyridinium iodide), poly(N-vinyl-N-butylimidazolium) a été réalisée par conductimétrie des solutions à différents pH. Ce double suivi pH-conductimétrie permet de monitorer l'évolution de la distribution des ions libres et condensés au cours de la micellisation. Il permet de préciser la gamme de pH de stabilité des micelles, la force du complexe et montre des variations significatives de la composition des micelles en fonction de la concentration.

Enfin, des analyses de SAXS et des essais de précipitation sélective suggèrent que des micelles mixtes de couronne se forment avec des POE-*b*-PAA, PAPOE-*b*-PAA et PAM-*b*-PAA de faible degré de polymérisation, associés à une polyamine.

[1] Harada, A. and K. Kataoka (2017). "Polyion complex micelle formation from double-hydrophilic block copolymers composed of charged and non-charged segments in aqueous media." Polymer Journal.

[2] Houssein, D., et al. (2017). "Mesoporous silica templated by polyion complex micelles: A versatile approach for controlling the mesostructure." Microporous and Mesoporous Materials 239: 244-252.