

Université Louis Pasteur – Strasbourg I

**Thèse de Doctorat  
en chimie et science des matériaux**

Présentée par :

**Guillaume FLEURY**

---

**Des polyrotaxanes de haute masse moléculaire au réseau topologique :  
les gels à points de réticulation glissants**

---

Soutenue le 1<sup>er</sup> décembre 2005 à Strasbourg devant le jury composé de :

M. L. LEIBLER	Professeur, ESPCI Paris	Rapporteur Externe
M. J.-P. MONFORT	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur Externe
M. P. LUTZ	Directeur de recherches, ICS Strasbourg	Rapporteur Interne
M. Y. REMOND	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg	Examineur
M. S. CANDAU	Directeur de recherches, Université Louis Pasteur Strasbourg	Examineur
M. G. HADZIIOANNOU	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg	Examineur
M. G. SCHLATTER	Maître de conférences, Université Louis Pasteur Strasbourg	Membre invité

LIPHT, Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies, UMR 7165  
ECPM, Ecole Européenne de Chimie Polymères et Matériaux  
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02



# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (UMR 7165).

J'adresse, tout d'abord, mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Georges Hadziioannou pour avoir assuré la responsabilité scientifique de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son aide chaleureuse tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur le Docteur Guy Schlatter, non seulement pour avoir accepté de co-diriger ce travail de thèse mais aussi pour ses qualités humaines.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Docteur Cyril Brochon qui n'a cessé de m'aiguiller lors des synthèses relatives à ce travail de thèse.

Pour leurs rôles joués tout au long de cette étude, je remercie chaleureusement Chheng Ngov, Thierry Djekrif et Christophe Melart.

Pour leurs aides lors de la compréhension de l'architecture complexe de ces matériaux, j'exprime ma plus profonde gratitude à Messieurs les Docteurs Alain Lapp, Peter Lindner, Steve King, Bertrand Donnio et Michel Rawiso.

Je remercie Monsieur le Professeur Yves Rémond, directeur de l'institut de mécaniques de fluides et des solides de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en me faisant l'honneur de présider ce jury.

Que Messieurs les Professeurs Ludwik Leibler et Jean-Pierre Monfort et Monsieur le Docteur Pierre Lutz soient remerciés pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur le Docteur Sauveur Caudau pour avoir accepté d'examiner cette thèse d'un œil critique et pour nos discussions pertinentes nécessaires à l'avancement de ce travail.

Enfin, je tiens également à associer à ces remerciements toutes les personnes et amis, thésards notamment, qui m'ont soutenu tout au long de ce travail et lors de la phase de rédaction. Merci aux Guillaumes, à Hélène, Julien, Romain, Laurent, Pierre, Sylvain, Sandra, Léa, Thibault ...



---

**PRESENTATION DU SUJET ET OBJECTIFS** **5**

---

**CHAPITRE I** **9**

---

**DE LA CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE AU CONCEPT DES GELS A POINTS DE RETICULATION GLISSANTS** **9**

<b>1.1 LA CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE</b>	<b>10</b>
1.1.1 LES INTERACTIONS NON-COVALENTES EN CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE	12
1.1.2 DESIGN DU SYSTEME HOTE-INVITE	22
<b>1.2 LES CYCLODEXTRINES : STRUCTURE ET PROPRIETES</b>	<b>24</b>
1.2.1 HISTORIQUE	24
1.2.2 STRUCTURE ET PROPRIETES	25
<b>1.3 LES COMPLEXES D'INCLUSION BASES SUR LA CYCLODEXTRINE</b>	<b>31</b>
1.3.1 PRINCIPE DE FORMATION DES COMPLEXES D'INCLUSION EN SOLUTION AQUEUSE	31
1.3.2 LES STRUCTURES SUPRAMOLECULAIRES A BASE DE CYCLODEXTRINE	34
<b>1.4 CONCLUSIONS</b>	<b>50</b>

---

**CHAPITRE II** **57**

---

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYROTAXANES DE HAUTE MASSE MOLECULAIRE : CONTROLE DU DEGRE D'INCLUSION** **57**

<b>2.1 INTRODUCTION</b>	<b>58</b>
<b>2.2 DESIGN ET STRATEGIE DE SYNTHSE DE POLYROTAXANES CONSTITUE DE POLY(ETHYLENE GLYCOL) ET D'<math>\alpha</math>-CYCLODEXTRINE</b>	<b>60</b>
2.2.1 DESIGN DES POLYROTAXANES ET CHOIX DU COUPLE POLYMERE / CYCLODEXTRINE	60
2.2.2 DESCRIPTION DU MECANISME DE COMPLEXATION	62
2.2.3 STRATEGIES DE SYNTHSE DE POLYROTAXANES	66
<b>2.3 PUBLICATION N°1 : SYNTHSE ET CARACTERISATION DE POLYROTAXANES DE HAUTE MASSE MOLECULAIRE : VERS UN CONTROLE DU NOMBRE DE <math>\alpha</math>-CYCLODEXTRINES INCLUSES</b>	<b>77</b>
<b>2.4 CARACTERISATION DES PSEUDO-POLYROTAXANES ET POLYROTAXANES SYNTHETISES</b>	<b>78</b>
2.4.1 TECHNIQUES SPECIFIQUES DE CARACTERISATION DES PSEUDO-POLYROTAXANES	78
2.4.2 CARACTERISATION ET SUIVI DE LA CINETIQUE DE COMPLEXATION DES PSEUDO-POLYROTAXANES	89
2.4.3 CARACTERISATIONS STRUCTURALES COMPLEMENTAIRES DES POLYROTAXANES	102
<b>2.5 ETUDE DU MECANISME DE COMPLEXATION</b>	<b>108</b>
<b>2.6 CONCLUSION DE L'ETUDE DES POLYROTAXANES DE HAUTE MASSE MOLECULAIRE</b>	<b>112</b>
<b>2.7 PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>114</b>
2.7.1 SOLVANTS ET REACTIFS	114
2.7.2 METHODES DE CARACTERISATION	114
2.7.3 SYNTHES	115

---

**CHAPITRE III** **121**

---

**LES GELS A POINTS DE RETICULATION GLISSANTS** **121**

<b>3.1 INTRODUCTION</b>	<b>122</b>
3.1.1 LES GELS A POINTS DE RETICULATION GLISSANTS : ETAT DE L'ART	122
3.1.2 THEORIES GENERALES DES GELS	125

3.1.3	DESCRIPTION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES GELS ET DES MATERIAUX ELASTOMERES	136
<b>3.2</b>	<b>SYNTHESE DES GELS « GLISSANTS »</b>	<b>138</b>
3.2.1	INTRODUCTION	138
3.2.2	STRATEGIE DE SYNTHESE DES POLYROTAXANES, PRECURSEURS DES GELS « GLISSANTS »	141
3.2.3	RETICULATION INTERMOLECULAIRE DES POLYROTAXANES	143
3.2.4	SYNTHESE DE MICROBILLES DE GELS « GLISSANTS »	150
<b>3.3</b>	<b>PUBLICATION N°2 : DES POLYROTAXANES DE HAUTE MASSE MOLECULAIRE VERS LES RESEAUX TOPOLOGIQUES GLISSANTS : LES GELS « GLISSANTS »</b>	<b>152</b>
<b>3.4</b>	<b>CARACTERISATION DES GELS « GLISSANTS »</b>	<b>153</b>
3.4.1	INTRODUCTION	153
3.4.2	ETUDE DU GONFLEMENT DES GELS « GLISSANTS »	153
3.4.3	CARACTERISATION STRUCTURALE DES GELS « GLISSANTS »	160
3.4.4	ETUDE VISCOELASTIQUE DES GELS « GLISSANTS »	178
<b>3.5</b>	<b>CONCLUSION DE L'ETUDE DES GELS « GLISSANTS »</b>	<b>197</b>
<b>3.6</b>	<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>200</b>
3.6.1	SOLVANTS ET REACTIFS	200
3.6.2	METHODES DE CARACTERISATION	200
3.6.3	SYNTHESE DES GELS « GLISSANTS »	201
3.6.4	SYNTHESE DE MICROBILLES DE GEL « GLISSANTS ».	202
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>		<b>207</b>
<b>ANNEXE : PUBLICATION N°3</b>		<b>211</b>







# Présentation du sujet et objectifs

Le développement des matériaux polymères a connu un essor phénoménal au cours du siècle dernier. Leurs propriétés modulables et les larges domaines d'applications de ces matériaux ont permis d'importantes avancées dans des domaines très variés (aéronautique, médical, ...). A ce jour, ils font partie intégrante de notre environnement quotidien et promettent encore de nombreux progrès dans les domaines les plus divers (électronique moléculaire, protection de l'environnement, ...). En 2002, le Pr. Georges Hadziioannou m'expose avec enthousiasme le nouveau projet qu'il veut mener à bien : la synthèse et la caractérisation d'un nouveau type de réseau. Il me parle d'une famille de molécules cages, les cyclodextrines, auxquels il prédit un avenir flamboyant et autour desquelles s'articulent l'architecture de ce réseau macromoléculaire. La structure moléculaire des cyclodextrines en forme de cône présente une surface externe hydrophile et une cavité plus hydrophobe. Elles peuvent ainsi encapsuler un grand nombre de molécules organiques hydrophobes pour former des complexes d'inclusion. Ceux-ci ont de multiples applications aussi bien en pharmacie, en agroalimentaire qu'en chimie organique et en chromatographie. L'association de ces molécules cages avec des chaînes polymère est ainsi à la base de l'architecture des gels dits topologiques.

Afin de me faire prendre conscience de la particularité de ce système, il me donne l'image d'un collier de perles (Figure 1.1) et me dit, avec un grand sourire et une pointe d'ironie, qu'une partie de mon travail consistera à enfilez des perles le long d'une chaîne polymère.



**Figure 1.1** : représentation imagée d'un polyrotaxane.

Ce principe simple est à la base des gels à points de réticulation glissants. En effet, les molécules cages de cyclodextrine jouent le rôle des perles et ont donc la possibilité de se mouvoir le long de la chaîne polymère. Par une astucieuse connexion entre les perles de différents colliers, on peut facilement se représenter l'architecture des gels à points de réticulation glissants et la capacité pour les points de réticulation à coulisser le long de leur chaîne porteuse. Cette architecture inédite promet de nombreuses propriétés originales se situant aux frontières de celles des gels physiques et chimiques.

Afin de conduire au mieux l'étude de ces réseaux topologiques, il nous a fallu nous intéresser, tout d'abord, à ces molécules cages et à ses différents développements en chimie supramoléculaire. Cette chimie fait intervenir des forces dites « faibles » dont la compréhension des mécanismes et des implications sera présentée dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre sera consacré aux colliers de perles dénommés plus académiquement par « polyrotaxane ». Plus précisément, cette partie a consisté à synthétiser, de manière contrôlée, et à caractériser les polyrotaxanes.

Le dernier chapitre de ce mémoire a, quant à lui, été alloué à la formation et à la caractérisation des gels topologiques, aussi appelés gels à points de réticulation glissants. On s'attend, de part leur architecture si particulière, à l'obtention de propriétés très originales promettant de nombreuses applications notamment dans le domaine biomédical.

Les perspectives alléchantes des gels « glissants » ont constitué un véritable moteur dans l'exécution de ce travail de thèse et j'espère que le lecteur en appréciera le contenu qui malheureusement (ou heureusement selon le point de vue du chercheur) est loin de l'exhaustivité.





# Chapitre I

## **De la chimie supramoléculaire au concept des gels à points de réticulation glissants**

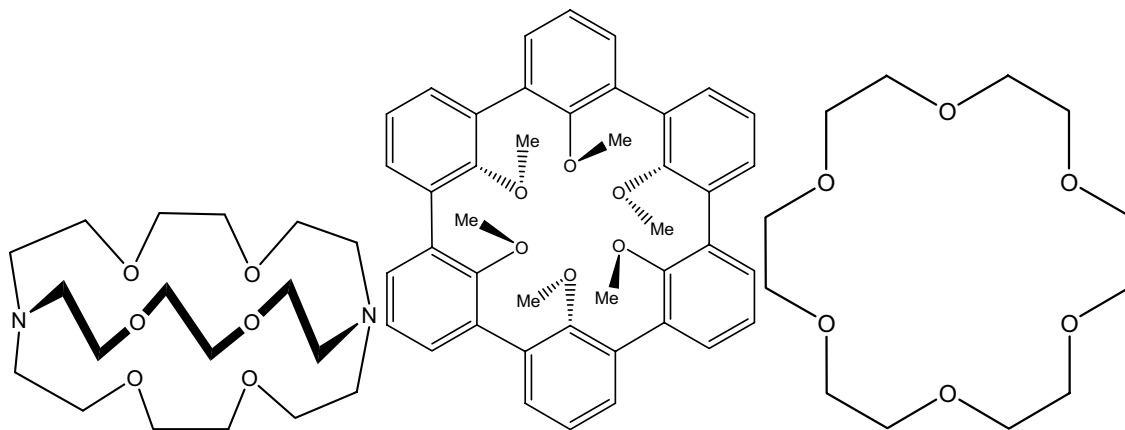
## **1.1 La Chimie Supramoléculaire**

Située aux interfaces de la chimie, de la physique et de la biologie ; la chimie supramoléculaire a connu un essor considérable au cours de ces deux dernières décennies [1]. Alors que la chimie est essentiellement dominée par les liaisons covalentes, la chimie supramoléculaire prolonge ce concept aux interactions intermoléculaires non covalentes entre deux ou plusieurs molécules dans le but de créer une association ou une structure organisée. Ainsi, cette chimie est basée sur des interactions entre molécules où aucune liaison covalente n'est établie entre les espèces qui interagissent [2]. Une définition bien adaptée à cette discipline a ainsi été donnée par Jean-Marie Lehn : la chimie supramoléculaire est alors définie comme « la chimie des assemblages de molécules et des liaisons intermoléculaires » ou « la chimie au delà de la molécule individuelle ». Une grande partie des interactions gouvernant cette chimie peut être regroupées en deux grandes familles : les interactions de types hôte-invité et les interactions récepteur-substrat.

La cohésion des tels assemblages supramoléculaires, constitués de différentes entités (molécules, ions, substrats biologiques), est assurée par des liaisons non covalentes (liaisons de coordination, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals...) à l'instar de ce que l'on observe dans les milieux biologiques [1-4]. Les processus d'interaction et de reconnaissance moléculaire sont alors gouvernés par des forces dites faibles qui sont à la base de notre biologie interne. Ainsi, la sélection réalisée par des molécules hôtes a immédiatement fasciné de nombreux chimistes en raison du mimétisme de ces processus avec ceux rencontrés, par exemple, dans les systèmes biologiques lors du transport des ions sodium et potassium assurant la transmission de l'influx nerveux. On peut aussi souligner, que ces forces intermoléculaires sont à la base des associations entre les briques moléculaires de l'ADN, garant de l'identité génétique des différentes espèces animales ou végétales. C'est pour cette raison que les scientifiques ont très rapidement compris l'importance et les possibilités offertes par ce nouveau domaine de recherche impliqué dans la majorité des processus cellulaires.

Depuis lors, la chimie supramoléculaire n'a cessé de se développer et de nombreux ensembles complexes aux formes géométriques diverses ont été synthétisés. Les perspectives ouvertes par la chimie supramoléculaire sont immenses, aussi bien dans le domaine biomimétique qu'à l'interface avec la physique et la science des matériaux. En 1987, la chimie supramoléculaire obtient définitivement ses « lettres de noblesse » avec

l'obtention par J. M. Lehn, D. J. Cram et C. J. Pedersen du prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur des molécules aux interactions spécifiques hautement sélectives. Les trois chercheurs et leurs équipes travaillaient respectivement sur les cryptates [5], les sphérants [6], et les éthers couronnes [7] dont une représentation schématique de leur structure est donnée ci-dessous (Figure 1.2).



**Figure 1.2** : structure schématique d'un cryptate, d'un sphérant et d'un éther couronne

Les remarquables fonctions de reconnaissance et d'information incluses dans ces assemblages permettent également d'envisager la synthèse de macromolécules de nature supramoléculaire présentant un agencement parfaitement défini. Ce sont ces concepts d'information et de systèmes programmables ou permutables qui constituent l'apport le plus fondamental de la chimie supramoléculaire à la chimie toute entière. Avec la chimie supramoléculaire, il devient possible de faire franchir aux substances synthétiques une nouvelle étape de la complexité qui caractérise le milieu vivant. Dès lors, les scientifiques n'ont eu pour but que de concevoir des systèmes mimant ces interactions en "*designant*" des hôtes synthétiques capables de se lier sélectivement avec des molécules invitées dans le but de former des structures supramoléculaires ou des complexes d'inclusion parfaitement définis.

Communément l'hôte est une molécule de grande taille (enzymes, composés cycliques, ...) capable de stabiliser un invité (du simple cation monoatomique jusqu'à la protéine ou la chaîne d'un polymère). Les assemblages supramoléculaires ainsi formés ont été judicieusement décrits par Donald Cram [6] comme « des complexes composés d'au minimum deux molécules ou ions s'arrangeant mutuellement dans une unique structure stabilisée par des forces intermoléculaires ».



Même si on note un développement spectaculaire dans les dernières décennies de cette chimie hôte-invité, les différentes idées conduisant à cette approche remontent à plus d'un siècle et sont basées sur trois concepts historiques.

Le premier est directement lié à la généralisation de la théorie de la chimie de coordination proposée par Alfred Werner en 1893 : les ions métalliques coordonnent de manière sélective des ligands à l'intérieur d'une sphère. Ainsi la sélectivité d'une liaison entre deux entités ne peut être obtenue que si ces deux entités sont soumises à une attraction où possède une affinité mutuelle.

L'émergence du concept clé-serrure, développé par Emil Fisher en 1894 [8], pose les bases de la reconnaissance moléculaire : l'invité ne peut se lier à l'hôte que si leurs formes et leurs tailles respectives sont complémentaires.

L'axiome posé par Paul Ehrlich en 1906 : aucune réaction ou interaction ne peut se produire entre deux molécules si elles ne sont pas liées entre elles de quelque manière.

Ces concepts pionniers furent, bien évidemment, affûtés au cours du siècle passé mais restent néanmoins la base sur laquelle repose la chimie supramoléculaire d'aujourd'hui. Néanmoins le concept clé-serrure a énormément évolué lors du développement de ce domaine avec l'introduction des notions de chélation, de solvatation et la perte de sens de la notion de forme d'une molécule lors de l'avènement de la chimie quantique même si l'image véhiculée par ce concept conserve entièrement son sens pour la vulgarisation du domaine.

### **1.1.1 Les interactions non-covalentes en chimie supramoléculaire**

Le fonctionnement des systèmes biologiques est basé sur de remarquables mécanismes d'assemblage et de reconnaissance impliquant des interactions moléculaires non-covalentes et donc de faibles énergies. A l'échelle d'une protéine, c'est un subtil équilibre entre attractions et répulsions non-covalentes qui sera à l'origine de la structure tridimensionnelle d'une protéine et donc à l'origine de son activité au sein de la cellule. Dans ce chapitre nous présenterons les caractéristiques qui définissent ces différentes forces d'interaction (longueur, énergie, géométrie) ainsi que la façon dont ses forces peuvent être rompues ou préservées.

### 1.1.1.1 Les forces électrostatiques

#### 1.1.1.1.1 Les interactions ioniques

Les interactions ioniques jouent un rôle primordial aussi bien dans les systèmes supramoléculaires synthétiques que dans de nombreux processus biologiques [1, 3-4]. Les interactions entre molécules portant ces charges électriques sont régies par la loi de Coulomb. Elles se présentent sous des formes variables (paire d'ions, dipôle/dipôle, ion/dipôle, dipôle/quadripôle, ...) et sont de nature électrostatique. Elles sont régies par l'énergie de Coulomb (1) qui exprime le travail nécessaire afin d'amener une particule de charge  $q_1$  de l'infini à une distance  $r$  d'une particule de charge  $q_2$ .

$$V_E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r} \quad (1)$$

$q_1, q_2$  : charge électrique de la particule ponctuelle 1 et 2.

$\epsilon_r, \epsilon_0$  : permittivités respectives du milieu et du vide.

$r$  : distance entre les deux particules

Ce potentiel électrostatique est ainsi inversement proportionnel à la distance entre les deux charges. Il est important de noter que la constante diélectrique de l'eau vaut environ 80 ce qui signifie que les forces ioniques sont considérablement diminuées en milieu aqueux par rapport à l'air libre ( $\epsilon = 1$ ), ce qui a pour conséquence la dissolution de la plupart des cristaux salins dans l'eau.

La force résultante  $F$  exercée par une particule de charge  $q_1$  sur une particule de charge  $q_2$  est alors un vecteur dirigé de la particule 2 vers la particule 1 et son module s'exprime alors sous la forme :

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r^2} \quad (2)$$

Ce traitement peut être généralisé à une molécule complète : le noyau et le nuage des électrons des atomes constituant cette molécule sont alors considérés comme une charge atomique centrée, représentant ainsi une distribution de charges dans la molécule. L'intensité et la direction de l'interaction électrostatique entre deux molécules 1 et 2 (ou deux parties d'une même molécule) sont représentées par le moment dipolaire  $M_n$  tel que :

$$M_n = \sum_i q_i r_i \quad (3)$$

$q_i$  : charges atomiques individuelles

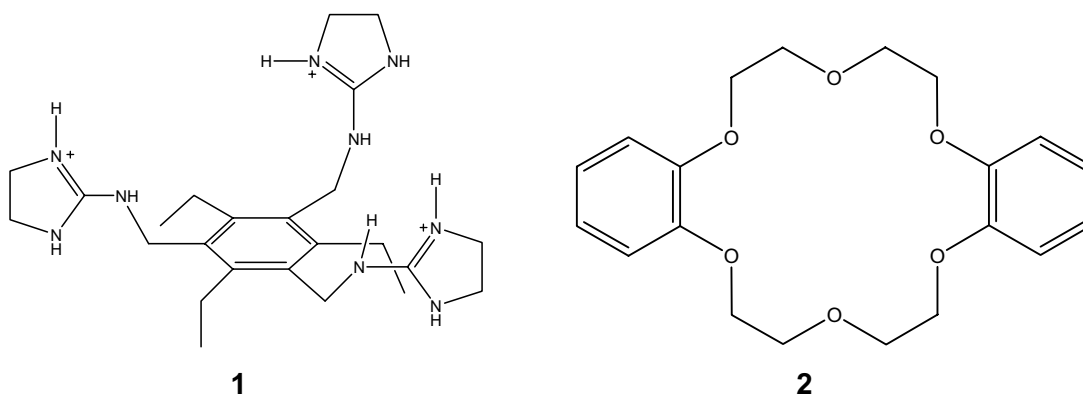
$r_i$  : vecteur de l'origine des coordonnées du système à l' $i^{\text{ème}}$  charge

L'énergie électrostatique entre les molécules 1 et 2 sera alors calculée comme la somme des interactions entre les paires des charges atomiques centrées grâce au potentiel de Coulomb :

$$E = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_{ij}} \quad (4)$$

$N_1, N_2$  : nombre de charges centrées des molécules 1 et 2

Les liaisons électrostatiques formées par un tricarboxylate **1** et son hôte anionique sont un exemple d'interaction de type ion/ion entre deux molécules. On peut également citer le cas des éthers couronnes **2** interagissant avec un cation métallique  $K^+$  comme exemple d'interaction électrostatique de type ion/dipôle.

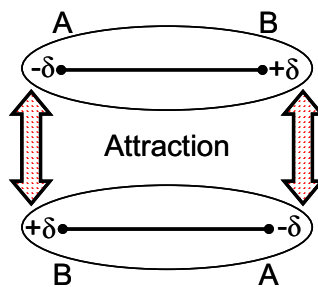


### 1.1.1.1.2 Les interactions de Van der Waals

Les interactions entre molécules neutres se forment à partir d'interactions électrostatiques entre dipôles permanents et/ou dipôles induits. Ces forces sont responsables d'interactions multiples entre atomes voisins non liés et sont appelées communément force de Van der Waals. On englobe sous le nom de liaison de Van der Waals trois types d'interactions intermoléculaires : les effets de Keesom, d'induction de Debye et de dispersion de London.

#### *Effet de Keesom (interactions dipôle/dipôle)*

Lorsque, dans une molécule neutre, les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas, on dit que la molécule est polaire et qu'elle possède un moment de dipôle électrique  $\mu$  dirigé de la charge négative vers la charge positive. Deux molécules polaires de moments dipolaires non nuls peuvent trouver des positions favorables pour maximiser l'attraction entre elles (Figure 1.3).



**Figure 1.3** : Représentation schématique de l'interaction dipôle/dipôle.

L'énergie d'interaction entre les deux dipôles est définie par :

$$E = \frac{-2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 k_B T r^6} \quad (5)$$

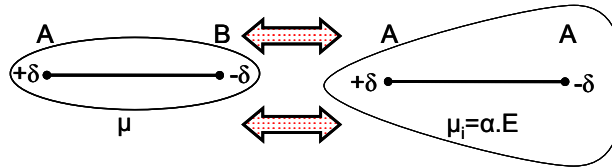
$\mu_i$  : moment dipolaire de la molécule  $i$

$k_B$  : constante de Boltzmann

$T$  : température (K)

*Effet d'induction de Debye (interactions dipôle/dipôle induit)*

Une molécule polaire de moment permanent  $\mu$  induit une déformation du nuage électronique des molécules apolaires voisines sous l'effet de son champ électrique  $E$ . Cette déformation du nuage électronique est caractérisée par la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule qui augmente avec le nombre d'électrons de la molécule. Cette molécule apolaire acquiert ainsi un moment dipolaire induit de norme  $\mu_i = \alpha E$ . Ce dipôle induit interagit avec le dipôle permanent de la première molécule et les deux molécules s'attirent comme le montre la Figure 1.4.



**Figure 1.4** : Représentation schématique de l'interaction dipôle/dipôle induit.

L'énergie moyenne d'interaction entre le dipôle et le dipôle induit s'exprime alors sous la forme :

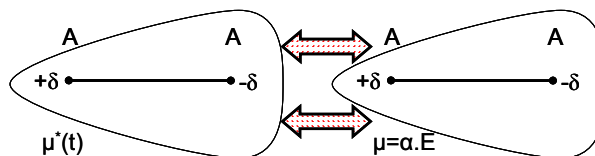
$$E = -\frac{4\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 r^6} \quad (6)$$

$\mu$  : moment dipolaire induit

$\alpha$  : polarisabilité de la molécule apolaire

*Effet de dispersion de London (interactions dipôle induit/dipôle induit)*

Dans le cas des molécules apolaires, le mouvement des électrons de la molécule peut créer un moment de dipôle instantané  $\mu^*$  qui peut polariser les molécules adjacentes et produire un moment de dipôle induit  $\mu_i$ . Ces deux dipôles instantanés varient très rapidement au cours du temps et peuvent interagir ensemble comme le montre la Figure 1.5.



**Figure 1.5** : Représentation schématique de l'interaction dipôle induit/dipôle induit.

L'énergie moyenne d'interaction est alors définie sous la forme :

$$E = -\frac{2\alpha_1\alpha_2}{3(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (7)$$

$\alpha_i$  : polarisabilité de la molécule i

$I_i$  : énergie d'ionisation de la molécule i

Les forces de London sont très faibles, cependant le grand nombre de contacts inter-atomiques dans les systèmes supramoléculaires fait que les forces de London jouent un rôle important dans la détermination de leurs conformations.

#### *Energie et rayon de Van der Waals*

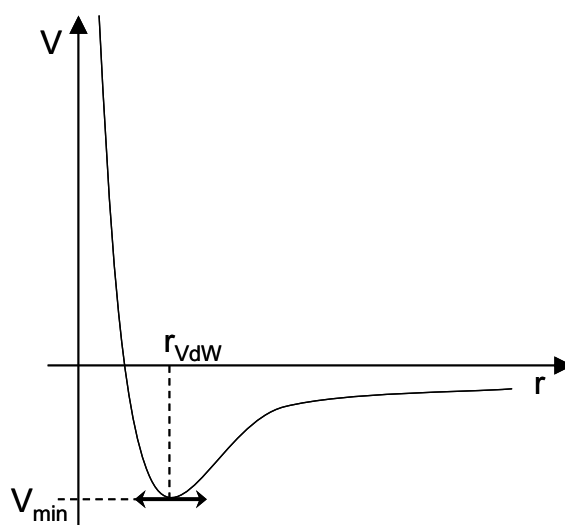
Si seules existaient les forces attractives de Van der Waals, on ne pourrait pas expliquer l'existence d'une distance d'équilibre intermoléculaire. Des forces de répulsion viennent ainsi s'opposer aux forces d'interaction de Van der Waals et sont liées à l'impénétrabilité des molécules les unes dans les autres.

On peut tracer un potentiel V en fonction de la distance intermoléculaire r (Figure 1.6) et en déduire le rayon de Van der Waals à la position d'équilibre, c'est-à-dire au minimum d'énergie. Cette représentation du potentiel est également connue sous le nom de « potentiel de Lennard Jones » qui s'exprime généralement sous la forme :

$$V = -\frac{K_1}{r^6} + \frac{K_2}{r^n} \quad (8)$$

$K_1, K_2$  : constantes

n est généralement compris entre 10 et 16



**Figure 1.6 :** Evolution du potentiel de Lennard Jones en fonction de  $r$ , le rayon de Van der Waals  $r_{vdW}$  correspond au minimum d'énergie.

Les interactions de Van der Waals sont faibles (de l'ordre de quelques kJ/mol) mais peuvent stabiliser significativement les structures des complexes supramoléculaires.

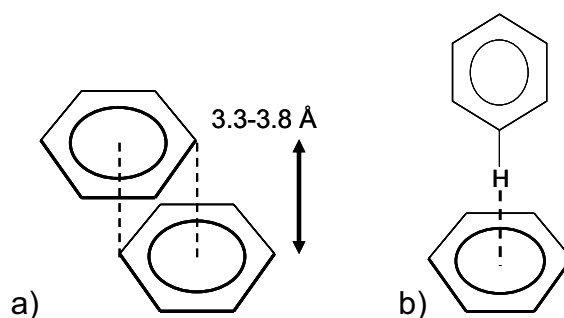
#### 1.1.1.1.3 Les interactions cation / système $\pi$

Les interactions cation / système  $\pi$  sont principalement de nature électrostatique et se produisent couramment entre un cation et le système  $\pi$  d'une structure aromatique [1, 4]. Néanmoins des études plus récentes ont montré que d'autres types d'interactions (dipôle induit, dispersion, transfert de charge) ont également leur rôle dans la mise en place de telles structures mais leur contrepartie énergétique reste négligeable dans la plupart des cas [9].

Un exemple récent de structure supramoléculaire utilisant ce type d'interaction a été développé par Böhmer *et al.* [10]. Il a en effet été montré que la cavité du calix[5]-arene contraint dans sa conformation conique par des ponts polyoxyéthylène est capable d'accueillir une large variété de cations quaternaires telle que le tetraméthylammonium.

#### 1.1.1.1.4 Les interactions système $\pi$ / système $\pi$

Les interactions entre systèmes  $\pi$  sont courantes dans les systèmes aromatiques et se produisent souvent entre un cycle aromatique pauvre en électrons et un cycle plus riche. Ce type d'interaction est de nature électrostatique et se présente généralement selon deux types de configuration, « face-to-face » et « edge-to-face », dont une représentation est donnée ci-dessous (Figure 1.7). Les interactions « face-to-face » sont ainsi responsables de l'arrangement en structure cristalline d'une large variété de cycles aromatiques dont l'exemple le plus courant est l'arrangement des molécules de benzène. Les interactions « edge-to-face » ont quant à elle une énergie plus faible et sont le résultat d'interactions entre un atome d'hydrogène chargé positivement et le système  $\pi$  chargé négativement de systèmes aromatiques.



**Figure 1.7 :** a) configuration « face-to-face »  
b) configuration « edge-to-face »

#### 1.1.1.2 Les liaisons hydrogène

L'origine de la liaison hydrogène est essentiellement électrostatique et de type dipôle/dipôle induit [11]. L'énergie totale d'une liaison hydrogène est en fait décomposée en plusieurs contributions de nature différente : électrostatique, polarisation, transfert de charge, dispersion, ... [12] mais est dominée par sa contribution électrostatique à longue distance. Ainsi, un atome d'hydrogène porté par un atome fortement électronégatif va porter une fraction de charge positive qui polarisera fortement une autre molécule possédant un doublet non liant. L'interaction forte entre le dipôle et le dipôle induit entraînera leur alignement et une grande proximité des atomes considérés par rapport aux interactions typiques de Van der Waals. La liaison hydrogène est donc fortement dirigée et d'énergie supérieure aux liaisons de Van der Waals (généralement comprise entre 10 à 30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Néanmoins

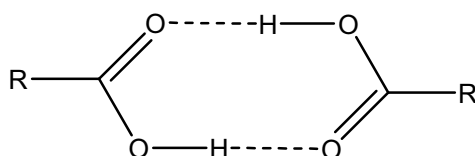


toutes les liaisons hydrogène ne présentent pas les mêmes caractéristiques. C'est pourquoi on les classifie souvent en trois grandes familles selon leur énergie de liaison et leur directionnalité (faible, modérée et forte). Une classification, dont les principales caractéristiques sont exposées dans la Table 1.1, a ainsi été établie par Jeffrey en 1997 [13].

	Interaction forte	Interaction moyenne	Interaction faible
<i>type d'interaction</i> $A-H\cdots B$	fortement covalente	principalement électrostatique	électrostatique / dispersion
<i>énergie de liaison</i> ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	60-160	15-60	< 15
<i>longueur (Å) : <math>H\cdots B</math></i>	1.2-1.5	1.5-2.2	> 2.2
<i><math>A\cdots B</math></i>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4
<i>angles de liaison (°)</i>	170-180	130-180	90-150
<i>exemples</i>	complexes avec HF, dimères acides forts / bases fortes en phase gazeuse	acides carboxyliques, protéines	liaisons hydrogène formées avec des alcanes, interactions O-H avec des systèmes $\pi$

**Table 1.1 :** Principales caractéristiques des différents types de liaisons hydrogène. Les valeurs numériques sont données pour information.

Des exemples courants de structures supramoléculaires, où les liaisons hydrogène jouent un rôle prépondérant, sont la formation de dimères d'acides carboxyliques **3**, le réseau de liaisons hydrogène formé par les molécules d'eau ou encore la formation de la structure en double hélice de l'ADN (acide désoxyribonucléique).



**3**

### 1.1.1.3 Les interactions hydrophobes

Les interactions hydrophobiques gouvernent de nombreux processus dans le monde du vivant telles que le repliement des protéines ou encore l'assemblage des membranes biologiques [14, 15]. Elles sont, néanmoins, aussi très importantes en chimie supramoléculaire où elles prennent une part dominante dans la plupart des processus de complexation hôte-invité où l'invité est à dominante non polaire.

L'eau est caractérisée par une forte cohésion interne qui se manifeste physiquement par une enthalpie de vaporisation et une tension de surface élevées. Ainsi une molécule non polaire évitera une solvatation en milieu aqueux en se combinant avec une molécule hôte contenant des parties non polaires au sein d'une structure définie. Cette combinaison compensera partiellement l'énergie libre défavorable due à la solvatation de telles molécules en réduisant la surface accessible à l'eau et en créant de fortes liaisons de type van der Waals avec l'hôte [1]. Ces interactions jouent un rôle prépondérant en milieu aqueux où les interactions de type polaire sont fortement réduites à cause de l'importante constante diélectrique et du fort caractère accepteur de protons de ce solvant.

L'origine physique des interactions hydrophobes n'est pas encore bien définie mais apparaît comme liée à l'apparition de dipôles transitoires [16], à des changements de structure interne de l'eau [17] et à des transitions de « dessèchement » induites par les surfaces hydrophobes [18]. En effet, malgré leur non-polarité, les nuages d'électrons de deux molécules hydrophobes voisines interagissent de telle sorte qu'il apparaît des charges partielles de signe contraire. Les interactions d'attraction entre ces dipôles transitoires (constitués par les électrons d'un atome et le noyau d'un autre atome) sont les forces de dispersion de London et constituent l'essence de l'effet hydrophobe même si beaucoup d'autres paramètres semblent à prendre en compte [19]. Il est à noter que ces phénomènes ne sont pas encore totalement compris et font l'objet de nombreuses études.

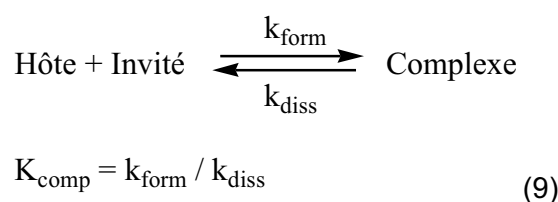
Ces interactions sont notamment prépondérantes dans la complexation de molécules organiques ou de polymères hydrosolubles par des cyclodextrines dans l'eau. Elles se décomposent énergétiquement en fractions enthalpique et entropique. Ces associations sont en général caractérisées par une faible variation de la composante enthalpique et sont gouvernées par les effets entropiques dues au re-largage de molécules de solvant dans le milieu.

## 1.1.2 Design du système hôte-invité

Les associations entre une molécule hôte et une molécule invitée sont généralement basées sur des interactions non covalentes multiples et simultanées entre plusieurs sites de ces molécules. Il est également possible que ces interactions soient en fait une combinaison d'interactions non covalentes telles que cation / anion, liaisons hydrogène ...

Ainsi, dans le but d'obtenir et de favoriser la formation d'un complexe entre deux molécules, il est utile de multiplier les interactions entre les deux molécules. En effet les interactions non covalentes ont une énergie de liaison plus faible que les liaisons covalentes et une stabilisation du complexe passe donc par l'établissement d'un grand nombre d'interactions entre la molécule hôte et la molécule invitée. Ce principe de complexation multi-sites est ainsi très courant dans le monde du vivant et assure l'efficacité et le bon déroulement de nombreux phénomènes biologiques telles que dans les système enzyme-substrat ou anticorps-antigène.

Par ailleurs, il est aussi important de prendre en compte la cinétique de complexation, qui devra permettre un échange rapide entre l'hôte et l'invité, et l'équilibre entre le complexe formé et les molécules libres dans le système. Ainsi l'équilibre s'établissant lors de la complexation entre les différentes espèces peut être caractérisé par la constante d'équilibre  $K_{\text{comp}}$  qui est déterminée à partir des vitesses de formation ( $k_{\text{form}}$ ) et de dissociation du complexe ( $k_{\text{diss}}$ ).



En plus de ces différentes considérations, le solvant utilisé lors de l'étape de complexation joue un rôle extrêmement important. En effet le gain d'énergie libre lors du processus de complexation dépend fortement de la qualité du solvant qui favorise ou limite l'association et la stabilité du système hôte-invité.

Il faut alors considérer lors du design d'un système hôte-invité un troisième élément qui est le rôle fondamental du solvant. Ainsi un hôte spécifique qui complexe un invité complémentaire dans un certain solvant peut n'avoir aucune activité complexante dans un autre solvant. Ce concept n'a été pris en compte qu'assez récemment du fait de la

métaphore « clé serrure » développée par Fisher [8] qui donnait un rôle prépondérant aux géométries complémentaires des systèmes hôte-invité dans leurs affinités thermodynamiques. Ainsi l'étude de ce type de système doit, en plus des composantes enthalpiques et entropiques dues aux interactions entre l'hôte et l'invité, tenir compte des contributions et des interactions du solvant avec le système afin de permettre une compréhension adéquate.

De nombreuses classes de macromolécules peuvent ainsi interagir pour former des complexes d'inclusion, comme par exemple, les xéolithes, les clathrates, les éthers couronnes, les calixarènes, les cyclodextrines, ... Ces molécules cages, qui sont capables d'encapsuler d'autres molécules et qui ont des applications aussi bien en pharmacie, en agroalimentaire qu'en agriculture, intéressent de nombreux secteurs industriels. Parmi tous les hôtes potentiels, les cyclodextrines semblent être très intéressantes pour plusieurs raisons : Ce sont des produits "semi naturels" issus d'une simple conversion enzymatique de l'amidon. Elles sont fabriquées en grande quantité utilisant des technologies non polluantes. Leur prix initial élevé est devenu abordable grâce à une augmentation de la production (1.5 euros environ le kilogramme de  $\beta$ -cyclodextrine). A partir des complexes d'inclusion formés, les propriétés des substances complexées peuvent être modifiées. Les effets secondaires toxiques peuvent être éliminés grâce à une sélection appropriée des dérivés des cyclodextrines utilisées rendant ainsi possible leur utilisation par l'Homme sous forme de médicaments, de nourriture ou de cosmétique.

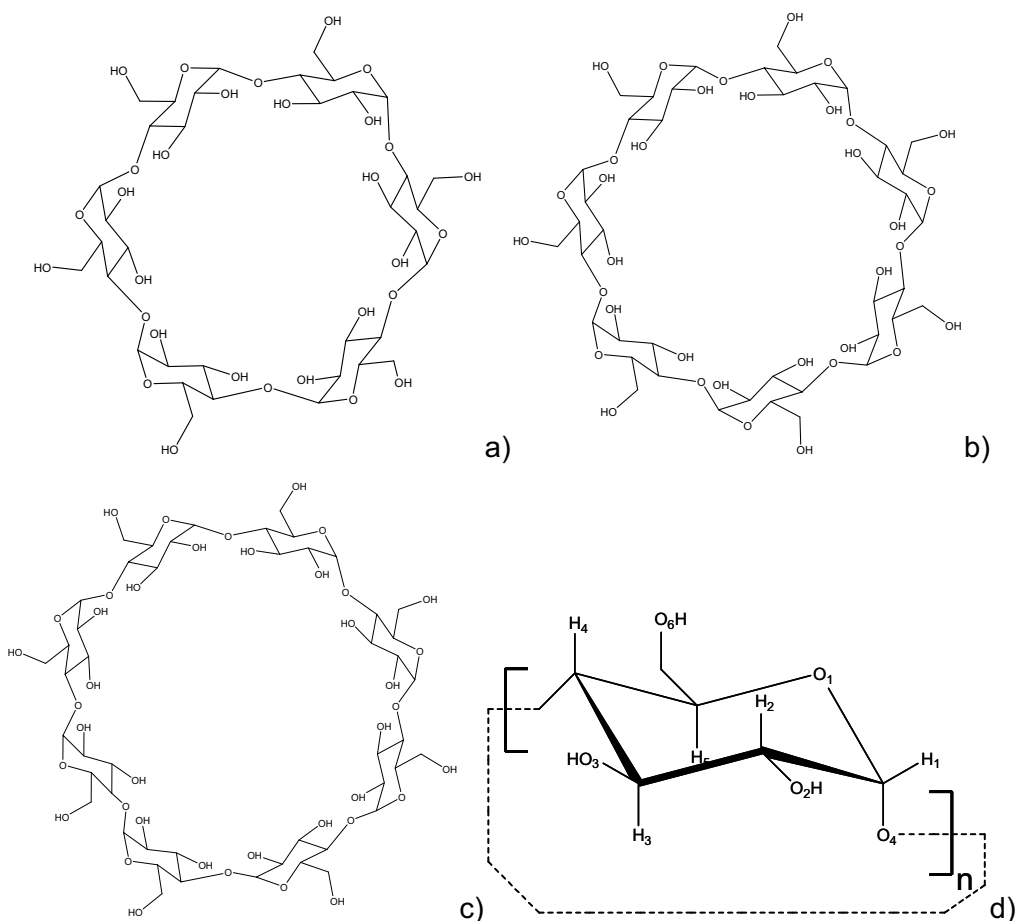
## 1.2 Les cyclodextrines : structure et propriétés

### 1.2.1 Historique

Les cyclodextrines sont une famille d'oligosaccharides constituée d'unités de glucoses. Ces composés ont été isolés pour la première fois par Villiers [20] en 1891. Ces molécules naturelles, obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon, se présentent sous forme de cycles comportant de 6 à 12 unités de glucose. Lors de ces travaux, Villiers met en évidence deux produits résultant de cette dégradation enzymatique ayant des propriétés physico-chimiques proches de celles de la cellulose. En 1904, Schardinger [21] reprend les travaux de Villiers et identifie la structure cyclique des cyclodextrines et les enzymes responsables de leur formation : l'amylase de *Bacillus macerans* ou cyclodextrinase. A cause de son rôle pionnier, il était courant de trouver dans les premiers travaux concernant les cyclodextrines le nom de dextrines de Schardinger. Toutefois leur structure chimique ne fut parfaitement élucidée qu'en 1938 grâce aux travaux de Freudenberg *et al.* [22]. Les cyclodextrines sont alors décrites comme un assemblage cyclique d'unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons  $\alpha(1\rightarrow4)$  glucosidiques. C'est en 1948 que Freudenberg *et al.* [23] rapporte pour la première fois la possibilité pour ces composés de former des complexes d'inclusion. Néanmoins le développement pionnier fut surtout réalisé par les groupes de Cramer [24] et French [25], dans les années 1950, qui travaillèrent sur la synthèse et la purification des premiers complexes d'inclusion à base de cyclodextrines. Le premier brevet concernant l'utilisation des cyclodextrines pour la conception de composés possédant une activité biologique a été déposé en 1953 par Freudenberg *et al.* et marquera le début de l'essor considérable de l'étude des cyclodextrines durant les dernières décennies et notamment comme modèle de l'activité enzymatique [26, 27, 28]. Dans les années 1970-80, Szejtli [29, 30] apporte une importante contribution dans le domaine avec notamment une étude poussée des complexes d'inclusion formés à partir des cyclodextrines et le développement de l'utilisation des cyclodextrines en chromatographie [31].

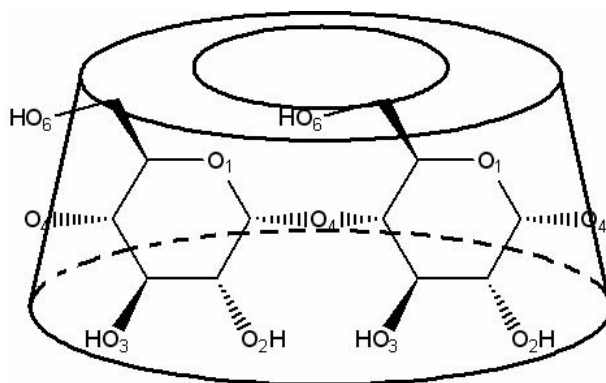
## 1.2.2 Structure et propriétés

Les cyclodextrines sont obtenues à grande échelle par la dégradation enzymatique de l'amylose (forme linéaire de l'amidon). Cette dégradation est opérée par une enzyme spécifique : la cyclodextrine glucosyltransférase ou CGTase. Lors de ce processus, la structure en hélice de l'amidon est brisée. Il s'ensuit une cyclisation intramoléculaire conduisant à la formation de la structure cyclique des cyclodextrines [32]. Par ce traitement, on obtient majoritairement trois composés cycliques nommés  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ - cyclodextrines comprenant respectivement six, sept ou huit unités de D-glucose (Figure 1.8). Cette conversion enzymatique produit également des produits minoritaires [33] souvent appelés cyclodextrines géantes pouvant contenir jusqu'à 14 unités de D-glucose [33, 34]. Néanmoins leurs coûts de production prohibitifs rendent le développement d'applications pratiques et leur utilisation dans le secteur pharmaceutique limité.



**Figure 1.8** : structures de l'  $\alpha$ - ( $n=6$ ) (a),  $\beta$ - ( $n=7$ ) (b) et  $\gamma$ - ( $n=8$ ) (c) cyclodextrines.  
d) structure de l'unité répétitive constituant les cyclodextrines et nomenclature commune des atomes.

Grâce aux structures tridimensionnelles obtenues par diffraction des rayons X, la forme tronconique des cyclodextrines a pu être déterminée, ainsi que le réseau de liaisons hydrogènes interglucosidiques des hydroxyles primaires et des hydroxyles secondaires. Chaque unité de glucose se trouve ainsi dans la conformation "chaise" ou conformation  ${}^4C_1$ . Ainsi les cyclodextrines sont des molécules chirales dans lesquelles chaque unité de glucose possède cinq centres asymétriques. Cette conformation rigide donne alors aux cyclodextrines leur forme tronconique caractéristique (Figure 1.9). La structure du cône est formée autour d'un squelette carboné construit par les unités de glucoses reliées entre elles par les atomes d'oxygène glucosidiques. Ce squelette crée une cavité moléculaire possédant des propriétés très originales dues aux positions spatiales des différents groupements constitutifs de la cyclodextrine. Ainsi les groupements hydroxyles primaires ( $O_6$ ) sont localisés autour de la face étroite du cône tronqué tandis que les groupements hydroxyles secondaires ( $O_2$  et  $O_3$ ) se placent autour de la face large de la cyclodextrine. De plus les groupements hydroxyles primaires, de part leur plus grande mobilité, peuvent partiellement obstruer l'entrée de la cavité de la face étroite par rotation autour des carbones  $C_6$  alors que les hydroxyles secondaires de la face large ont énormément moins de degré de liberté à cause de la structure rigide du squelette de la cyclodextrine à laquelle ils sont directement rattachés.

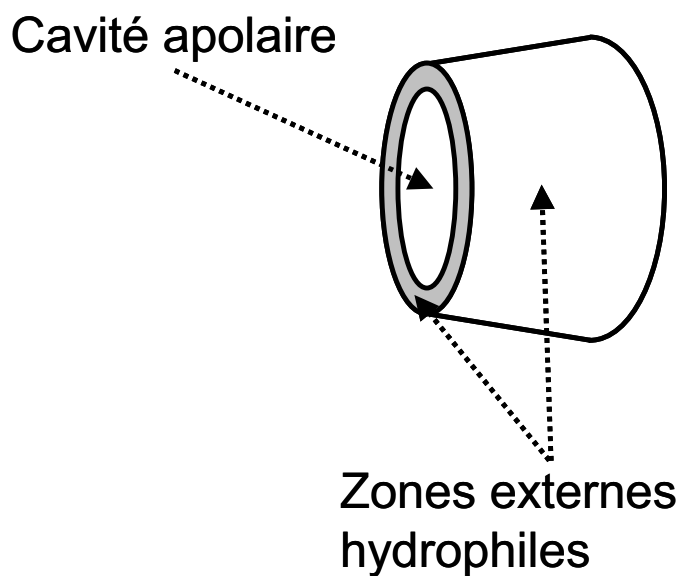


**Figure 1.9 :** représentation schématique de la forme d'une cyclodextrine et du positionnement des différentes fonctions.

Les hydrogènes  $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_4$  sont quant à eux dirigés vers l'extérieur de la cavité tandis que les hydrogènes  $H_3$  et  $H_5$  sont orientés vers l'intérieur de la cavité moléculaire de la cyclodextrine et sont alors les seuls à même d'interagir avec un substrat complexé dans cette cavité. Les oxygènes interglucosidiques  $O_4$  forment les ponts entre les différentes unités de glucose et leurs paires d'électrons non liantes sont dirigées vers l'intérieur de la

cavité moléculaire. Cette orientation conduit l'intérieur de la cavité de la cyclodextrine à posséder une forte densité électronique ce qui lui confère les caractéristiques d'une base de Lewis.

A cause de la structure tronconique et de la position particulière des hydroxyles, les cyclodextrines sont amphiphiles et possèdent donc deux zones de polarité distinctes (Figure 1.10). L'extérieur de la cavité et les extrémités sont polaires : ceci est dû essentiellement aux hydroxyles et favorise ainsi la solubilisation dans des solvants très polaires. Ainsi ce sont les hydroxyles primaires et secondaires, se trouvant sur les contours de la cyclodextrine qui rendent cette molécule soluble dans l'eau. En revanche, l'intérieur de la cavité où se trouvent uniquement les oxygènes interglucosidiques, est moins polaire et cette polarité est tout à fait comparable à celle des éthers. Cette zone, plus hydrophobe, prendra une part importante dans les nombreux processus d'inclusion avec une molécule hôte en tenant lieu de « surface de contact » avec la molécule invitée.

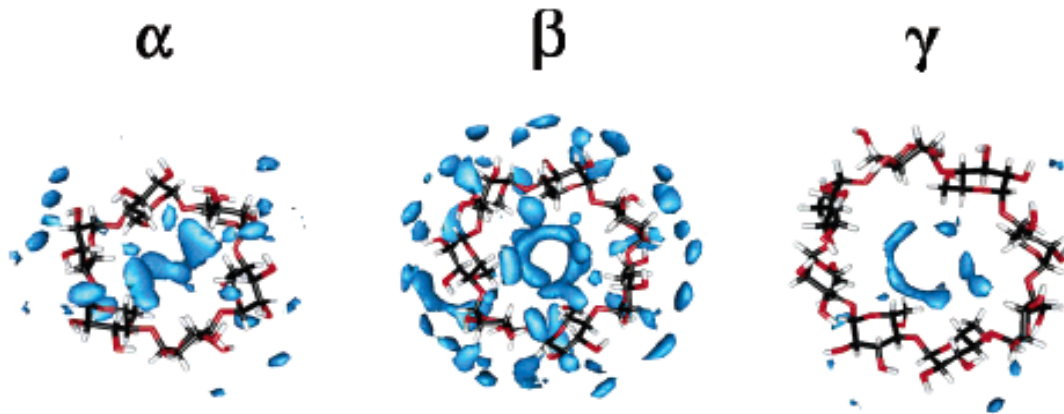


**Figure 1.10** : représentation schématique des différentes zones de polarité des cyclodextrines

Les propriétés physico-chimiques essentielles et les dimensions moléculaires des trois principales cyclodextrines sont données dans la Table 1.2 et montrent une progression régulière des principales caractéristiques en fonction du nombre d'unité de glucose de la cyclodextrine. Néanmoins la solubilité dans l'eau de la  $\beta$ -cyclodextrine fait figure d'exception puisqu'elle est extrêmement faible comparée à celle des autres cyclodextrines. Cette faible valeur peut être expliquée par la formation d'une ceinture continue de liaisons hydrogène



entre les groupements hydroxyles  $O_2$  et  $O_3$  d'unités de glucose adjacentes [30] qui rend la molécule de  $\beta$ -cyclodextrine plus rigide que les molécules de  $\alpha$ - ou  $\gamma$ - cyclodextrines comme le montre la Figure 1.11.



**Figure 1.11** : Densités de probabilité de présence des molécules d'eau au voisinage des cyclodextrines d'après la référence [35].

En effet, la formation de cette ceinture continue n'est pas possible pour les  $\alpha$ - et  $\gamma$ -cyclodextrines : l' $\alpha$ -cyclodextrine possède une unité de glucose en conformation tendue ce qui ne rend possible que l'établissement de 4 liaisons hydrogène sur les six possibles ; la molécule de  $\gamma$ -cyclodextrine est quant à elle non planaire et possède une structure moins rigide ce qui lui confère la plus grande solubilité des trois cyclodextrines les plus communes.

	$\alpha$ -cyclodextrine	$\beta$ -cyclodextrine	$\gamma$ -cyclodextrine
Nombre d'unités répétitives de glucose	6	7	8
Formule brute	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Masse moléculaire (kg.mol <sup>-1</sup> )	0.972	1.135	1.297
Diamètre interne de la cavité (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Diamètre externe de la cavité (Å)	14.6 ± 0.4	15.4 ± 0.4	17.5 ± 0.4
longueur de la cavité (Å)	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1
Volume de la cavité (Å <sup>3</sup> )	174	262	427
Pouvoir rotatoire spécifique [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>	150 ± 0.5	162.5 ± 0.5	177.4 ± 0.5
pKa à 25°C	12.33	12.20	12.08
ΔH° d'ionisation kcal.mol <sup>-1</sup>	8.36	9.98	11.22
ΔS° d'ionisation cal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	-28.3	-22.4	-17.6
ΔH° (solution) kcal.mol <sup>-1</sup>	7.67	8.31	7.73
ΔS° (solution) cal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	13.8	11.7	14.7
Solubilité dans l'eau à 25°C (g.L <sup>-1</sup> )	14.5	1.85	23.2

**Table 1.2 :** Principales caractéristiques et dimensions de l'  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ - cyclodextrines (données extraites des références [29], [36] et [37]).

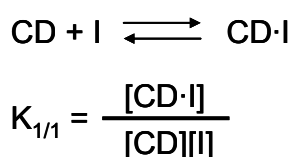
Par ailleurs les cyclodextrines montrent une bonne stabilité en conditions alcalines mais peuvent être dégradées par hydrolyse acide ce qui conduit à la formation de glucose, détruisant ainsi la structure de la cyclodextrine. Elles présentent également une très faible cyto-toxicité [38] qui peut être pratiquement éliminée par modifications chimiques des cyclodextrines. Cette cyto-toxicité, pour de hautes concentrations, entraîne une hémolyse par absorption des molécules de cholestérol et de phospholipides présentes dans la membrane cellulaire et conduit à la destruction de la cellule [39, 40]. C'est la  $\beta$ -cyclodextrine qui présente la toxicité la plus élevée pour l'organisme humain.

La formation de complexes en solution aqueuse avec une molécule invitée est ainsi promue par ce caractère amphiphile très particulier. En effet les cyclodextrines peuvent former des complexes d'inclusion avec des molécules apolaires avec pour force motrice les interactions hydrophobes [41]. L'établissement de telles interactions entre la cyclodextrine et la molécule invitée est une condition essentielle pour la formation et la stabilité du complexe d'inclusion mais il faut également tenir compte des conditions stériques : un complexe d'inclusion ne peut être créé que si les dimensions de la cavité moléculaire de la cyclodextrine correspondent avec la taille de la molécule invitée. Il existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes d'inclusion avec divers arrangements structuraux et stoechiométries entre l'hôte et l'invité: 1/1 [42, 43], 2/1 [44, 45], et même 1/2 [46] dans quelques rares cas.

## 1.3 Les complexes d'inclusion basés sur la cyclodextrine

### 1.3.1 Principe de formation des complexes d'inclusion en solution aqueuse

Le principe général d'inclusion d'un invité dans la cavité moléculaire de la cyclodextrine est basé sur le gain énergétique réalisé par le système hôte-invité lors du processus. En effet, en solution aqueuse, la cavité légèrement apolaire de la cyclodextrine est occupée par des molécules d'eau qui engendrent des interactions énergétiques défavorables de type polaire/apolaire [47, 48]. Ainsi ces molécules d'eau peuvent être substituées par une molécule invitée moins polaire que les molécules d'eau. L'association et la dissociation du complexe formé entre la cyclodextrine et l'invité sont alors gouvernées par l'équilibre thermodynamique suivant dans le cas d'une complexation entre une molécule de cyclodextrine et une molécule invitée.



où CD représente la molécule hôte soit la cyclodextrine, I la molécule invitée et  $K_{1/1}$  est la constante de stabilité du complexe pour un rapport entre la cyclodextrine et la molécule invitée de 1 pour 1.

Les interactions intermoléculaires responsables de la stabilité du complexe sont encore sujettes à discussion. Ainsi plusieurs forces intermoléculaires coexistent simultanément afin de favoriser et de préserver la stabilité du complexe, la relativité de chacune des forces dépendant de la molécule invitée et du solvant. Les plus importantes de ces forces intermoléculaires assurant la stabilité du système hôte-invité sont les interactions de van der Waals [49] qui sont prédominantes du point de vue énergétique. L'invité est alors stabilisé à l'intérieur de la cavité moléculaire de la cyclodextrine par des interactions faibles avec les hydrogènes H<sub>3</sub> et H<sub>5</sub> de la cyclodextrine. Cependant cette interprétation ne permet pas d'expliquer l'inclusion de composés polaires dans les cyclodextrines. La stabilité de tels complexes serait alors due à la formation de liaisons hydrogènes entre les hydroxyles des

cyclodextrines et les hétéroatomes de l'invité [50]. Néanmoins il est très difficile d'établir de façon généralisée les forces conduisant à l'inclusion et à la stabilisation d'une molécule invitée dans la cavité de la cyclodextrine, celles-ci dépendant très fortement de la nature de l'invitée. Ainsi les interactions responsables peuvent être de type dipolaire [51] lorsque l'invité et la cyclodextrine s'orientent de façon à ce que l'interaction entre leurs moments dipolaires soit maximale. La formation et la stabilité de ces systèmes peuvent être également dues, dans une moindre mesure, à des interactions coulombiques, hydrophobes [52], aux forces d'induction de Debye (essentiellement dipôle permanent / dipôle induit) ou encore de dispersion de London [53].

Les conséquences de l'inclusion d'un composé faiblement soluble en milieu aqueux par la cyclodextrine sont très nombreuses et sont à la base du très grand intérêt porté aux cyclodextrines et à leurs complexes d'inclusion. En général, on observe une augmentation de la concentration de molécules invitées dissoutes dans le milieu aqueux alors que la concentration en cyclodextrines dissoutes diminue. Néanmoins il est possible, dans de rares cas (molécule invitée chargée ou ayant la possibilité d'établir des liaisons hydrogènes avec la cyclodextrine), que l'interaction hôte-invité engendre une augmentation de la solubilité des cyclodextrines en solution. Par ailleurs les propriétés spectroscopiques et thermodynamiques de l'invité sont très souvent modifiées dont on donne ci-dessous les principales contributions :

- Décalage et élargissement des déplacements chimiques de l'invité en RMN dus à l'écrantage réalisé par la cavité de la cyclodextrine.
- Augmentation de la fluorescence due au passage des molécules invitées fluorescentes du milieu aqueux à un milieu apolaire (cavité moléculaire de la cyclodextrine).
- Réactivité chimique modifiée (diminution dans le cas général sauf si la cyclodextrine joue un rôle catalytique conduisant à une accélération de la réaction et à un changement au niveau du mécanisme réactionnel).
- Diminution importante de la diffusion, de la volatilité (en solution) et de la sublimation (à l'état solide) de l'invité.

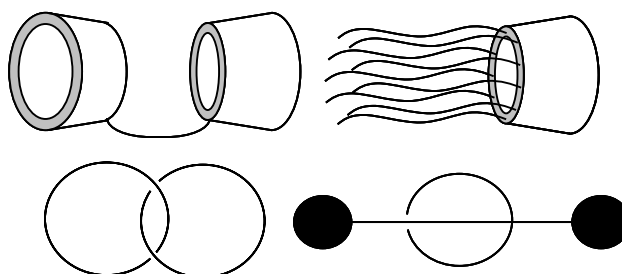
Les principaux domaines d'application des complexes d'inclusion formés à partir des cyclodextrines profitent essentiellement du caractère biocompatible de la cyclodextrine et des modifications du comportement physico-chimique de l'invité introduites par l'inclusion d'un invité dans la cavité moléculaire. Ainsi on trouve un très grand nombre d'applications dans le domaine pharmaceutique (solubilisation, stabilisation, augmentation de la

biodisponibilité de principes actifs) et agroalimentaire (stabilisateurs d'arômes, colorants, d'odeurs). Ces composés sont également très présents en chimie analytique et de catalyse avec des applications en tant que stabilisateurs de substances sensibles à la lumière ou à l'oxygène, catalyseurs chimiques, inducteurs chiraux en synthèse organique asymétrique ou encore en tant que séparateurs énantiomériques en électrophorèse capillaire, en chromatographie en phase gazeuse ou en chromatographie liquide haute performance.

La caractérisation et la validation de l'inclusion d'une molécule invitée par la cyclodextrine sont le plus souvent réalisées par des méthodes spectroscopiques. La preuve la plus directe de l'inclusion d'une molécule dans la cavité de la cyclodextrine peut être obtenue par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- $^1\text{H}$ ). Ainsi, dans la majorité des cas, les protons  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_5$  de la cyclodextrine subissent un décalage vers les hauts champs lorsqu'une molécule invitée est complexée par la cyclodextrine [20]. Ce décalage est plus notable pour les protons  $\text{H}_5$  que pour les protons  $\text{H}_3$  du fait de la structure tronconique rigide de la cyclodextrine. Les protons  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_4$  situés à l'extérieur de la cavité ne présentent pour leur part qu'un décalage très limité à cause de leur très faible interaction avec la molécule invitée. Le spectre de la molécule invitée sera, quant à lui, généralement décalé vers les bas champs par rapport à la molécule libre [54, 55]. D'autres caractérisations (fluorescence, phosphorescence, pouvoir rotatoire, spectroscopie infrarouge) sont également utilisées avec la même philosophie afin de prouver l'inclusion d'un composé déterminé par rapport à ces caractéristiques d'origines [56, 57]. Par ailleurs, l'étude des complexes d'inclusions par diffraction des rayons X est très souvent employée et permet, de plus, d'obtenir des informations sur la structure du complexe formé. Cette caractérisation se base sur les changements des structures cristallines de la cyclodextrine ou de l'invité lors du processus d'inclusion et est très utilisée lors de l'étude des complexes d'inclusions formés à partir de polymères [58, 59]. L'analyse thermique (analyse enthalpique différentielle, analyse thermogravimétrique) est aussi utilisée pour la détection et la caractérisation des complexes d'inclusion basés sur la cyclodextrine [60, 61]. Les principaux effets observés sont souvent un décalage vers les hautes températures des différentes transitions (fusion, transition vitreuse) et une dégradation de la molécule invitée complexée à une température plus élevée que la température de dégradation de la molécule non complexée.

### 1.3.2 Les structures supramoléculaires à base de cyclodextrine

Les cyclodextrines sont considérées, à raison, comme un des composés les plus prometteurs en chimie supramoléculaire. En effet sa cavité moléculaire hydrophobe rend possible l'incorporation d'une grande variété de molécules invitées. Ainsi la combinaison de nouvelles voies de synthèses organiques et des propriétés complexantes de la cyclodextrine permet l'obtention de nouvelles structures supramoléculaires parmi lesquelles on compte, en autres, les structures basées sur les dimères de cyclodextrines, les cyclodextrines amphiphiles, les caténanes et les rotaxanes dont on donne une représentation en Figure 1.12.



**Figure 1.12** : Représentation schématique d'un dimère de cyclodextrine, d'une cyclodextrine amphiphile, d'un [2]caténane et d'un [2]rotaxane

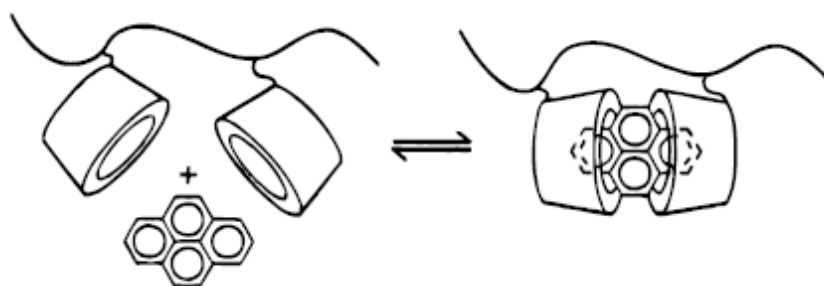
Ces supramolécules à base de cyclodextrine montrent alors un énorme potentiel dans la structuration et le design de structures complexes contrôlées à l'échelle nanométrique [62]. Dans la plupart de ces structures, les cyclodextrines jouent le rôle de « brique » de liaison et permettent une auto-structuration grâce aux interactions (hydrophobiques, liaisons hydrogène, accepteur-donneur, ...) qu'elles créent avec l'invité ou avec d'autres cyclodextrines.

#### 1.3.2.1 Les dimères de cyclodextrines

La forme tronconique et la dimension de la cavité moléculaire des différentes cyclodextrines ne permettent pas toujours l'inclusion de molécules invitées de grands volumes stériques. Ainsi de nombreux composés ne peuvent établir avec la cyclodextrine

des complexes d'inclusion de stoechiométrie 1:1 mais donnent lieu à des structures supramoléculaires faisant intervenir 2 molécules de cyclodextrines pour une molécule invitée [62]. Cette approche est particulièrement courante dans le cas de la complexation de structures cycliques telles le pyrène ou le fullerène (Figure 1.13). Le gain énergétique d'origine enthalpique dû à la complexation de l'invitée est alors compensé par la perte d'entropie due à l'association supramoléculaire entre les différents composés. Les composés invités sont donc partiellement inclus dans les deux larges cavités des cyclodextrines et sont alors plus ou moins liés à l'une ou l'autre des cyclodextrines formant le dimère [63] selon une certaine dynamique moléculaire.

La formation de complexe d'inclusion de stoechiométrie 2:1 dépend bien sûr de la taille de la cavité de la cyclodextrine utilisée pour la complexation. Ainsi Harada *et al.* [64] ont montré que, en fonction du type de cyclodextrines, il est possible d'obtenir des complexes d'inclusion de type 2:1 avec l' $\alpha$ -cyclodextrine tandis qu'avec la  $\beta$ - et la  $\gamma$ - cyclodextrines des complexes de stoechiométrie 1:1 sont obtenus. Cette approche peut être développée plus en avant en intégrant par greffage sur une chaîne polymère les dimères de cyclodextrines [65, 66] (Figure 1.13). Ces types de structures où les cyclodextrines sont liées de manière covalente avec la chaîne polymère favorisent très fortement l'obtention de complexes d'inclusion de stoechiométrie 2:1. Le mécanisme de complexation de l'invité est alors gouverné à la fois par les interactions qu'il peut établir avec la cyclodextrine mais aussi par sa capacité à être adsorbée physiquement par les chaînes polymères.

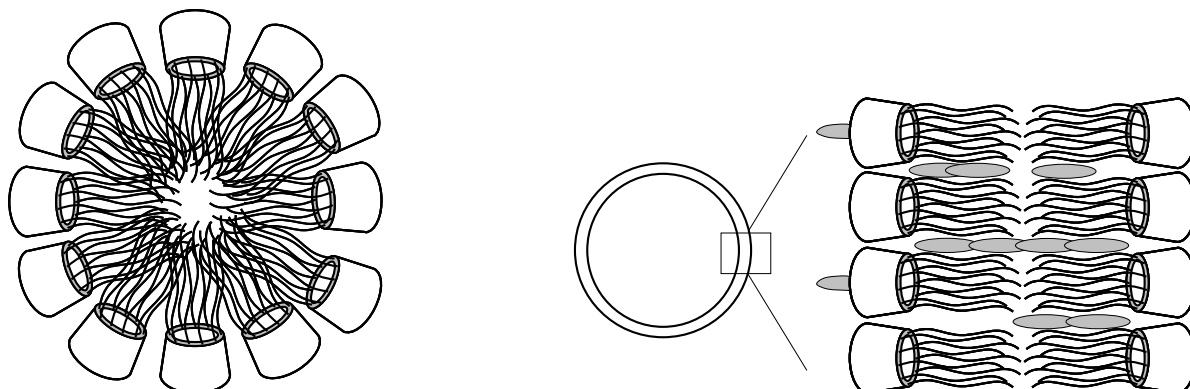


**Figure 1.13** : représentation schématique de l'inclusion d'une molécule de pyrène par association de deux cyclodextrines greffées sur une chaîne porteuse d'après la référence [65].



### 1.3.2.2 Les cyclodextrines amphiphiles

L'établissement de structures supramoléculaires à partir des cyclodextrines amphiphiles fait figure de cas particulier par rapport aux autres types de structures rencontrées (dimères, rotaxanes, ...). En effet, l'inclusion d'une molécule hôte dans la cavité moléculaire de la cyclodextrine n'est qu'un des éléments permettant la stabilité de cette structure mais le facteur prépondérant est l'assemblage de ces cyclodextrines amphiphiles sous formes de micelles ou de vésicules [67, 68, 69] comme le montre la Figure 1.14.



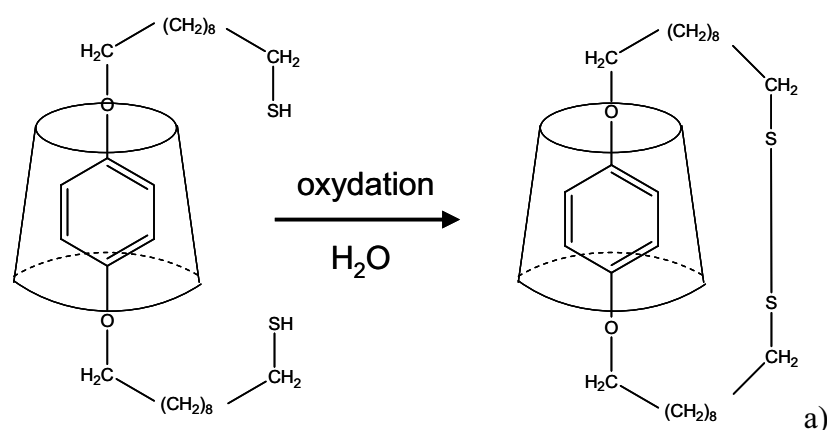
**Figure 1.14 :** Représentation schématique d'une micelle et d'une vésicule de cyclodextrines amphiphiles.

Les molécules invitées interagissent alors non seulement avec la cavité moléculaire de la cyclodextrine mais aussi directement à l'intérieur de la bicouche formée par les chaînes hydrocarbonées lipophiles greffées sur une des faces de la cyclodextrine. Ces structures présentent un grand intérêt dans la formation et la stabilisation des monocouches de phospholipides [70, 71] et des liposomes [72, 73]. Elles font apparaître une possibilité d'encapsulation à une plus grande échelle que l'encapsulation moléculaire basé sur la seule cavité des cyclodextrines et montrent un très fort potentiel d'applications dans le domaine pharmaceutique [74].

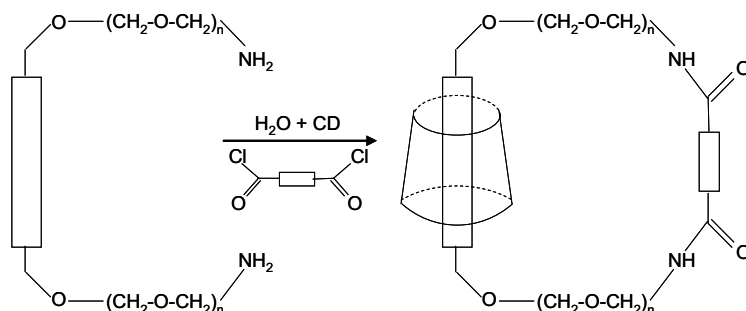
### 1.3.2.3 Les caténanes à base de cyclodextrine

Les caténanes sont une grande famille de structures supramoléculaires dans laquelle au moins deux cycles sont liés de façons topologiques entre eux. Aucune liaison covalente n'assure la stabilité de la structure qui n'est due qu'à la contrainte mécanique établie entre les différents cycles comme le montre la Figure 1.12. Lorsque deux cycles sont liés entre eux de façon topologique, la structure formée est appelée [2]-caténane et par généralisation

l'établissement de cette structure pour  $n$  cycles est nommé  $[n]$ -caténane. Afin de briser cette structure, la cassure de liaisons covalentes est obligatoire et leur assure donc une très grande stabilité par rapport aux autres types de structures supramoléculaires basées sur les cyclodextrines. La formation de caténanes à partir de cyclodextrines n'est possible que par la cyclisation de la molécule invitée préalablement complexée à l'intérieur de la cavité de la cyclodextrine. Cette contrainte est bien sûr due au fait que la cyclodextrine soit déjà une molécule cyclique. Les propriétés des molécules obtenues par caténation diffèrent très ostensiblement de celles des molécules individuelles et ont donc conduit à un fort développement. Dès 1957, Lüttringhaus *et al.* [75, 76] rapporte les premiers essais de caténation à partir d' $\alpha$ -cyclodextrine (Figure 1.15) mais c'est seulement en 1993 que les premiers résultats probants sont obtenus par Armspach *et al.* [77] avec la synthèse de [2]- et [3] caténanes à partir de  $\beta$ -cyclodextrines modifiées. La stratégie de synthèse utilisée est toujours la même et se base sur la complexation par une cyclodextrine d'une molécule invitée qui subira ensuite une cyclisation intramoléculaire afin d'obtenir la contrainte topologique entre les deux cycles comme ceci est décrit dans la Figure 1.16.



**Figure 1.15** : tentative de formation par cyclisation intramoléculaire d'un caténane à base de cyclodextrine d'après Lüttringhaus *et al.* [75].



**Figure 1.16** : Formation par cyclisation intramoléculaire d'une cétanane à base de cyclodextrine d'après Armspach *et al.* [77].

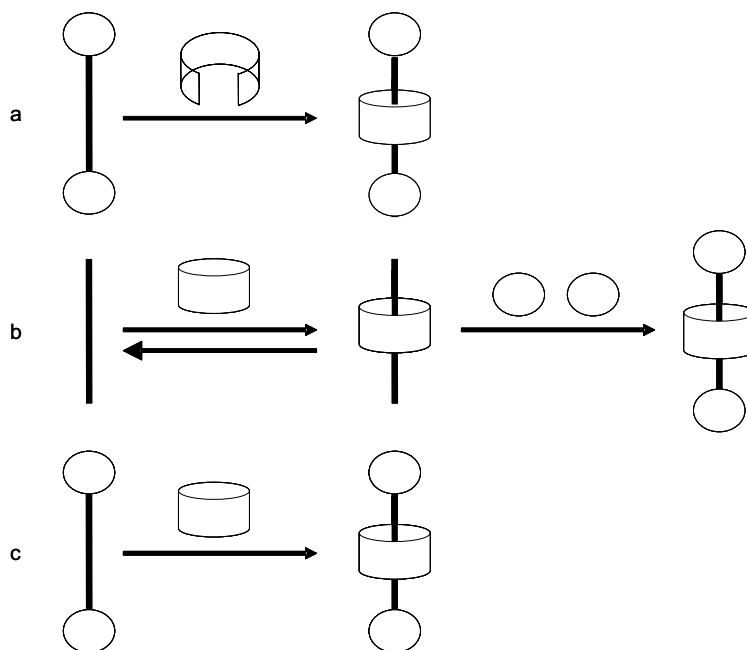
Les caténanes formés à partir des cyclodextrines montrent alors des propriétés de solvation très intéressantes que cela soit dans des solvants organiques hydrocarbonés ou halogénés que dans des solvants hydroxylés. Ils permettent, par ailleurs, de mieux appréhender les interactions se produisant entre la cyclodextrine et sa molécule invitée grâce à la détermination de leurs structures tridimensionnelles par diffraction des rayons X.

#### **1.3.2.4 Les rotaxanes à base de cyclodextrine**

Afin de mieux appréhender le terme rotaxane et la famille de structures supramoléculaires qu'il caractérise, le meilleur moyen consiste à remonter à l'étymologie même du mot rotaxane. En effet, le terme « rotaxane » dérive du latin et a été construit autour des deux mots « rota » et « axis » qui signifie respectivement « roue » et « axe ». Ainsi on dénomme une structure supramoléculaire de rotaxane lorsque cette structure est basée sur la combinaison d'une molécule en forme d'haltère (représentant l'axe) encerclée par un macrocycle (la roue). L'éventuelle désinclusion du macrocycle de la molécule invitée est évitée par l'emploi des groupements stériques stoppeurs en bout de chaîne de la molécule invitée ce qui lui donne cette forme caractéristique d'haltère. Dans cette construction supramoléculaire, aucune liaison covalente n'existe entre les deux composants et la pérennité de la structure n'est assurée que par les contraintes topologiques (mécaniques) créées lors sa formation.

Lorsque la structure ne comprend pas de groupements stoppeurs pouvant prévenir la désinclusion du macrocycle, on parle de semi- ou de pseudo-rotaxane. La nomenclature établie pour la dénomination des rotaxanes se rapproche très fortement de celle utilisée pour les caténanes. On parle alors de [2]-rotaxane lorsque une molécule invitée en forme d'haltère est complexée dans la cavité d'un macrocycle puisque la structure fait intervenir deux composants distincts. Si trois molécules interpénétrées (deux macrocycles et une molécule invitée ou un macrocycle et deux molécules invitées) composent le système, on parle alors de [3]-rotaxane.

La formation de rotaxane est envisageable à partir des trois stratégies de synthèse dont on donne une représentation en Figure 1.17.

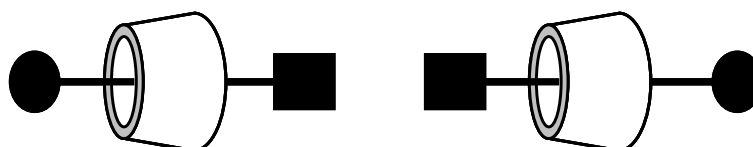


**Figure 1.17** : représentation des différentes voies de stratégies de synthèse pour l'obtention de rotaxanes d'après la référence [78].

- a) par cyclisation intramoléculaire de la molécule hôte autour de la molécule invitée.
- b) par inclusion du macrocycle sur la molécule invitée puis par prévention de la décomplexation par des groupements stoppeurs.
- c) par glissement du macrocycle le long de la molécule invitée en forme d'haltère.

Dans ces trois différentes stratégies de synthèse, la voie envisageant la cyclisation intramoléculaire de l'hôte n'est pas utilisable à partir des cyclodextrines. En revanche les deux dernières stratégies permettent la construction de rotaxanes à partir de cyclodextrines et le choix entre ces deux stratégies dépendra très fortement du type de groupements stoppeurs envisagés. Un stoppeur de type ionique ou organométallique sera plus à même de convenir si on désire s'orienter vers la formation d'un rotaxane par glissement. En effet, ce type de groupements stoppeurs favorisera, une fois la cyclodextrine incluse, la stabilité du complexe formé par répulsion de la cyclodextrine au milieu de la chaîne du fait de leur forte densité électronique. En 1981, Ogino *et al.* [79, 80] rapporte pour la première fois la formation dans le diméthylsulfoxyde d'un [2]-rotaxane à partir d' $\alpha,\omega$ -diaminoalkanes et de  $\alpha$ - ou de  $\beta$ - cyclodextrines en utilisant la stratégie de synthèse représentée en Figure 1.17b. Les rendements obtenus sont faibles (respectivement 19% avec l' $\alpha$ -cyclodextrine et 6% avec la  $\beta$ -cyclodextrine) et mettent en exergue la difficulté de concilier les conditions opératoires favorisant la création du pseudo-rotaxane et celles permettant le « bouchonnage » du pseudo-rotaxane par les groupements stoppeurs. En effet, l'inclusion d'une molécule invitée par la cyclodextrine requiert la mise en présence des différents composés en milieu aqueux

afin d'obtenir les meilleurs rendements possibles. La réaction de terminaison devient alors un véritable challenge puisque l'attachement de groupements stoppeurs avec une bonne efficacité est très difficile compte tenu des faibles possibilités offertes pour l'établissement de liaisons covalentes entre la molécule invitée et les groupements stoppeurs en milieu aqueux. L'emploi de groupements fonctionnels relativement nucléophiles telles des amines en bouts de chaîne invitée semble être une des réponses possibles à ce problème de bouchonnage en milieu aqueux [80]. Il est également possible d'obtenir des isomères de rotaxane en fonction de l'orientation de la cyclodextrine sur une chaîne invitée asymétrique comme le montre la Figure 1.18. Ainsi en 1991, Isnin et Kaifer [81] rapportent la formation de deux isomères d'un [2]-rotaxane en utilisant deux groupements stoppeurs différents en bout de chaîne invitée dont la stabilité dépend fortement de l'orientation de la cyclodextrine.



**Figure 1.18** : représentation de deux isomères d'un [2]-rotaxane.

Les rotaxanes ont permis un grand développement dans la construction de molécules photosensibles ou répondant à un stimulus extérieur. De plus la cyclodextrine les protège astucieusement d'une décomposition rapide de par son rôle de gaine protectrice. Un exemple de dispositif moléculaire photosensible à base de rotaxane a été donné par Nakashima *et al.* [86] par la formation d'un rotaxane à partir d'une chaîne invitée contenant un azobenzène. L'irradiation en milieu aqueux de ce composé cause l'isomérisation du groupement azobenzène de la configuration *trans* à la configuration *cis* comme montré en Figure 1.19.

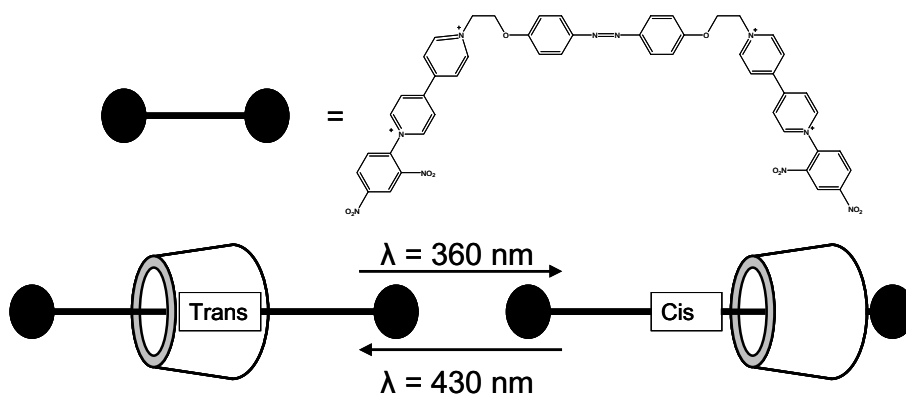


Figure 1.19 : élaboration d'un [2]-rotaxane photosensible d'après la référence [82].

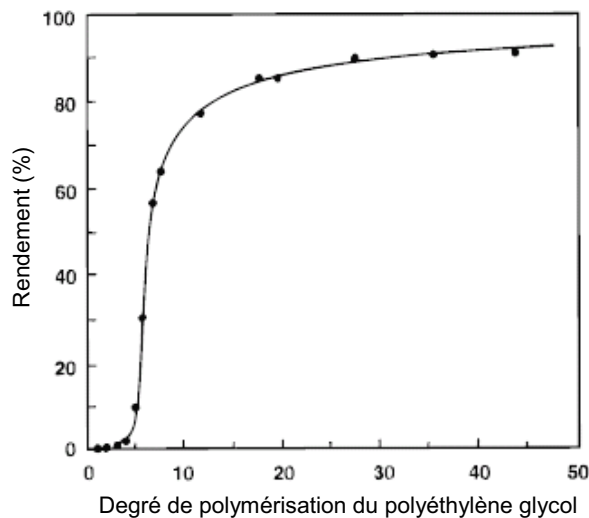
### 1.3.2.5 Les complexes polymères-cyclodextrines : formation de pseudo-polyrotaxanes

L'inclusion de molécules hydrophobes à l'intérieur de la cavité de cyclodextrines est principalement gouvernée par des interactions hydrophobiques entre l'hôte et l'invitée. Ainsi les polymères hydrosolubles, montrant une relative hydrophobicité, sont de bons candidats pour l'élaboration de pseudo-polyrotaxanes composés généralement d'une chaîne de polymère complexé par plusieurs cyclodextrines (Figure 1.17). Deux stratégies de synthèse apparaissent dès lors pour l'obtention de tels composés.

La première méthode envisageable est la formation d'un pseudo-polyrotaxane par polymérisation d'un monomère préalablement complexé par la cyclodextrine. Cette approche a été conduite pour la première fois avec succès en 1979 par Maciejewski *et al.* [83, 84] à partir du monomère de chlorure de vinyle et de  $\beta$ -cyclodextrine. Cette approche apparaît comme très prometteuse pour l'obtention de pseudo-polyrotaxanes conjugués [85, 86] en permettant une meilleure solubilisation des polymères conjugués formés grâce à leur inclusion à l'intérieur de la cavité de cyclodextrines et ainsi poursuivre plus en avant la polymérisation. Cette méthode a aussi été utilisée par Lacaze *et al.* [87, 88, 89] afin d'augmenter la solubilité des monomères de thiophène et ainsi d'obtenir un plus haut degré de polymérisation bien que de façon surprenante on ne retrouve pas de cyclodextrines sur le polymère final.

La deuxième stratégie afin d'obtenir des pseudo-polyrotaxanes consiste à inclure les cyclodextrines le long d'une chaîne polymère préalablement formée. Cette approche a été

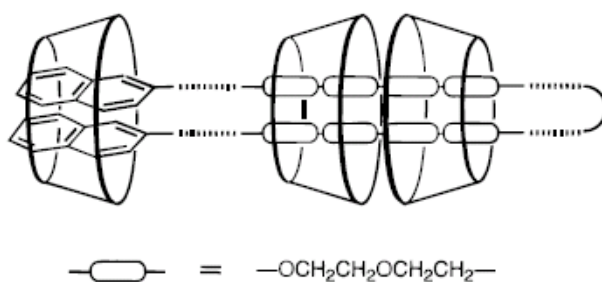
conduite de manière indépendante par les groupes de Harada [90, 91] et de Wenz [54] au début des années 1990 et a prouvé la possibilité pour des polymères hydrosolubles d'être inclus dans la cavité moléculaire des cyclodextrines. Harada *et al.* [92] ont ainsi rapporté la formation de complexes d'inclusion cristallins lors de la mise en présence d' $\alpha$ -cyclodextrine avec le polyéthylène glycol. Le processus de complexation est réalisable aussi bien en solution aqueuse diluée que lorsque une solution saturée de cyclodextrines est ajoutée au fondu de polymère. La complexation des cyclodextrines sur la chaîne polymère entraîne la précipitation d'un pseudo-polyrotaxane fortement insoluble en milieu aqueux. Ce processus n'est possible que pour un degré de polymérisation supérieur à trois et devient de plus en plus efficace avec l'augmentation de la masse moléculaire du polymère hydrosoluble [93]. De même le rendement de la complexation croît avec le degré de polymérisation comme le montre la Figure 1.20.



**Figure 1.20** : rendement de la complexation entre l' $\alpha$ -cyclodextrine et le polyéthylène glycol en fonction du degré de polymérisation de la chaîne polymère d'après la référence [93].

L'étude des complexes formés par RMN- $^1\text{H}$  a démontré l'établissement d'un complexe d'inclusion de stoechiométrie 2:1 entre le polyéthylène glycol et les cyclodextrines soit deux unités monomères d'éthylène glycol pour une cyclodextrine. Cette étude a montré que l'arrangement des cyclodextrines sur la chaîne polymère se fait de façon très compacte. En effet la longueur de la cavité de la cyclodextrine correspond exactement à la longueur de deux unités monomères de polyéthylène glycol ce qui tend à prouver la formation de tubes moléculaires de cyclodextrines, stabilisée par l'établissement de liaisons hydrogènes entre des molécules de cyclodextrines adjacentes, autour de la chaîne invitée. Cette hypothèse a

été depuis largement confirmée par des études cristallographiques et RMN-<sup>13</sup>C. Par ailleurs l'inclusion d'une chaîne polyéthylène glycol dans la cavité moléculaire des cyclodextrines dépend très fortement des dimensions géométriques de la cavité. Ainsi la  $\beta$ -cyclodextrine ne forme aucun complexe d'inclusion avec le polyéthylène glycol tandis qu'un complexe peut être aisément obtenu à partir du polypropylène glycol dont les motifs correspondent mieux aux dimensions de la cavité moléculaire de la  $\beta$ -cyclodextrine. Ainsi la correspondance entre les dimensions de l'hôte et de l'invité est prépondérante pour la formation de complexes d'inclusion du type polymère / cyclodextrine. De nombreuses autres études de l'association entre un polymère et une famille de cyclodextrine ont été conduites suite aux travaux pionniers du groupe d'Harada [94, 95, 96]. On peut citer notamment l'obtention de complexes d'inclusion entre le poly( $\epsilon$ -caprolactone) et l' $\alpha$ -cyclodextrine de stoechiométrie 1:1 [97] ou encore la formation d'un complexe d'inclusion de stoechiométrie 4:1 entre l' $\alpha,\omega$ -naphtyl polyéthylène glycol et la  $\gamma$ -cyclodextrine [98] dont la structure remarquable est donnée en Figure 1.21.



**Figure 1.21** : structure probable du pseudo-polyrotaxane de stoechiométrie 4:1 formé entre l' $\alpha,\omega$ -naphtyl polyéthylène glycol et l' $\gamma$ -cyclodextrine d'après la référence [98].

Les pseudo-polyrotaxanes évoqués jusqu'à présent montrent une solubilité très faible, voire nulle, dans l'eau. Ce paramètre ne dépend que très peu de la solubilité du polymère de départ. Cependant il est également possible de former des pseudo-polyrotaxanes solubles en milieu aqueux en utilisant comme chaîne polymère des polyélectrolytes ou des polyions [54, 99-101]. Ces pseudo-polyrotaxanes ont été développés à partir des travaux précurseurs de Wenz et Keller [54, 99] avec dans le rôle de la chaîne polymère invitée soit des poly(imino-oligométhylènes) ionisés ou des poly(oligométhylènebipyridinium dibromides) [102-104]. L'inclusion des cyclodextrines sur ces chaînes polymère est alors gouvernée par le gain d'énergie dû aux liaisons de van der Waals et aux interactions hydrophobes entre la cavité moléculaire de la cyclodextrine et les segments oligométhylènes de la chaîne polymère. Dans ce type de pseudo-polyrotaxanes, le



processus de complexation est extrêmement lent [54] du fait des barrières formées sur la chaîne polymère par les groupements ammonium volumineux ou les unités bipyridinium qui entravent la libre « circulation » des cyclodextrines sur la chaîne polymère. Il en résulte que les pseudo-polyrotaxanes formés à partir de ces composants sont très stables et ne se décomplexent pas lors de leur traitement en dialyse ou de leur analyse par chromatographie d'exclusion stérique [99]. Cette famille de pseudo-polyrotaxanes est aussi d'un grand intérêt du point de vue théorique du fait que le processus d'inclusion d'une cyclodextrine le long de la chaîne polymère est comparable à un processus unidimensionnel de transport. Ainsi leur solubilité en milieu aqueux permet l'étude cinétique du processus d'inclusion des cyclodextrines le long de la chaîne qui peut alors être suivi par RMN-<sup>1</sup>H puisque la complexation se réalise en conditions homogènes [105].

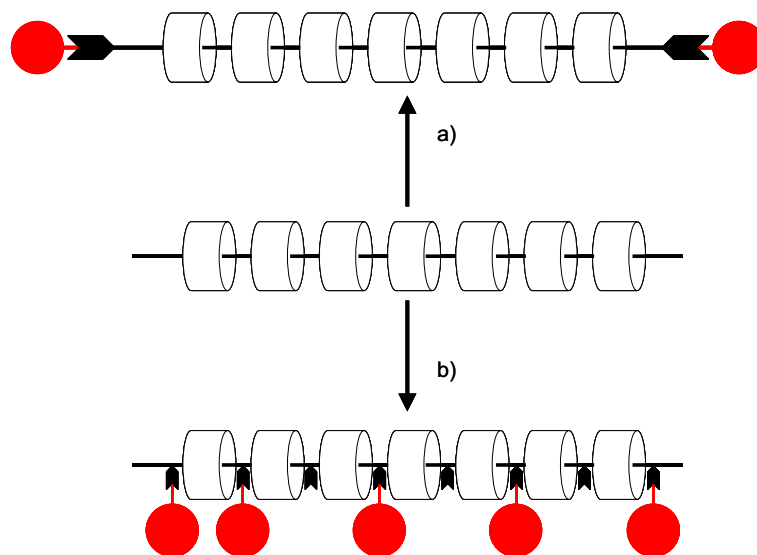
L'inclusion de cyclodextrines sur la chaîne polymère est réalisée, dans les cas précédents, le long de la chaîne principale mais on peut également envisager l'inclusion de cyclodextrines le long de chaînes pendantes [105, 106] permettant ainsi la formation de nouvelles structures supramoléculaires.

### **1.3.2.6 Les complexes polymères-cyclodextrines : formation de polyrotaxanes et de tubes moléculaires**

Les rotaxanes et les caténanes sont des structures supramoléculaires relativement petites à l'échelle moléculaire. Cependant ce type d'architecture peut être retenu afin de créer, à l'aide de chaîne polymère de haute masse moléculaire, des structures plus complexes nommées polyrotaxanes et polycaténanes. Comme exposé précédemment (voir *Les caténanes à base de cyclodextrine*), la réalisation de superstructures à base de cyclodextrines suivant le modèle des caténanes apparaît comme très difficile et aucun travaux n'a été rapporté à ce jour dans la littérature. En revanche, l'architecture des rotaxanes se prête tout particulièrement à l'élaboration de superstructures contenant des cyclodextrines. Ainsi la formation et la caractérisation de polyrotaxanes à base de cyclodextrine ont connu un très important développement dans les deux dernières décennies du fait de leur remarquable architecture mais aussi pour leur potentiel dans l'élaboration de nouveaux matériaux. En effet, leur structure très différente de celle des polymères classiques conduit à l'obtention de matériaux ayant des propriétés mécaniques et rhéologiques novatrices du fait de leurs architectures.

Afin de former un polyrotaxane, deux types de stratégies sont envisageables : la polymérisation d'un monomère préalablement complexé dans la cavité moléculaire de la

cyclodextrine ou l'inclusion le long d'une chaîne polymère de cyclodextrines. La première voie de synthèse est très souvent utilisée dans le but d'augmenter le degré de polymérisation de polymères rigides par amélioration de leur solubilité grâce à la protection offerte par les cyclodextrines. Cette stratégie permet de poursuivre plus en avant la polymérisation et d'obtenir une solubilité accrue du polymère en milieu aqueux. Cependant une couverture complète par les cyclodextrines de la chaîne polymère formée est très difficilement réalisable du fait de l'équilibre dynamique entre la forme incluse et libre du monomère. La seconde voie de synthèse est la plus courante dans le cas des systèmes supramoléculaires basés sur la cyclodextrine et permet l'obtention de superstructures à partir de chaînes polymères de haut poids moléculaire. Les polyrotaxanes formés suivant cette stratégie sont généralement synthétisés en deux étapes. En premier lieu, de nombreuses cyclodextrines sont incluses le long d'une chaîne polymère conduisant à la formation d'un pseudo-polyrotaxane. Ce pseudo-polyrotaxane préalablement formé est alors « bouchonné » à l'aide des groupements stoppeurs stériques prévenant la désinclusion des cyclodextrines [54, 98]. On peut alors envisager plusieurs positions pour ces groupements stoppeurs. Dans le cas le plus courant, ces groupements sont attachés à l'extrémité de la chaîne polymère permettant ainsi aux cyclodextrines incluses de circuler le long de la chaîne principale mais il est également possible d'inclure ces groupements par greffage le long de la chaîne principale comme le montre la Figure 1.22. Les cyclodextrines sont alors confinées et sont séparées de leurs voisines par les groupements stoppeurs greffés le long de la chaîne polymère.

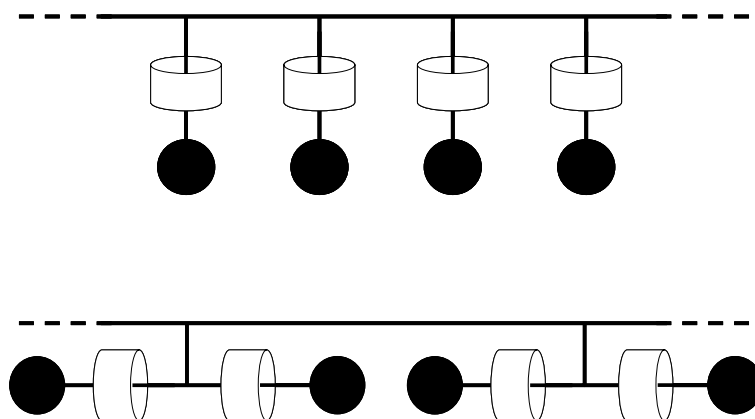


**Figure 1.22** : représentation de la formation d'un polyrotaxane par bouchonnage d'un pseudo-polyrotaxane :

a) par bouchonnage aux extrémités de la chaîne polymère.

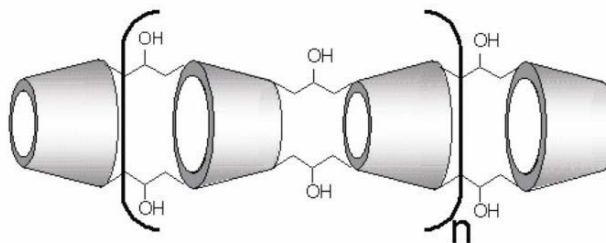
b) par attachement aléatoire de groupements stoppeurs le long de la chaîne polymère.

Le développement de cette stratégie basée sur l'inclusion de cyclodextrines sur une chaîne polymère a conduit à la synthèse de nouvelles structures de type polyrotaxane : les polyrotaxanes à chaînes latérales [63, 105, 106] et les polyrotaxanes « tandem » [107, 108] (Figure 1.23). Ces polyrotaxanes sont basés sur des polymères branchés dont seules les chaînes latérales sont complexées par la cyclodextrine.



**Figure 1.23** : représentation schématique d'un polyrotaxane à chaînes latérales et d'un polyrotaxane « tandem ».

La formation de polyrotaxanes est aussi une voie de synthèse particulièrement élégante et prometteuse pour la fabrication de nanotubes moléculaires de cyclodextrines [109, 110, 111]. En effet l'élaboration de polyrotaxanes dans lesquelles les cyclodextrines sont incluses de manière compacte le long de la chaîne polymère rend possible la formation de nanotubes par la réticulation intermoléculaire des cyclodextrines. Harada *et al.* [110] rapportent ainsi la formation de nanotubes d' $\alpha$ -cyclodextrines par formation d'un pseudo-polyrotaxane basé sur l'inclusion compacte de cyclodextrines le long d'une chaîne de polyéthylène glycol. Ce pseudo-polyrotaxane est par la suite « bouchonné » avec des groupements stoppeurs permettant ainsi d'effectuer des traitements futurs sur le polyrotaxane tout en prévenant la désinclusion des macrocycles de cyclodextrines. Le composé obtenu est dissous dans une solution d'hydroxyde de sodium à 10% afin de réaliser une réticulation intermoléculaire entre les cyclodextrines le long d'une même chaîne grâce à l'épichlorohydrine. Le polyrotaxane obtenu subit ensuite un traitement par une solution d'hydroxyde de sodium à 25% qui permet le « débouchonnage » de la structure. Il est alors possible d'obtenir de manière individuelle les nanotubes d' $\alpha$ -cyclodextrines (Figure 1.24) dont les plus grands comportent jusqu'à une quinzaine de cyclodextrines reliées entre elles par des ponts hydroxypropylène.



**Figure 1.24** : structure des nanotubes moléculaires d' $\alpha$ -cyclodextrines.

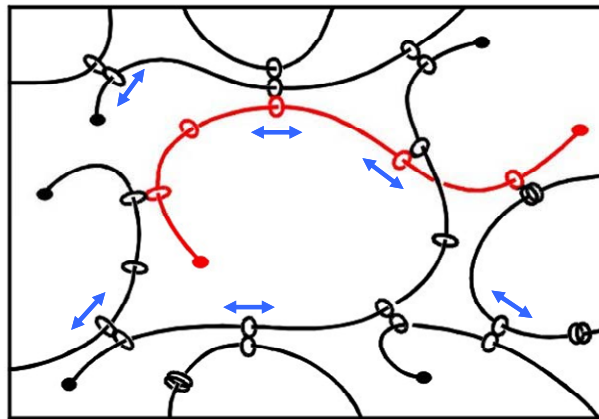
Cette stratégie permet de synthétiser des nanotubes covalents de cyclodextrines mais il est également possible d'obtenir grâce aux phénomènes d'inclusion des cyclodextrines autour d'une molécule invitée et aux interactions non covalentes se créant entre les cyclodextrines incluses des nanotubes physiques de cyclodextrines [109, 111, 112] stabilisés par liaisons hydrogène. Pistolis *et al.* [109, 113] rapportent ainsi la création de nanotubes de  $\gamma$ -cyclodextrines en présence de polyènes ou de diphenylhexatriènes tandis qu'Ohira *et al.* [114] ont réussi à structurer des nanotubes de  $\beta$ -cyclodextrines adsorbés sur une surface d'or.

### 1.3.2.7 Les gels supramoléculaires à base de cyclodextrines

Les gels de polymères sont constitués par un réseau de chaînes, reliées entre elles par des liaisons physiques ou chimiques, gonflé par un solvant. Une approche comparable peut être envisagée en utilisant, cette fois ci, un réseau de chaînes de polyrotaxanes. Cette approche permet ainsi de combiner les propriétés physico-chimiques originales des polyrotaxanes avec les caractéristiques propres d'un réseau.

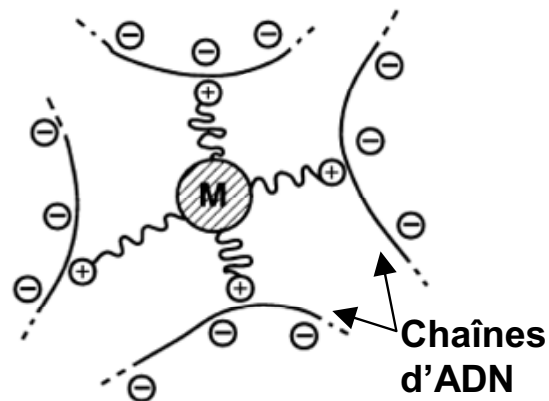
Les premiers réseaux supramoléculaires contenant des cyclodextrines ont été imaginés au vu des possibilités offertes par la cyclodextrine dans le domaine du relargage de principes actifs. Ainsi Ooya *et al.* [115, 116] envisagent dès 2000 la préparation d'hydrogels de polyéthylène glycol réticulés par des polyrotaxanes hydrolysables. L'hydrolyse des polyrotaxanes conduit à la destruction contrôlée de l'hydrogel et donc à un relargage programmable du principe actif en fonction de la concentration en polyrotaxanes hydrolysables. D'autres travaux [117, 118, 119] tirent ainsi partie des propriétés originales de polyrotaxanes afin de former différents hydrogels mais ils ne profitent pas du formidable

atout que possède les polyrotaxanes de part leur architecture même dans le design de réseaux supramoléculaires. C'est en 2001 qu'Okumura et Ito [120] rapportent, pour la première fois, la formation d'un réseau supramoléculaire avec pour précurseurs des polyrotaxanes de cyclodextrines tirant pleinement partie de l'architecture des polyrotaxanes. L'architecture de ce réseau est composée de polyrotaxanes réticulés intramoléculairement via les cyclodextrines incluses sur la chaîne polymère. Le polyrotaxane utilisé pour la formation de ce gel est formé par l'assemblage entre une chaîne polyéthylène glycol de haute masse moléculaire et des macrocycles d' $\alpha$ -cyclodextrines. La topologie des nœuds de réticulation (Figure 1.25) fait alors apparaître la possibilité pour ces nœuds de glisser le long de la chaîne polymère par effet « poulie ».



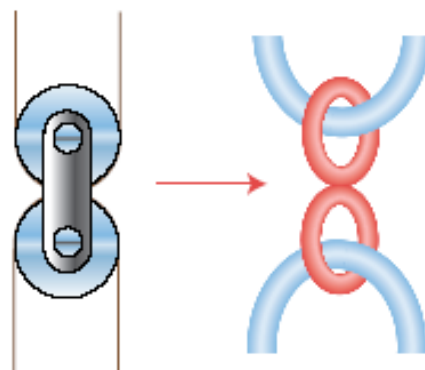
**Figure 1.25** : représentation schématique de l'architecture du gel de polyrotaxanes d'après la référence [120].

Cette architecture très originale est à rapprocher des travaux théoriques précurseurs de de Gennes [121] qui dès 1999 étudiait les possibilités offertes par un gel à points de réticulation glissants nommé également « gel glissant ». Le gel « glissant » proposé par de Gennes était basé sur des chaînes d'ADN reliées entre elles par des cations organiques portés par une particule métallique comme le montre la Figure 1.26.



**Figure 1.26** : Représentation schématique d'un point de réticulation glissant d'après la référence [121]. Une particule de métal **M** porteuse de cations organiques lie les chaînes d'ADN. Les chaînes peuvent glisser mais gardent le contact avec la particule métallique.

Ces réseaux basés sur des points de réticulation glissants au lieu des simples liaisons covalentes promettent de montrer des propriétés mécaniques et rhéologiques très originales. Ce comportement particulier sera certainement mis en exergue lorsque les points de réticulation posséderont une grande liberté pour glisser sur la chaîne. Le réseau aurait alors le loisir de se relaxer de manière plus efficace et homogène, grâce à l'effet « poulie », tout en évitant les concentrations de contraintes. En effet, les chaînes de polymères dans le cas de gels chimiques se rompent graduellement, puisque la longueur entre les points de réticulation est fixe et hétérogène, tandis que dans le cas de réseaux topologiques les tensions s'égalisent par effet « poulie » (Figure 1.27).



**Figure 1.27** : représentation schématique du principe de relaxation d'un réseau topologique par effet « poulie » d'après la référence [122]

## 1.4 Conclusions

Dans ce premier chapitre bibliographique, les molécules de cyclodextrines montrent un fort potentiel, de part leur structure si particulière, dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Les cavités apolaires de ces macrocycles permettent d'inclure de nombreux composés organiques dont des polymères hydrosolubles tel que le poly(éthylène glycol). Les structures résultantes montrent un grand intérêt, aussi bien d'un point de vue pratique (élaboration de nouveaux matériaux aux fonctionnalités originales) que d'un point de vue théorique (étude de ces nouvelles architectures complexes). C'est ainsi que ce processus d'association est à la base de la formation des polyrotaxanes et des gels à points de réticulation glissants, réseau topologique de polyrotaxanes. Cependant peu d'études se sont intéressées de manière systématique à la formation des polyrotaxanes précurseurs et à l'étude des gels « glissants ».

C'est pourquoi ce travail de thèse se décomposera selon deux axes principaux. Dans le *Chapitre II*, une étude des conditions de synthèse des polyrotaxanes de haute masse moléculaire sera exposée avec pour but l'obtention de polyrotaxanes possédant un degré de complexation  $N$  contrôlé. L'influence du degré de complexation sur les propriétés des polyrotaxanes y sera également discutée. Cette étude nous permettra, par la suite, de mieux appréhender la formation des gels « glissants » et d'établir les relations structure / propriétés caractérisant ce nouveau type de réseau. Le *Chapitre III* de ce manuscrit y sera entièrement consacré avec pour objectif la mise en exergue des propriétés, attendues comme originales, des gels « glissants ».

## Références du chapitre I :

- [1] Steed J. W., Atwood J. L., *Supramolecular chemistry*, **2000**, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England.
- [2] Lehn J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89-112.
- [3] Lehn J. M., *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, **1995**, Weinheim VCH, New York.
- [4] Schneider H. J., Yatsimirsky A., *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, **2000**, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England.
- [5] a) Lehn J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1970**, 9, 175.  
b) Lehn J. M., Sauvage J. P., Dietrich B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2916-2918.
- [6] Cram D. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 1039-1057.
- [7] Pedersen C. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1021-1027.
- [8] Fisher E., *Chem. Ber.*, **1894**, 27, 2985-2993.
- [9] Ma J.C., Dougherty D.A., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1303-1324.
- [10] Böhmer V., Dalla-Cort L., Mandolini L., *J. Org. Chem*, **2001**, 66, 1900-1902.
- [11] Steiner T., *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 50-80.
- [12] Holland B.T., Abrams L., Stein A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4308-4309
- [13] Jeffrey G.A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, **1997**, Oxford University Press, USA.
- [14] Kauzmann A., *Adv. Prot. Chem.*, **1959**, 14, 1.
- [15] Tanford C., *The Hydrophobic Effect-Formation of Micelles and Biological Membranes*, **1973**, Wiley-Interscience, New York (US).
- [16] Attard P., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6441.
- [17] Eriksson J. C., Ljunggren S., Claesson P. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1989**, 85, 163.
- [18] Lum K., Chandler D., Weeks J. D., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4570.
- [19] ten Wolde P. R., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14, 9445-9460.
- [20] Villiers A., *Rend. Acad. Sci.*, **1891**, 112, 536.
- [21] Schardinger F., *Wien Klin. Wochenschr.*, **1904**, 17, 207.
- [22] a) Freudenberg F., Meyer-Delius M., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1938**, 71, 1596.  
b) Freudenberg K., Plankenhorn E., Knauber H., *Chem. Ind. (London)*, **1947**, 731.
- [23] Freudenberg K., Cramer F., *Naturforsch*, **1948**, B.3, 464.
- [24] Cramer F., Henglein F. M., *Chem. Ber.*, **1957**, 90, 2561.
- [25] French D., Levine M. L., Pazur J.H., Norberg E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 353-356.
- [26] Bender M. L., Komiyama M, *Cyclodextrin Chemistry*, **1978**, Springer Verlag, Berlin.
- [27] Thoma J. A., Steward L., *Starch : chemistry and technology*, **1965**, eds. R.L. Whistler and E.F. Paschall, Academic Press, New York.



- [28] Senti F.R., Erlander S.R., *Non-stoichiometric compounds*, **1964**, ed. L. Mandelcorn, Academic Press, New York.
- [29] Szejtli J., *Cyclodextrins and their inclusions complexes*, **1982**, Akadémiai Kiadó, Budapest.
- [30] Szejtli J., *Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry.*, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1743-1753.
- [31] Zsádon B., Szilasi M., Tüdös F., Szejtli J., *Journal of Chromatography A*, **1981**, 208, 109-112.
- [32] Saenger W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 344-362.
- [33] Jacob J., Geßler K., Hoffmann D., Sanbe H., Koizumi K., Smith S. M., Takaha T., Saenger W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 605-609.
- [34] Saenger W., Jacob J., Geßler K., Steiner T., Hoffmann D., Sanbe H., Koizumi K., Smith S. M., Takaha T., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1787-1802.
- [35] Naidoo K. J., Chen J., Jansson J. L. M., Wildmalm G., Maliak A., *J.Phys.Chem B*, **2004**, 108, 4236-4238.
- [36] Gelb R. I., Schwartz L. M., Bradshaw J. J., Laufer D. A., *Bioorg. Chem.* **1980**, 9, 299-304.
- [37] Gelb R.I., Schwartz L. M., Laufer D. A., *Bioorg. Chem.* **1982**, 11, 274-280.
- [38] Szejtli J., *cyclodextrin technology*, **1988**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [39] Uekama K., Irie T., Sunada M., Otagiri M., Iwasaki K., Okano Y., Miyata T., Kasa Y., *J. Pharm. Pharmacol.*, 1981, 33, 707-710.
- [40] Miyajima K., Sawada M., Nakagaki M., *Chem. Pharm. Bull.*, **1985**, 33, 2587.
- [41] Tabushi I., *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 66-72.
- [42] Van Etten R. L., Sebastian J. F., Glowes G. A., Bender M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3242-3253.
- [43] Tabushi I., Yamamura K., Fujita K., Kawakubo H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1019-1026.
- [44] Cramer F., Saenger W., Spatz H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 14-20.
- [45] Ueno A., Yoshimura H., Saka R., Osa T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2779-2781.
- [46] Atwood J. L., Barbour L. J., Raston C. L., Sudria I. B. N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 981-983.
- [47] Tabushi I., Kuroda Y., Mizutani T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4514-4518.
- [48] Van Etten R. L., Clowes G. A., Sebastian J. F., Bender M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3253-3262.
- [49] Watson J., *Molecular Biology of the Gene* 4th ed., **1987**, Benjamin Cummings, Menlo Park, Calif.
- [50] Park J. H., Nah T. H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1994**, 1359-1362.

- [51] Kitagawa M., Sakurai M., Hoshi H., Chûjô R., Inoue Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 4225.
- [52] Frank H. S., Evans M. W., *J. Chem. Phys.*, **1945**, 13, 507-532.
- [53] Ohashi M., Kasatani K., Shinohara H., Sato H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5824-5830.
- [54] Wenz G., Keller B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 197-199.
- [55] Saito H., Yonemura H., Nakumura H., Matsuo T., *Chem. Lett.*, **1990**, 535.
- [56] Herkstroeter W.G., Lincoln S.F., Coates J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3275-3280.
- [57] Harada A., Li J., Suzuki S., Kamachi M., *Macromolecules*, **1993**, 26, 5698-5703.
- [58] Steiner T., Koellner G., Saenger W., *Carbohydr. Res.*, **1993**, 249, 327-332.
- [59] Topchieva I. N., Tonelli A. E., Panova I. G., Matuchina E. V., Kalashnikov F. A., Gerasimov V. I., Rusa C. C., Rusa M., Hunt M. A., *Langmuir*, **2004**, 20, 9036-9043.
- [60] Jiao H., Goh S.H., Valiyaveetil S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 1399-1402.
- [61] Shen Y.A., Gibson H. W., *Macromolecules*, **1992**, 25, 2058-2059.
- [62] Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89-112.
- [63] Zhang B., Breslow R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9353-9354.
- [64] Harada A., Takahashi S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1352.
- [65] Hollas M., Chung M. A., Adams J., *J. Chem. Phys. B*, **1998**, 102, 2947-2953.
- [66] Harada A., Furue M., Nozakura S., *Macromolecules*, **1977**, 10, 676-681.
- [67] Ravoo B.J., Darcy R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4324-4326.
- [68] Mazzaglia A., Ravoo B.J., Darcy R., Gambadauro P., Mallamace F., *Langmuir*, **2002**, 18, 1945-1948.
- [69] Ravoo B.J., Jacquier J.C., Wenz G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2066-2070.
- [70] Coleman A.W., Kasselouri A., *Supramol. Chem.*, **1993**, 1, 155.
- [71] Kasselouri A., Coleman A. W., Albrecht G., Baszkin A., *J. Coll. Interf. Sci.*, **1993**, 398-404.
- [72] Jullien L., Lazrak T., Canceill J., Lacombe L., Lehn J. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, 1011-1020.
- [73] Lin J., Creminon C., Perly B., Djedaïni-Pillard F., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2639-2646.
- [74] Gulik A., Delacroix H., Wouessidjewe D., Skiba M., *Langmuir*, **1998**, 14, 1050-1057.
- [75] Lüttringhaus A., Cramer F., Prinzbach H., *Angew. Chem.*, **1957**, 69, 137.
- [76] Lüttringhaus A., Cramer F., Prinzbach H., Henglein H. M., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1958**, 613, 185.
- [77] Armspach D., Ashton P. R., Moore C. P., Spencer N., Stoddart J. F., Wear T.J., Williams D. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 854-858.
- [78] Nepogodiev S. A., Stoddart J. F., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1959-1976.

- [79] Ogino H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1303-1304.
- [80] Ogino H., Ohata K., *Inorg. Chem.*, 1984, 24, 2312-2316.
- [81] Isnin R., Kaifer A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8188-8190.
- [82] Murakimi H., Kawabuchi A., Kotoo K., Kunitake M., Nakashima N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7605-7606.
- [83] Maciejewski M., *J. Macromol. Rapid Commun.*, **1979**, A13, 77-85.
- [84] Maciejewski M., *J. Macromol. Rapid Commun.*, **1979**, A13, 1175-1202.
- [85] Anderson S., Aplin R. T., Claridge T. D. W., Goodson III T., Maciel A. C., Rumbles G., Ryan R. T., Anderson H. L., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2383-2397.
- [86] Taylor P. N., O'Connell M. J., McNeill L. A., Hall M. J., Aplin R. T., Anderson H. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3456-3460.
- [87] Lagrost C., Lacroix J.-C., Aeyiah S., Jouini M., Chane-Ching K. I., Lacaze P.-C., *Chem. Commun.*, **1998**, 489-490.
- [88] Lagrost C., Lacroix J.-C., Chane-Ching K. I., Jouini M., Aeyiah S., Lacaze P.-C., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 664-667.
- [89] Bergamini J. F., Lagrost C., Chane-Ching K. I., Jouini M., Lacaze P.-C., *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1538-1539.
- [90] Harada A, Kamashi M., *Macromolecules*, **1990**, 23, 2821-2823.
- [91] Harada A, Kamashi M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1322-1323.
- [92] Harada A, Li J., Kamashi M., *Macromolecules*, **1993**, 26, 5698-5703.
- [93] Harada A, Li J., Kamashi M., *Macromolecules*, **1994**, 27, 4538-4543.
- [94] Harada A, Okada M., Li J., Kamashi M., *Macromolecules*, **1995**, 28, 8406-8411.
- [95] Harada A, Suzuki S., Okada M., Li J., Kamashi M., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5611-5614.
- [96] Harada A., *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, 133, 141-191.
- [97] Harada A, Kawaguchi Y., Nishiyama T., Kamashi M., *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 535-539.
- [98] Harada A, Li J., Kamashi M., *Nature*, **1994**, 370, 126-128.
- [99] Wenz G., Keller B., *Polym. Prep.*, **1993**, 34, 62-63.
- [100] Wenz G., Keller B., *Macromol. Symp.*, **1994**, 87, 11-16.
- [101] Hermann W., Wenz G., Keller B., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4966-4972.
- [102] Meier L. P., Heule M., Casri W. R., Shelden R. A., Suter U. W; Wenz G., Keller B., *Macromolecules*, **1996**, 29, 718-723.
- [103] Harada A, Adachi H., Kawaguchi Y., Okada M., Kamashi M., *Polym. J.*, **1996**, 28, 159-163.
- [104] Manka J. S., Lawrence D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2440-2442.
- [105] Weickenmeier M., Wenz G., Huff J., *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 1117-1123.

- [106] Born M., Ritter H., *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, 197-202.
- [107] Born M., Ritter H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 309-311.
- [108] Born M., Ritter H., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 149-151.
- [109] Pistolis G., Malliaris M., *J. Chem. Phys. B*, **1998**, 102, 1095-1101.
- [110] Harada A., Li J., Kamachi M., *Nature*, **1993**, 364, 516-518.
- [111] Li G., McGown L. B., *Science*, **1994**, 264, 249-251.
- [112] Liu Y., Zhao Y. L., Zhang H. Y., Song H. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3260-3263.
- [113] Pistolis G., Malliaris M., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 100, 15562-15568.
- [114] Ohira A., Ishizaki T., Sakata M., Taniguchi I., Hirayima C., Kuntake M., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**, 169, 27-33.
- [115] Ooya T., Yui N., *J. Control. Release*, **1999**, 58, 251-269.
- [116] Watanabe J., Ooya T., Park K. D., Kim Y. H., Yui N., *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*, **2000**, 11, 1333-1345.
- [117] Zeng-guo F., Sanping Z., *Polymer*, **2003**, 44, 5177-5186.
- [118] Hongliang W., Jiyu H., Ling-gang S., Kaiqiang Z., Zeng-guo F., *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41, 948-957.
- [119] Ooya T., Ito A., Yui N., *Macromolecular Bioscience*, **2005**, 5, 379-383.
- [120] Okumura Y., Ito K., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 485-487.
- [121] de Gennes P. G., *Physica A*, **1999**, 271, 231-237.
- [122] Granick S., Rubinstein M., *Nature Materials*, **2004**, 3, 586-587.



# Synthèse et caractérisation de polyrotaxanes de haute masse moléculaire : contrôle du degré d'inclusion

### Avant propos

Ce chapitre correspond au travail de synthèse réalisé sur les polyrotaxanes de haute masse moléculaire. Il se décompose en trois grandes parties.

La première partie de ce chapitre permettra aux lecteurs de mieux appréhender l'optique des différentes synthèses conduites au cours de ce travail de thèse et les problèmes inhérents à la formation de polyrotaxanes de haute masse moléculaire. La seconde partie retranscrit, quant à elle, les principaux résultats obtenus sous la forme d'une publication (Fleury G., Brochon C., Schlatter G., Bonnet G., Lapp A., Hadziioannou G., *Soft Matter*, **2005**, 1, 378-385). Enfin dans une dernière partie, on exposera les résultats complémentaires concernant la caractérisation structurale des complexes d'inclusion formés ainsi qu'une étude du mécanisme de complexation plus aboutie confirmant les hypothèses formulées.

## 2.1 Introduction

La formation de polyrotaxanes à base de cyclodextrines a été très largement étudiée au début des années 1990 avec pour but l'obtention de nanotubes de cyclodextrines [1, 2, 3]. De tels nanotubes, en plus de leurs structures originales, promettent de très nombreuses applications, notamment en tant que gaine moléculaire pour l'isolation de polymères semi-conducteurs. Le système le plus courant afin de synthétiser ces nouvelles superstructures est le couple polyéthylène glycol /  $\alpha$ -cyclodextrine, bien connu pour former aisément des pseudo-polyrotaxanes en milieu aqueux [1, 4, 5]. Ainsi la synthèse de nanotubes de cyclodextrines est basée sur l'auto-assemblage entre une chaîne polymère, constituant le squelette du pseudo-polyrotaxane, et les macrocycles de cyclodextrines. Après connexions intramoléculaires entre les cyclodextrines présentes sur la même chaîne polymère et relargage du polymère « squelette », il est possible d'isoler des nanotubes de cyclodextrines. On s'attend alors à ce que ces nanotubes, tout comme l' $\alpha$ -cyclodextrine ( $\alpha$ -CD), forment des complexes d'inclusion avec différents types d'invités. Ces complexes d'inclusion ont été théoriquement prédits [6] et les groupes de Yui [7] et d'Hadziioannou [8, 9] ont rapporté respectivement la formation de complexes d'inclusion à partir de nanotubes de cyclodextrines avec soit le dodecanesulfonate de sodium soit des chaînes de polyaniline.

Dans le cas de nanotubes, une condition essentielle à leur bonne réalisation est un assemblage compact des molécules de cyclodextrines le long de la chaîne polymère afin de favoriser les réactions de connexions intramoléculaires entre cyclodextrines. On définit alors le degré de complexation  $N$  du polyrotaxane par le nombre moyen de cyclodextrines inclus le long de la chaîne polymère. Ainsi la synthèse des polyrotaxanes précurseurs de ces nanotubes est conduite de manière à obtenir un haut degré de recouvrement de chaîne polymère par les molécules de cyclodextrines. Dans le cas du système polyéthylène glycol /  $\alpha$ -cyclodextrine, on travaille ainsi avec des chaînes polymères de faible masse moléculaire (typiquement en dessous de la masse critique du polymère) et avec un grand excès d' $\alpha$ -cyclodextrine afin de déplacer l'équilibre de complexation vers la forme incluse. L'utilisation de polymères de faible masse moléculaire est également utile puisque la stoechiométrie du complexe d'inclusion formé augmente à partir de la valeur théorique de 2:1 avec la masse moléculaire du polymère « squelette » [10] diminuant de fait le taux de recouvrement par les cyclodextrines de la chaîne polymère.

En revanche, dans l'optique de formation de gels à points de réticulation glissants, les polyrotaxanes, précurseurs des gels, ne sont pas soumis à la même contrainte d'un taux de recouvrement important de la chaîne polymère par les cyclodextrines. Il apparaît même qu'une compacité trop importante des cyclodextrines est un inconvénient pour le glissement de ces macrocycles le long de la chaîne. De plus, afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés mécaniques intéressantes, il est indispensable de travailler sur un polymère de plus grande masse moléculaire. Il est également très important de réussir à contrôler cette compacité afin de pouvoir caractériser son influence sur les propriétés physico-chimiques et viscoélastiques du gel formé. C'est pourquoi la première partie de ce travail de thèse a été assignée à la synthèse et à la caractérisation de polyrotaxanes de cyclodextrines avec pour chaîne « squelette » une chaîne de polyéthylène glycol de  $20000 \text{ g.mol}^{-1}$ . La synthèse de ces polyrotaxanes a été conduite dans l'optique d'un contrôle du nombre de cyclodextrines incluses sur la chaîne mais également avec une grande attention portée à la pureté des produits synthétisés afin de pouvoir établir au mieux les relations structures / propriétés apparaissant au sein des gels à points de réticulation glissants.

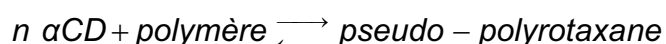


## **2.2 Design et stratégie de synthèse de polyrotaxanes constitué de poly(éthylène glycol) et d' $\alpha$ -cyclodextrine**

### **2.2.1 Design des polyrotaxanes et choix du couple polymère / cyclodextrine**

Dans l'optique de l'étude des gels à points de réticulation glissants, le système choisi, afin de synthétiser les polyrotaxanes précurseurs, s'est tout naturellement tourné vers un polymère hydrosoluble, le poly(éthylène glycol), et la molécule d' $\alpha$ -cyclodextrine. Ce polymère a été choisi pour son caractère hydrophobe prononcé à température ambiante et son habilité à former facilement des complexes d'inclusion avec l' $\alpha$ -cyclodextrine [1, 4, 5]. D'autres couples polymères hydrosolubles / cyclodextrines, tels que le poly(propylène glycol) /  $\beta$ -cyclodextrine ou le poly(isobutène) /  $\gamma$ -cyclodextrine, auraient pu être choisis mais les données bibliographiques sur la synthèse de ces polyrotaxanes sont nettement plus rares. Par ailleurs une masse molaire de 20000 g.mol<sup>-1</sup> a été choisie pour le poly(éthylène glycol) formant le squelette du polyrotaxane afin de pouvoir travailler sur une large gamme de degré de complexation. De plus, l'emploi de chaînes polymères de cette masse molaire garantit la présence d'enchevêtrements qui favoriseront statistiquement les réactions de réticulation intermoléculaires entre les chaînes de polyrotaxanes lors de la formation des gels.

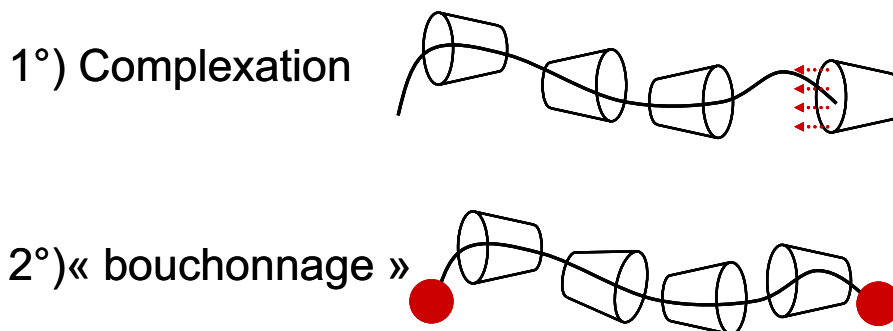
La synthèse de polyrotaxanes de cyclodextrines est le plus souvent conduite en deux étapes. La première étape correspond à la formation d'un pseudo-polyrotaxane, assemblage supramoléculaire entre une chaîne polymère « squelette » et les cyclodextrines (cf. § 1.3.2.5.). L'équilibre régissant ce processus peut alors s'écrire très simplement sous la forme :



Ce pseudo-polyrotaxane doit pouvoir être facilement isolé sans conduire à une désinclusion trop importante des cyclodextrines enfilées le long de la chaîne lors de ce processus. Il doit

également permettre de fonctionnaliser les extrémités de la chaîne polymère « squelette » par des groupements stoppeurs. Toutes ces conditions sont réalisées avec ce système et un autre point non négligeable est le fait d'obtenir de bons rendements lors du processus de complexation entre le polymère hydrosoluble et les cyclodextrines. Encore une fois le couple poly(éthylène glycol) /  $\alpha$ -cyclodextrine répond à toutes ces exigences.

La deuxième étape dans la formation d'un polyrotaxane est la phase de « bouchonnage » du pseudo-polyrotaxane prévenant la désinclusion des cyclodextrines de la chaîne polymère. Dans cette optique, le poly(éthylène glycol) utilisé lors de ces synthèses a été chimiquement modifié afin d'obtenir des fonctions amines primaires aux extrémités de la chaîne polymère. Cette procédure permet de réaliser un contraste de réactivité avec les fonctions hydroxyles présentes sur les cyclodextrines. On donne ci-dessous en Figure 2.1 une représentation schématique de ces deux étapes, essentielles dans le design des polyrotaxanes.



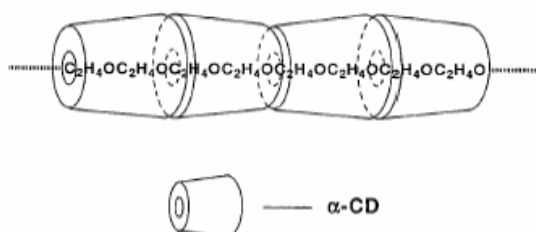
**Figure 2.1** : représentation schématique des deux étapes déterminantes lors de la formation d'un polyrotaxane.

Les groupements stoppeurs employés lors de cette synthèse sont également soumis à certaines contraintes. Ils doivent bien sûr être assez volumineux afin d'éviter toute désinclusion de cyclodextrines de la chaîne polymère. Ils doivent aussi être choisis pour leur capacité à réagir rapidement avec les deux extrémités de la chaîne polymère « squelette » afin d'empêcher la décomplexation se produisant lors de la mise en solution du pseudo-polyrotaxane. Le choix des groupements stoppeurs est aussi soumis à la condition nécessaire de solubilisation du pseudo-polyrotaxane. En effet, le pseudo-polyrotaxane est toujours en équilibre dynamique avec ses composants individuels. Cet équilibre dépend bien sûr du solvant utilisé. La complexation est favorisée en milieu aqueux tandis que le N,N-diméthylformamide (DMF) ne conduit pas à une décomplexation complète du pseudo-polyrotaxane vers ses composants primaires. Il permet ainsi la mise en solution des pseudo-polyrotaxane fortement complexés, insolubles dans l'eau. Les autres solvants organiques courants se montrent eux incompatibles avec la réaction de bouchonnage puisqu'ils

conduisent soit à une décomplexation très importante du pseudo-polyrotaxane (diméthylsulfoxyde (DMSO)), soit sont incapables de solubiliser le pseudo-polyrotaxane (dichlorométhane, ...). La réaction de bouchonnage apparaît dès lors beaucoup plus complexe puisqu'il faudra également obtenir une sélectivité de la réaction vis-à-vis de fonctions amines présentes en bout de chaîne polymère et éviter toutes réactions parasites avec les fonctions hydroxyles présentes sur la cyclodextrine. Ce contraste de réactivité peut être obtenu assez facilement par un choix judicieux des conditions opératoires dans lesquelles est réalisée la réaction de « bouchonnage ». La dernière contrainte, portant sur le choix des groupements stoppeurs, tient compte des réactions postérieures à la réaction de « bouchonnage ». En effet les polyrotaxanes synthétisés seront dans cette étude utilisés pour former un gel à points de réticulation glissants. La formation de ce gel est conduite dans des conditions opératoires spécifiques et les groupements stoppeurs devront montrer une forte stabilité vis-à-vis de ces conditions, toujours afin de préserver l'intégrité du polyrotaxane et d'éviter toute désinclusion de cyclodextrine de la chaîne « squelette ».

## 2.2.2 Description du mécanisme de complexation

Différentes procédures de complexation ont été utilisées afin d'obtenir des complexes d'inclusion d' $\alpha$ -cyclodextrine et de poly(éthylène glycol). Le but de la synthèse des pseudo-polyrotaxanes ne fut pas l'obtention de pseudo-polyrotaxanes pleinement complexés mais l'obtention de pseudo-polyrotaxanes avec une gamme de degrés de complexation aussi large que possible et contrôlée. Le poly(éthylène glycol) de masse  $20000 \text{ g.mol}^{-1}$  comprend environ 455 unités monomères. La stœchiométrie théorique des complexes d'inclusion  $\alpha$ -cyclodextrine / éthylène glycol est de 1:2 [10] puisque la longueur de la cavité moléculaire de l' $\alpha$ -cyclodextrine correspond parfaitement à deux unités monomères éthylène glycol (Figure 2.2).



**Figure 2.2 :** structure théorique compacte des complexes  $\alpha$ -cyclodextrine / poly(éthylène glycol) d'après la référence [10].

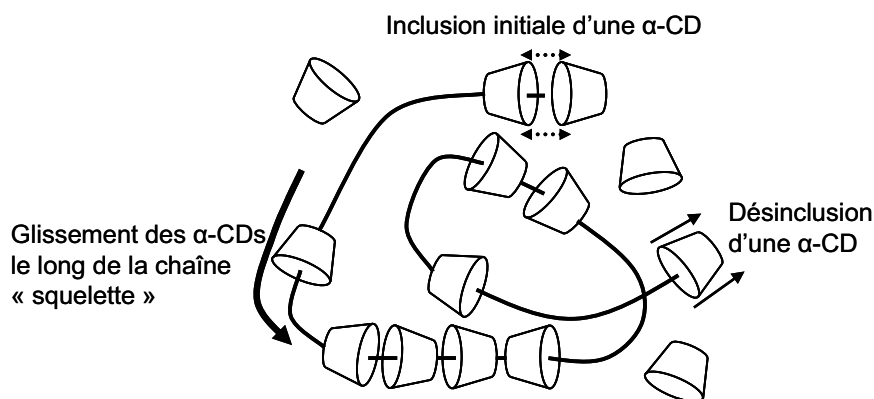
Ainsi il est théoriquement possible d'inclure environ 227  $\alpha$ -cyclodextrines par chaîne polymère. Néanmoins, la stœchiométrie augmente avec la masse moléculaire du polymère et se porte déjà à 1:2.3 pour une chaîne poly(éthylène glycol) de 2000 g.mol<sup>-1</sup> [5]. Il faut également tenir compte de la solubilité du pseudo-polyrotaxane dans le milieu de complexation avec l'augmentation du nombre d' $\alpha$ -cyclodextrines incluses. Celle-ci diminue avec le nombre de cyclodextrines incluses et conduit à la précipitation du pseudo-polyrotaxane. Des tests préliminaires ont montré que le nombre maximum d' $\alpha$ -cyclodextrines pouvant être incluses sur un poly(éthylène glycol) de 20000 g.mol<sup>-1</sup> se situe aux alentours de 140.

Ce résultat, confirmé depuis par Girardeau *et al.* [11], nous informe sur la borne haute du degré de complexation maximale pour une chaîne « squelette » de 20000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour la borne basse, le problème se situe, cette fois ci, au niveau de la récupération du complexe qui est toujours soluble dans le milieu réactionnel et ne peut donc pas être extrait aisément. De plus une très faible teneur en cyclodextrine pose également un autre problème lors de la phase de « bouchonnage » ; la dissolution d'un pseudo-polyrotaxane très faiblement complexé dans le DMF conduira à sa décomplexation complète. Ainsi pour les très faibles niveaux de complexation, une nouvelle synthèse en une étape a dû être mise au point afin d'obtenir ces polyrotaxanes de haute masse moléculaire avec seulement quelques cyclodextrines par chaîne.

Afin de mieux appréhender le mécanisme de complexation, il est possible de le diviser en plusieurs étapes ou équilibres.

- 1 Diffusion des deux composants ( $\alpha$ -CD et BA-PEG) dans le solvant.
- 2a Inclusion initiale de la cyclodextrine sur la chaîne polymère.
- 2b. Glissement de la cyclodextrine le long de la chaîne « squelette ».
- 2c Désinclusion de la cyclodextrine de la chaîne « squelette ».
- 3 Précipitation de la structure supramoléculaire dans le milieu.

Ces différentes étapes sont représentées de manière schématique en Figure 2.3.



**Figure 2.3** : représentation schématique du processus de complexation

*Etape de diffusion.* Lorsque les  $\alpha$ -cyclodextrines et les chaînes de poly(éthylène glycol) sont dissoutes dans le milieu, elles se meuvent aléatoirement dans le solvant par diffusion. L'étape de diffusion joue alors un rôle dans le processus d'inclusion puisque celui-ci ne sera envisageable que si une extrémité de la chaîne « squelette » et une cyclodextrine se retrouvent dans une position favorable permettant l'inclusion. Cette phase sera promue par l'augmentation de la température et l'emploi d'un milieu de complexation défavorisant les liaisons hydrogène entre molécules. Cependant Ceccato *et al.* [12] ont rapporté qu'une augmentation de la température et l'emploi de solvants plus faiblement structurés (comme l'urée par exemple) ne favorisent pas la formation du pseudo-polyrotaxane, mettant ainsi en évidence que la diffusion des composants n'est pas une phase déterminante dans le processus.

*Inclusion initiale des  $\alpha$ -CDs.* Cette étape est quant à elle favorisée par une température basse et un solvant possédant une forte structuration puisque ces différents facteurs réduisent fortement le mouvement brownien et permettent ainsi l'établissement de liaisons non covalentes fortes entre la cavité moléculaire de la cyclodextrine et la chaîne « squelette ».

*Glissement des  $\alpha$ -CDs.* Le glissement des  $\alpha$ -CDs est favorisé par les mêmes conditions que précédemment puisque le dépliement de la chaîne « squelette » nécessaire au glissement de la cyclodextrine le long de la chaîne sera facilité par une faible température et une forte structuration du solvant.

*Désinclusion des  $\alpha$ -CDs.* A contrario de la deuxième étape (2a), la désinclusion des  $\alpha$ -CDs est promue par une température élevée et une faible structuration du solvant puisque ceux-ci permettront une mobilité plus importante des pseudo-polyrotaxanes favorisant une possible décomplexation. Les étapes 2 et 4 caractérisent en fait l'équilibre de complexation.

*Précipitation des pseudo-polyrotaxanes.* Enfin l'étape de précipitation du pseudo-polyrotaxane est favorisée une nouvelle fois par une faible température et une forte structuration du solvant puisque ces facteurs vont promouvoir les fortes interactions entre différents pseudo-polyrotaxanes qui précipiteront alors sous forme d'un gel physique de pseudo-polyrotaxanes homogène à l'œil nu.

Ce processus d'inclusion est donc fortement dépendant de la température et de la nature du solvant [13, 14, 15]. D'un point de vue énergétique, un important facteur entropique intervient dans le bilan de ce processus. Celui-ci s'explique par le fait que la chaîne « squelette » doit « se faufiler » à travers la cavité moléculaire de nombreuses cyclodextrines. Le gain énergétique dû à l'éjection de molécules d'eau de la cavité hydrophobe de la cyclodextrine, expliquant le processus d'inclusion de petites molécules dans la cavité, n'est néanmoins pas suffisant pour expliquer le processus d'inclusion d'une chaîne polymère [10]. Ainsi d'autres facteurs sont à prendre en compte dans l'établissement de cette structure. Ces facteurs dérivent d'effets enthalpiques dus aux interactions favorables qui se créent entre la partie hydrophobe de la cyclodextrine et la chaîne polymère et entre les différentes cyclodextrines complexées sur une même chaîne « squelette ». Les liaisons hydrogène pouvant se créer entre les atomes d'oxygènes de la chaîne polymère et les fonctions hydroxyles de la cyclodextrine participent à la stabilisation du pseudo-polyrotaxane mais ne permettent pas à elles seules de l'expliquer.

La formation et la stabilisation du complexe d'inclusion sont, de fait, fortement promues par les interactions hydrophobes entre la chaîne polymère « squelette » et la cavité des cyclodextrines. Ces interactions peuvent être promue par les conditions expérimentales dont notamment la baisse de la température qui amplifie l'hydrophobicité de la chaîne polymère [10]. La stabilisation due à ces interactions est également complétée par la possibilité pour les cyclodextrines incluses sur une même chaîne d'établir de très nombreuses liaisons hydrogène entre leurs faces polaires. Ainsi une baisse de la température conduit à l'accélération de l'inclusion des cyclodextrines sur la chaîne polymère du fait de la minimisation du facteur entropique défavorable et à un déplacement de

l'équilibre entre les formes complexées et les formes libres des composants vers les formes complexées dues à la baisse de solubilité des composants libres.

Ces constatations nous ont amené à considérer la température comme un facteur très important dans le contrôle du nombre de cyclodextrines incluses. Elle jouera un rôle déterminant dans les synthèses conduites au cours de ce travail de thèse par l'application de différents cycles thermiques lors du processus de formation des pseudo-polyrotaxanes. Ainsi les différentes synthèses de polyrotaxanes ont été réalisées selon deux procédures distinctes (voies **A** et **B**) permettant d'obtenir des polyrotaxanes à partir d'une chaîne « squelette » de haute masse moléculaire sur une large gamme de degré de complexation  $N$ .

### 2.2.3 Stratégies de synthèse de polyrotaxanes

Les synthèses de polyrotaxanes ont été menées selon deux principaux schémas réactionnels (Figure 2.4) permettant l'obtention de polyrotaxanes à partir d'une chaîne de poly(éthylène glycol) de  $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les paramètres de synthèse ont permis d'obtenir un contrôle du degré de complexation  $N$  défini comme le nombre moyen d' $\alpha$ -CDs par chaîne.

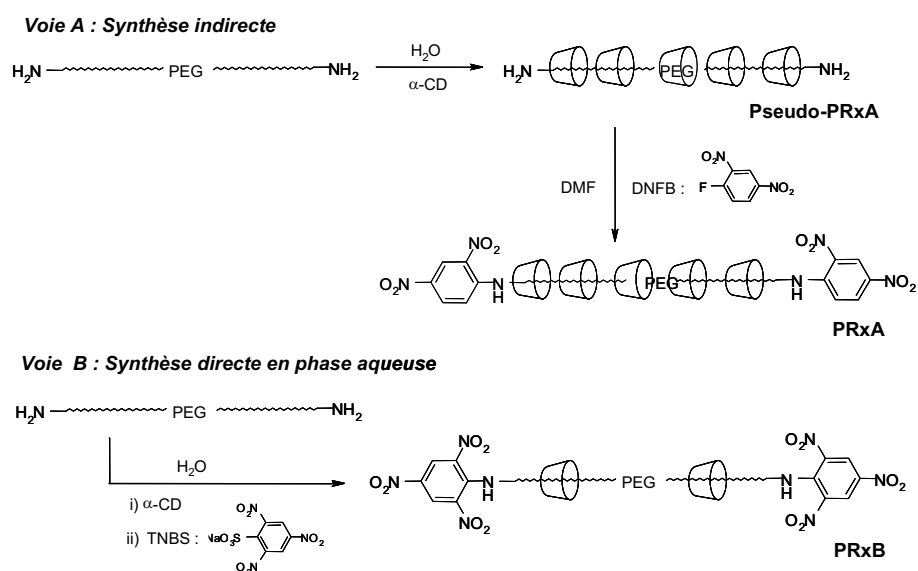


Figure 2.4 : schéma réactionnel des deux voies de synthèses utilisées pour la formation des polyrotaxanes.

La suite de cette partie sera ainsi consacrée à l'exposition des contraintes inhérentes à la formation de telles structures supramoléculaires. Les résultats de cette étude sont, quant à eux, regroupés dans le paragraphe 2.3. (**Publication n°1**).

### **2.2.3.1 Synthèse du poly(éthylène glycol) modifié**

Afin d'obtenir un contraste de réactivité entre les cyclodextrines et les extrémités de la chaîne polymère lors de la réaction de « bouchonnage », nous avons dû modifier la fonctionnalisation du poly(éthylène glycol). Les poly(éthylène glycol)s commercialement disponibles, pour cette gamme de masse moléculaire, possèdent des fonctions hydroxyle en bouts de chaîne. Ainsi nous avons entrepris la modification chimique du poly(éthylène glycol) dihydroxylé en poly(éthylène glycol) bisamine.

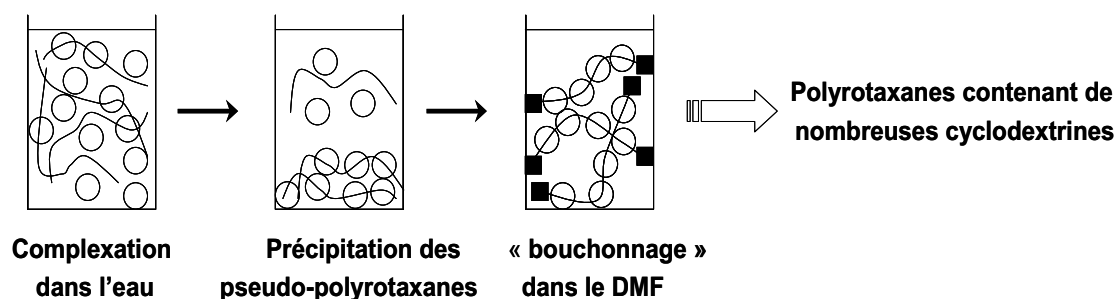
Dans cette réaction, le rendement n'apparaît pas comme un facteur déterminant mais l'obtention d'une conversion importante voire totale des fonctions hydroxyles en fonctions amines est primordiale pour la suite de la synthèse des polyrotaxanes. En effet le bon déroulement de la réaction de « bouchonnage » sera soumis à la bonne réalisation de cette première étape, pouvant apparaître, aux premiers abords, comme triviale. Cependant l'obtention d'une bonne conversion, pour cette modification chimique sur des polymères de haute masse moléculaire, a été beaucoup plus difficile à réaliser que prévue. Les synthèses référencées dans la littérature [16, 17] sur des poly(éthylène glycol)s de plus faible masse n'ont montré qu'une très faible efficacité sur des molécules de plus haute masse moléculaire. Il nous a donc fallu travailler dans des conditions opératoires beaucoup plus strictes afin de nous assurer une très forte conversion des fonctions hydroxyles en fonctions amines.

La synthèse a été conduite en trois étapes dont les conditions opératoires sont rapportées en partie expérimentale (cf. § 2.3.). Brièvement, les fonctions hydroxyles ont été transformées en fonctions tosyle afin d'obtenir un meilleur groupement nucléophile pour la suite de la synthèse. Lors d'une deuxième étape, nous avons réalisé la phtalamidation du composé obtenu. Finalement la réduction par l'hydrazine de ce composé conduit à l' $\alpha,\omega$ -bisamine poly(éthylène glycol). La conversion a été déterminée par dosage acido-basique et le polymère résultant a été jugé comme acceptable pour la suite de la synthèse si cette valeur est supérieure à 90%.



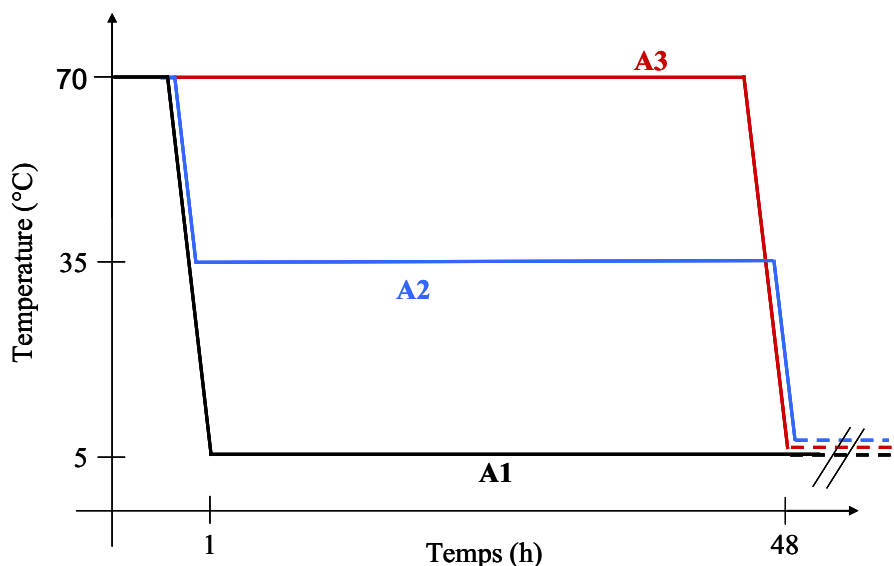
### 2.2.3.2 Synthèse en deux étapes de polyrotaxanes contenant de nombreuses $\alpha$ -cyclodextrines : voie A

Cette voie permet la formation de polyrotaxanes contenant de nombreuses cyclodextrines par chaîne. Cette procédure est une adaptation de la procédure décrite par Harada *et al.* [5] à une chaîne « squelette » de  $20000 \text{ g.mol}^{-1}$  dont on donne un aperçu en Figure 2.5. Brièvement, le poly(éthylène glycol) et la cyclodextrine sont dissous séparément à  $70^\circ\text{C}$  dans de l'eau distillée et agités vigoureusement pendant 30 minutes. Après la dissolution complète des deux produits, la solution de poly(éthylène glycol) est ajoutée à la solution d' $\alpha$ -cyclodextrine tout en maintenant une forte agitation.



*Figure 2.5* : représentation schématique des principales étapes de synthèse de la voie A.

La température est maintenue à  $70^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes puis on applique différents cycles thermiques (A1, A2, A3), présentés en Figure 2.6, afin de parvenir à la précipitation d'un complexe d'inclusion de poly(éthylène glycol) /  $\alpha$ -cyclodextrine, le pseudo-polyrotaxane. Ce complexe d'inclusion est alors extrait par centrifugation. Ces différents cycles thermiques permettent d'obtenir un contrôle du degré d'inclusion en fonction de la température du plateau pour un même ratio initial entre l' $\alpha$ -cyclodextrine et le poly(éthylène glycol).



**Figure 2.6 :** Représentation schématique des différentes procédures de complexation pour la formation des pseudo-polyrotaxanes.

A1 : 30 min à 70°C, puis un plateau en température  $T_p$  de 48 h à 5°C.

A2 : 30 min à 70°C, puis  $T_p = 35^\circ\text{C}$  pendant 48 h, puis refroidissement à 5°C.

A3 :  $T_p = 70^\circ\text{C}$  pendant 48 h, puis refroidissement à 5°C.

Après la récupération et la purification, le pseudo-polyrotaxane est dissout dans une faible quantité de DMF afin d'éviter une décomplexation trop importante et on introduit alors une solution de dinitrofluorobenzène qui va réagir très rapidement avec les fonctions amines présentes aux extrémités des chaînes de polymères. Ce groupement stoppeur a été choisi pour sa capacité à empêcher la décomplexation des  $\alpha$ -CDs et sa cinétique d'addition rapide sur les fonctions amines. Il est assez volumineux pour prévenir la désinclusion des  $\alpha$ -cyclodextrines de la chaîne « squelette ». La température de la réaction a été fixée à 25°C [8] afin d'éviter toutes réactions parasites entre les groupements stoppeurs et les fonctions hydroxyles des cyclodextrines. Lors de cette réaction, de l'acide fluorhydrique est formé et une base (triéthylamine ou *N,N*-diisopropyléthylamine) est donc nécessaire afin d'éviter que le milieu réactionnel ne devienne acide ce qui pourrait conduire au clivage des cyclodextrines. La présence des groupements 2,4-dinitrobenzène en bouts de chaînes « squelette » permet également de s'assurer de la bonne réalisation du bouchonnage puisque ces groupements absorbent typiquement en UV-visible à 360 nm dans le DMSO. Cette caractéristique permettra ainsi de s'assurer de la formation d'un polyrotaxane bien défini que cela soit en spectrophotométrie UV-visible ou directement grâce à l'analyseur UV-visible disponible sur les lignes de chromatographie par exclusion stérique.

### 2.2.3.3 Synthèse de polyrotaxanes contenant peu d' $\alpha$ -cyclodextrines : voie B

La voie B a été mise en place, à la fois, pour obtenir des pseudo-polyrotaxanes contenant un très faible nombre d' $\alpha$ -cyclodextrines mais aussi afin de mieux appréhender le mécanisme de complexation et l'influence du plateau en température sur le nombre final d' $\alpha$ -cyclodextrines incluses sur la chaîne « squelette ». Il nous a semblé très intéressant de pouvoir caractériser les pseudo-polyrotaxanes obtenus à la fin du plateau en température, avant la baisse de la température à 5°C.

Cette synthèse nous est cependant apparue comme difficilement réalisable d'après la procédure courante (voie A) exposée ci-dessus. En effet les pseudo-polyrotaxanes très faiblement complexés sont solubles dans le milieu réactionnel. Il est donc impossible de les obtenir sous forme d'un précipité ce qui complique grandement la séparation des pseudo-polyrotaxanes des composants libres. De plus l'emploi du DMF, solvant favorisant la dissociation du complexe, lors de la phase de bouchonnage conduit à l'obtention de chaînes polymères bouchonnées aux extrémités mais ne contenant pas de cyclodextrines. La philosophie de la procédure B a donc été de conduire les deux étapes de formation du polyrotaxane (complexation et bouchonnage) en une seule et unique étape décrite en Figure 2.7. Cette synthèse doit être conduite en milieu aqueux afin de favoriser la complexation de quelques molécules d' $\alpha$ -cyclodextrines le long de la chaîne polymère et c'est donc la phase de bouchonnage qui a dû être adaptée en vue d'être réalisée en milieu aqueux. L'emploi de l'acide picrylsulfonique sous forme d'un sel (trinitrobenzènesulfonate de sodium, TNBS) en tant que groupements stoppeurs, nous est apparu comme un choix très intéressant car sa structure est très proche du dinitrofluorobenzène (DNFB), groupements stoppeurs utilisés dans la procédure A. Par ailleurs ce groupement stoppeur a déjà été utilisé avec succès pour la formation de rotaxanes de cyclodextrines à partir de chaînes alkyls fonctionnalisées en bouts de chaînes par des fonctions amines [18]. Il permet comme le DNFB de s'assurer du bon « bouchonnage » des polyrotaxanes synthétisés par le pic d'absorption caractéristique en UV-visible à 348 nm dans le DMSO.

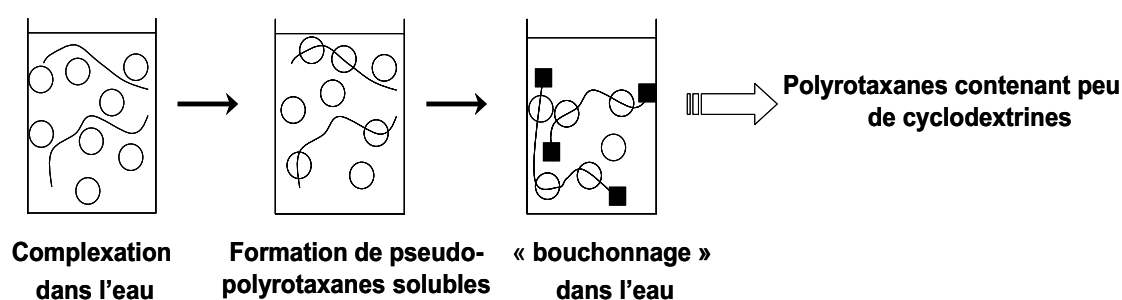
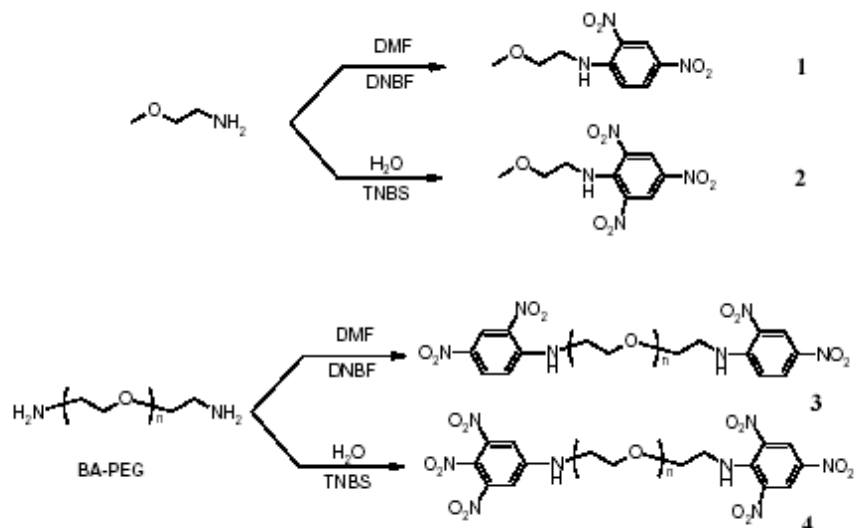


Figure 2.7 : représentation schématique des principales étapes de synthèse de la procédure B.

Le cycle thermique utilisé pour la procédure **B** est le même que le cycle thermique A2 utilisé pour la formation de pseudo-polyrotaxanes contenant de nombreuses  $\alpha$ -cyclodextrines. Cependant au bout des 48 heures à 35°C, la température n'est pas abaissée à 5°C dans le but d'induire la formation et la précipitation des pseudo-polyrotaxanes. Elle est maintenue à 35°C et une solution de TNBS est introduite dans le milieu réactionnel afin de « bouchonner » les pseudo-polyrotaxanes présents dans le milieu et ainsi d'obtenir une image de l'état d'avancement du processus de complexation avant la baisse de la température.

#### 2.2.3.4 Synthèses de molécules modèles

A la vue de la difficulté à obtenir, pour des raisons de sensibilité, des informations quantitatives sur les réactions de « bouchonnage » par RMN- $^1\text{H}$ , il nous est apparu intéressant d'étudier l'efficacité et la cinétique de ces réactions sur des molécules modèles de structures analogues à celle du poly(éthylène glycol) bisamine. En effet les groupements stoppeurs possèdent peu de protons par rapport au très grand nombre présent sur la chaîne « squelette » ou sur les cyclodextrines (les 6 protons du stoppeur sont à comparer aux 1800 protons sur la chaîne de BA-PEG auxquels s'ajoute  $N \times 60$  protons pour les  $\alpha$ -CDs). Il est ainsi très difficile de déterminer l'efficacité de nos réactions de « bouchonnage » au vu des spectres RMN de polyrotaxanes. Afin de confirmer la bonne réalisation de ces réactions, nous avons eu recours à des molécules modèles qui nous ont permis de tester, dans des conditions similaires, le bon déroulement de ces réactions. Deux types de molécules modèles ont été utilisés. Le premier type est composé de chaînes de poly(éthylène glycol) bisamine de 2000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de 20000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour lesquels les réactions de bouchonnage ont été conduites selon les mêmes procédures que pour les polyrotaxanes. Le deuxième type de molécules modèles employées a été des 2-méthoxyéthylamines qui présentent la même unité répétitive que les poly(éthylène glycol)s. Ces différentes molécules modèles sont présentées en Figure 2.8 avec leurs schémas réactionnels respectifs.



**Figure 2.8 :** synthèses des molécules modèles **1** et **2** et des poly(éthylène-glycol)s bouchonnés **3** et **4**.

Ces molécules modèles nous ont permis de vérifier les positions des pics d'absorption caractéristiques des deux différents groupements stoppeurs dans le DMSO. Ils ont été déterminés respectivement à 360 nm et à 348 nm pour le 2,4 dinitrobenzène et le 2,4,6 trinitrobenzène. Par ailleurs ces réactions modèles nous ont renseigné sur la cinétique des réactions de « bouchonnage ». La formation des composés **1** et **2** est instantanée puisqu'elle conduit à la précipitation immédiate des composés dans le milieu réactionnel avec des rendements proches de 100%. Pour les poly(éthylène glycol)s de faible masse moléculaire, le polymère avec deux groupements stoppeurs aux extrémités a également été obtenu très rapidement.

Ces molécules modèles ont cependant été synthétisées dans l'optique d'une détermination quantitative de l'efficacité de la réaction de bouchonnage. En effet nous avons pensé caractériser l'efficacité de cette réaction en utilisant la loi de Beer-Lambert dont on rappelle ci-dessous l'expression :

$$A = \epsilon_e I c \quad (1)$$

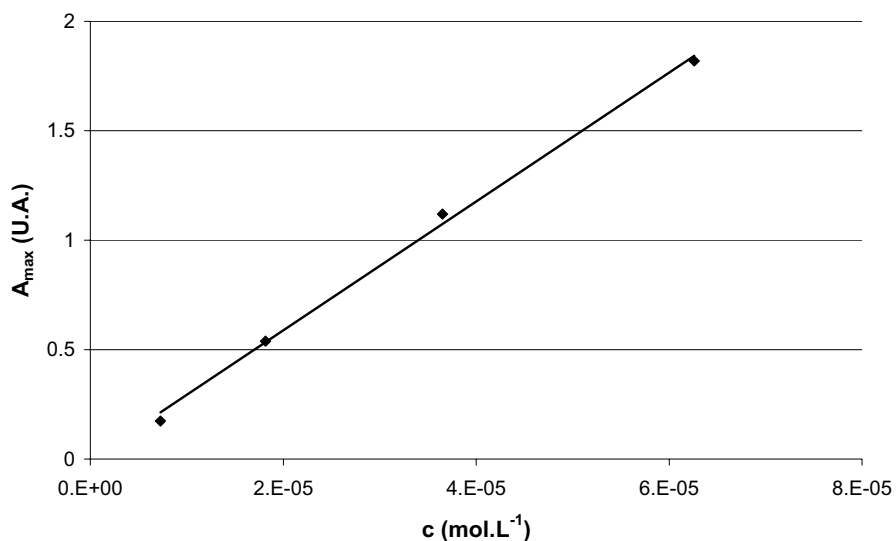
A : absorbance

$\epsilon_e$  : coefficient d'extinction moléculaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

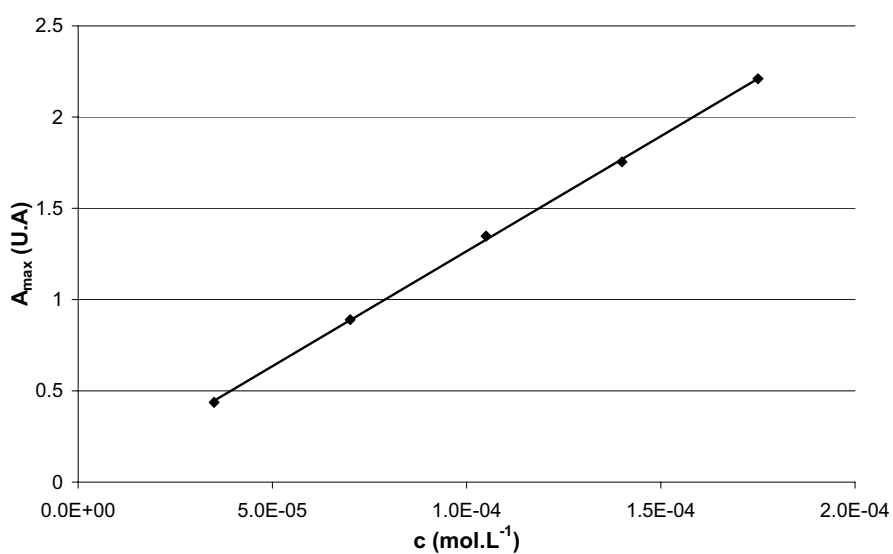
I : longueur de la cuve (cm)

c : concentration de la solution (mol.L<sup>-1</sup>)

Pour cela il nous a fallu déterminer les coefficients d'extinction moléculaires  $\epsilon_e$  caractéristiques de nos produits. Au vu des structures chimiques des molécules modèles **1** et **2**, nous avons tenté de rapprocher les coefficients d'extinction moléculaires de ces molécules modèles à celles de nos polyrotaxanes. Les courbes de calibration obtenues dans le DMSO pour les molécules **1** et **2** sont données en Figure 2.9 :



a)



b)

**Figure 2.9** : détermination des coefficients d'extinction moléculaires  $\epsilon_e$  pour les molécules modèles **1** (a) et **2** (b).

On donne dans la table ci dessous les valeurs des coefficients d'extinction moléculaires déterminées dans le DMSO pour les molécules modèles **1** et **2** :

	<b>Molécule 1</b>	<b>Molécule 2</b>
$\lambda_{MAX} (nm)$	360	348
$\epsilon_e (L.mol^{-1}.cm^{-1})$	29400	12600

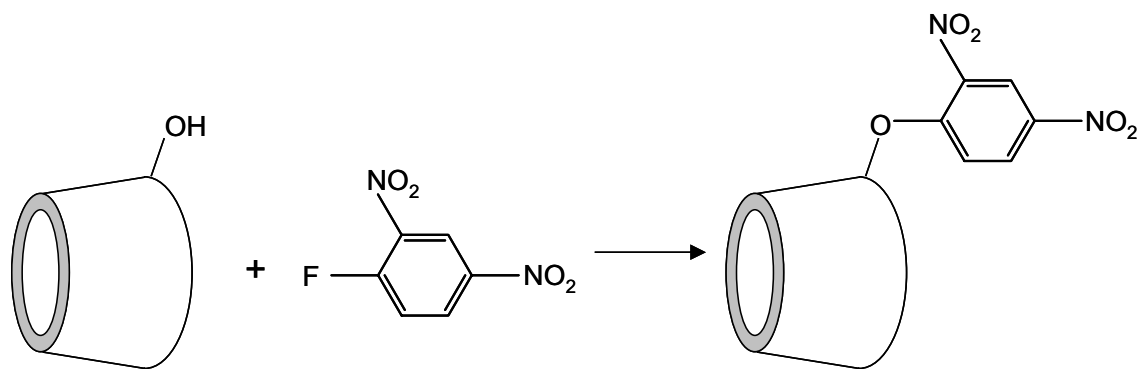
**Table 2.1** : valeurs des coefficients d'extinction moléculaires pour les molécules modèles 1 et 2.

Malheureusement ces valeurs des coefficients d'extinction moléculaires n'ont pas permis de réaliser l'étude quantitative devant vérifier l'efficacité de la réaction de « bouchonnage ». Elles ont mené à des résultats incompatibles avec les données expérimentales du fait de leurs valeurs trop élevées. En effet, le traitement des spectres UV-visibles de polyrotaxanes en utilisant ces constantes d'extinction a conduit à des valeurs de concentration en groupements stoppeurs sur les polyrotaxanes complètement absurdes (10 à 100 fois supérieures à la concentration théorique possible). Même si l'idée d'une détermination quantitative de l'efficacité de la réaction de « bouchonnage » semblait être intéressante, la structure des molécules modèles est apparue comme trop éloignée de celles de polyrotaxanes afin de mener au mieux cette étude. Par ailleurs l'inclusion des macrocycles de cyclodextrines le long de la chaîne polymère a une forte influence sur la valeur de la constante d'extinction. En effet une étude similaire sur les molécules 3 et 4 a conduit à l'obtention de résultats comparables (Table 2.2) qui n'ont pas pu être transposés aux polyrotaxanes.

	<b>Molécule 3</b>	<b>Molécule 4</b>
$\lambda_{MAX} (nm)$	360	348
$\epsilon_e (L.mol^{-1}.cm^{-1})$	15500	9100

**Table 2.2** : valeurs des coefficients d'extinction moléculaires pour les molécules 3 et 4.

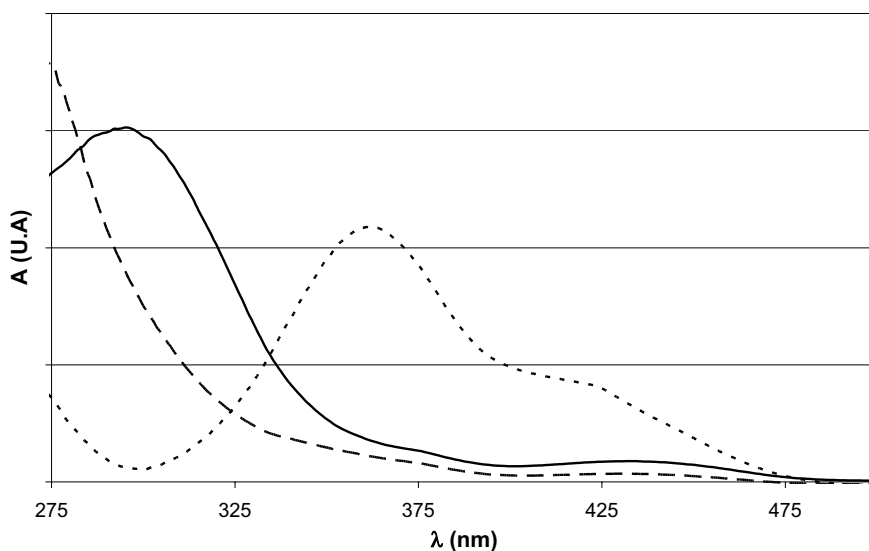
Un autre type de réaction modèle, décrite en Figure 2.10, a été utilisé afin de s'assurer de la non réactivité des fonctions hydroxyles présentes sur les cyclodextrines vis-à-vis des groupements stoppeurs dans les conditions opératoires similaires à celle utilisées pour le « bouchonnage » des pseudo-polyrotaxanes.



**Figure 2.10** : représentation schématique de la réaction parasite possible entre les  $\alpha$ -cyclodextrines et le DNFB conduisant au produit de réaction 5.

Une température trop élevée peut en effet conduire à des réactions parasites entre les cyclodextrines et les groupements stoppeurs entraînant de fait la fonctionnalisation des cyclodextrines par des groupements 2,4-dinitrobenzène. Il a ainsi été rapporté dans la littérature [19] que la conduite des réactions de « bouchonnage » à une température de 80°C mène à ces réactions parasites. L'emploi en grand excès des groupements stoppeurs, afin d'augmenter la cinétique de réaction et ainsi d'éviter au maximum la désinclusion des cyclodextrines du pseudo-polyrotaxane lors de la phase de « bouchonnage », ne nous permet pas de négliger cette réaction parasite même si un contraste important de réactivité a été auparavant établi entre les extrémités des chaînes polymères (fonctions amines) et les cyclodextrines (fonctions hydroxyles). Cette étude avait déjà été précédemment entreprise par van den Boogaard [8] au sein de notre laboratoire sur des polyrotaxanes de faible masse moléculaire. Nous nous sommes donc assurés que ces réactions parasites n'ont pas lieu à 25°C, température utilisée lors des réactions de « bouchonnage », sur des polyrotaxanes de plus grandes masses moléculaires. Une nouvelle fois, aucun proton aromatique n'a été observé sur les spectres RMN-<sup>1</sup>H des produits de réactions obtenus à 25°C entre l' $\alpha$ -cyclodextrine et le DNFB (cf. 2.6.) alors que ceux-ci sont présents sur les spectres des produits obtenus à 80°C. Ces résultats ont été confirmés par l'étude en spectroscopie UV-visible des produits de réaction. Lorsque la réaction est conduite à 80°C, il apparaît un pic caractéristique de l'addition du DNFB sur les  $\alpha$ -CDs à 300 nm dans le DMSO comme le montre la Figure 2.11. Ce pic n'est pas présent sur les produits de réaction obtenus à 25°C puisque les  $\alpha$ -CDs n'absorbent pas en spectroscopie UV-visible.





**Figure 2.11** : spectres UV-visibles dans le DMSO des produits de réaction entre l' $\alpha$ -CD et le DNFB : (—) : produit de la réaction à 80°C, (---) : DNFB, (.....) : polyrotaxane correctement bouchonné.

Cette conclusion est en total accord avec les résultats obtenus par van der Boogard lors de la synthèse de nanotubes de cyclodextrines [8, 9] et nous permet d'envisager la réaction de bouchonnage des pseudo-polyrotaxanes à 25°C. En effet, à cette température il n'y a pas d'introduction significative de groupements stoppeurs sur les cyclodextrines (absence de pic caractéristique en spectroscopie UV-visible à 300 nm) et les cinétiques d'addition des groupements stoppeurs sur les fonctions amines des chaînes « squelette » apparaissent comme assez rapides afin de prévenir toute décomplexation trop importante.

## **2.3 Publication N°1 : synthèse et caractérisation de polyrotaxanes de haute masse moléculaire : vers un contrôle du nombre de $\alpha$ -cyclodextrines incluses**

Cette publication regroupe les principaux résultats de l'étude des polyrotaxanes de haute masse moléculaire. Elle décrit notamment les synthèses et purifications permettant l'obtention de polyrotaxanes avec un degré de complexation contrôlé. Ce contrôle est exercé par l'application de différents cycles thermiques lors de la formation des pseudo-polyrotaxanes. Les résultats de ces synthèses nous ont amené à considérer un nouveau mécanisme dans le processus de complexation pouvant être rapproché du phénomène de germination en cristallisation. Les caractérisations structurales des polyrotaxanes ont permis de mieux appréhender l'influence du degré de complexation sur la conformation de polyrotaxanes.

Cette publication marque un premier pas vers la formation des gels à points de réticulation glissants. Elle décrit notamment la synthèse contrôlée des précurseurs des gels topologiques et a permis d'envisager leur formation et leur caractérisation tout en exerçant un contrôle sur ses précurseurs. Ce contrôle permettra par la suite d'établir plus facilement les relations entre la structure de ces gels et leurs propriétés.

Fleury G., Brochon C., Schlatter G., Bonnet G., Lapp A., Hadziioannou G., *Soft Matter*, **2005**, 1, 378-385.

*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]*

**Synthesis and characterization of high molecular weight polyrotaxanes: towards the control over a wide range of threaded  $\alpha$ -cyclodextrins**

**Guillaume Fleury**, Cyril Brochon, Guy Schlatter, Guillaume Bonnet, Alain Lapp and Georges Hadziioannou

**Soft Matter, 2005, Vol. 1, Pages 378–385**

Pages 378 à 385 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Il est possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: [peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)

## **2.4 Caractérisation des pseudo-polyrotaxanes et polyrotaxanes synthétisés**

Cette dernière partie, consacrée à la caractérisation des structures supramoléculaires synthétisées, a pour but de compléter les résultats exposés dans la publication précédente. Elle lève notamment les quelques interrogations laissées en suspens dans cet article et nous a permis de valider le concept de nucléation lors des plateaux à haute température. Elle regroupe également les résultats postérieurs à la rédaction de cet article et permet de mieux appréhender la structure des complexes d'inclusion formés.

### **2.4.1 Techniques spécifiques de caractérisation des pseudo-polyrotaxanes**

La caractérisation des pseudo-polyrotaxanes et des polyrotaxanes a été conduite selon deux idées directrices. Le premier objectif a été de s'assurer de la bonne complexation des cyclodextrines le long de la chaîne polymère dans le but de pouvoir obtenir une description précise de la complexation. Cet ensemble de caractérisations, comprenant notamment la RMN, la spectrophotométrie UV-visible ou la diffusion de rayons X, nous a permis de valider le réel établissement de la structure supramoléculaire et de déterminer le nombre moyen de cyclodextrines incluses par chaîne comme le souligne l'article précédent. Une autre série de caractérisations a été menée avec pour objectif l'établissement des relations structures / propriétés. Il nous est ainsi apparu très intéressant d'étudier la conformation des polyrotaxanes en fonction du nombre de cyclodextrines incluses sur la chaîne mais également le processus de complexation et sa cinétique. Pour cette étude, le couplage de la diffusion de neutrons aux petits angles avec la rhéologie nous a permis de mieux appréhender ces différents phénomènes.

Deux de ces méthodes, la rhéologie et la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) seront explicitées dans cette partie. On trouvera dans la littérature une description complète des techniques de caractérisations plus communes telles que la RMN-<sup>1</sup>H [20], la spectrophotométrie UV-visible [20] ou la calorimétrie enthalpique différentielle.

### 2.4.1.1 La diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) est une technique qui permet de remonter à la structure macromoléculaire d'espèces dont la taille est typiquement comprise entre 10 et 1000 Å. Elle est largement utilisée pour déterminer la forme et l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène. Le principe des expériences réalisées en DNPA consiste à envoyer un faisceau de neutrons de faible divergence angulaire et de longueur d'onde  $\lambda$  sur un échantillon et à mesurer la variation d'intensité diffusée  $I(\theta)$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ . Le paramètre physique du processus est le vecteur de diffusion  $q$  dont le module s'exprime sous la forme :

$$q = \left( \frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

Ce paramètre est considéré comme le paramètre consistant car il permet le regroupement des données acquises pour des valeurs de  $\theta$  et de  $\lambda$  différentes. Il s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ , sa dimension étant l'inverse d'une longueur.

Le travail de l'expérimentateur consiste alors à déduire de la courbe  $I(q)$  la forme et l'organisation des particules. Afin d'obtenir des résultats probants, deux conditions doivent être remplies. Premièrement le domaine de valeurs du vecteur  $q$  doit être du même ordre de grandeur que celui de distance à mesurer. Compte tenu des longueurs d'ondes caractéristiques des neutrons, comprises entre 0.1 et 2 nm, les valeurs du vecteur de diffusion  $q$  intéressantes sont obtenues pour des faibles valeurs de l'angle  $\theta$ , typiquement inférieur à 5°. C'est à cause de cette considération que cette technique est appelée diffusion aux petits angles.

La deuxième condition à remplir impérativement en DNPA est liée au fait que l'intensité diffusée par l'échantillon ne doit pas être négligeable. Il faut donc s'assurer que les particules étudiées possèdent un bon contraste par rapport au milieu dans lesquelles elles sont dispersées. L'obtention d'un bon contraste en DNPA est facilitée par la différence importante entre les longueurs de diffusion cohérentes des atomes d'hydrogène et de deutérium ( $-0,374 \cdot 10^{-12}$  cm pour l'atome H et  $0,667 \cdot 10^{-12}$  cm pour l'atome D) qui est à la base du principe de substitution isotopique et de l'emploi de solvants deutérés, techniques expérimentales très couramment utilisées en DNPA.

Une brève explication de la théorie est donnée ici pour le cas des solutions diluées de polymère. On se rapportera à des ouvrages de référence pour plus de détails sur la DNPA

[21, 22]. Dans le cas d'une dispersion de particules identiques à faible concentration (régime dilué), l'intensité diffusée  $I(q)$ , corrigée des contributions dues au solvant et aux divers bruits de fond (diffusion incohérente, bruits de fond électronique et ambiant), est alors proportionnelle à un facteur de forme  $P(q)$  défini pour une particule individuelle. Cette relation de proportionnalité entre l'intensité diffusée et le facteur de forme s'écrit selon différents paramètres propres au système étudié sous la forme :

$$I(q) = K^2 c_e N_e P(q) = \frac{K^2 c_e}{m_e} M P(q) \quad (3)$$

$K$  : longueur de contraste (cm)

$c_e$  : concentration en nombre de diffuseurs élémentaires ( $\text{cm}^{-3}$ )

$N_e$  : nombre de diffuseurs élémentaires par particule

$M$  : masse moléculaire de la particule ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

$m_e$  : masse moléculaire d'un diffuseur élémentaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

Le facteur de contraste  $K$  peut s'exprimer à partir des densités de longueurs de diffusions du soluté  $\rho$  et du solvant  $\rho_0$ .

$$K = \frac{v}{N_a} (\rho - \rho_0) = a - a_0 \frac{v}{v_0} \quad (4)$$

$\rho$  : densité de longueur de diffusion cohérente ( $\text{cm}^{-2}$ )

$N_a$  : nombre d'Avogadro en ( $\text{mol}^{-1}$ )

$v$  : volume molaire en ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )

$a$  : longueur de diffusion cohérente en (cm)

On obtient ces densités par le calcul grâce aux longueurs de diffusion cohérentes, largement tabulées [23], en tenant compte de la composition atomique de chaque constituant du système.

L'intérêt de la formulation de l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction d'un facteur de forme est le découplage de l'analyse. Il est en effet possible de remonter à la masse moléculaire  $M$  de la particule en normalisant le facteur de forme  $P(q)$  tel que  $P(0)=1$  et en extrapolant l'intensité diffusée pour  $q=0$ . Le facteur de forme  $P(q)$  contient quant à lui l'information sur la forme et la taille de la particule.

Les facteurs de forme  $P(q)$  sont calculés dans le cas d'un milieu isotrope à partir de l'expression générale suivante :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j}^{N,N} \left\langle \frac{\sin(q l_{ij})}{q l_{ij}} \right\rangle \quad (5)$$

$l_{ij}$  : module du vecteur  $l_i - l_j$

$l_i$  : vecteur position du diffuseur élémentaire  $i$  par rapport au centre de masse de la particule

Le rayon de giration  $R_g$  de la particule est alors défini par :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i \langle l_i^2 \rangle \quad (6)$$

Aux petites valeurs de  $q$ , on retrouve le domaine de Guinier qui permet le développement de  $P(q)$  sous la forme :

$$P(q) = 1 - q^2 \frac{R_g^2}{3} ; \quad q R_g \ll 1 \quad (7)$$

Aux plus grandes valeurs de  $q$  ( $1/l_{DE} \geq q \geq 4/R_g$  où  $l_{DE}$  est la taille du diffuseur élémentaire), cette approximation n'est plus valable et on se retrouve dans le domaine intermédiaire. Ce domaine est caractérisé par une variation de l'intensité diffusée telle que  $I(q) \propto q^{-\alpha}$ . L'exposant  $\alpha$  est la dimension fractale de la particule et permet d'identifier la forme de la molécule. Ainsi les mesures de DNPA se révèlent particulièrement intéressantes dans le domaine intermédiaire puisqu'elles permettent d'accéder directement à la forme de la particule ce qui n'est pas possible dans le domaine de Guinier où on obtient juste une information sur la taille de la particule ( $R_G$ ).

L'approximation de Zimm permet d'ajuster les facteurs de forme  $P(q)$  d'objets linéaires (polymères, bâtonnets) dans un domaine plus large ( $q R_G \leq 2$ ) que le strict domaine de Guinier ( $q R_G \ll 1$ ). Dans ce cas le facteur de forme  $P(q)$  s'exprime sous la forme :

$$(P(q))^{-1} = 1 + q^2 \frac{R_G^2}{3} \quad (8)$$

Cette approximation n'est plus valable pour des particules massives (cylindres trapus, sphères) pour lesquelles il faut avoir recours au traitement de Guinier. Dans le cas de telles particules, on utilisera plutôt la représentation  $\text{Log}(P(q)) = f(q^2)$  qui permet également de mesurer  $R_G$  dans un domaine de  $q$  plus large  $qR_G \leq 2$ .

Dans la pratique l'obtention des caractéristiques de la particule s'obtient par ajustement de l'intensité diffusée  $I(q)$  avec des modèles de facteurs de forme dont on rappelle ci-dessous les plus courants dans les domaines des macromolécules [23, 24] :

La chaîne gaussienne est la conformation de base pour un polymère « idéal ». Elle est décrite comme une marche au hasard de  $N$  pas de longueur  $l$  et son facteur de forme est la fonction de Debye :

$$P(q) = \frac{2}{X^2} (e^{-X} - 1 + X) ; \quad X = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{Nl^2}{6} \quad (9)$$

En DNPA, une chaîne gaussienne est caractérisée par une variation de  $I(q)$  dans le domaine intermédiaire en  $q^{-2}$  et une dépendance du rayon de giration en  $N^{1/2}$ .

La chaîne polymère à volume exclue ne possède pas de facteur de forme théorique connu mais son rayon de giration est proportionnel à  $N^{0.588}$  et  $I(q)$  montre une dépendance en  $q^{-1.70}$  dans le domaine intermédiaire.

Le bâtonnet de longueur  $L$  de diamètre négligeable possède un facteur de forme  $P(q)$  s'exprimant sous la forme :

$$P(q) = \frac{1}{X} \int_0^{X/2} \frac{\sin(u)}{u} du - \frac{\sin^2(X)}{X^2} ; \quad X = \frac{qL}{2} \text{ et } R_G = \frac{L^2}{12} \quad (10)$$

La chaîne à longueur de persistance correspond à un modèle plus réaliste de chaîne polymère. Elle se comporte comme une chaîne gaussienne qui évolue de façon continue vers un bâtonnet lorsque les distances deviennent inférieures à la longueur de persistance  $l_p$



de la chaîne. Les deux paramètres constants pour ce type de chaîne sont la longueur de la chaîne étirée  $L$  et la longueur de persistance  $l_p$ . Le facteur de forme  $P(q)$  se divise en trois parties suivant les domaines de  $q$  étudiés et est valable pour  $L \geq 10 l_p$ .

$$P_1(q) = \frac{\pi}{qL} + \frac{2}{3q^2 l_p L} \quad ; \quad ql_p \geq 4$$

$$q^2 l_p L P_2(q) = 6 + 0.5470(ql_p)^2 - 0.01569(ql_p)^3 - 0.002816(ql_p)^4 \quad ; \quad 2 \leq ql_p \leq 4$$

$$P_3(q) = \frac{2}{X^2} (e^{-X} - 1 + X) + \frac{2}{15u} \left( 4 + \frac{7}{X} - \left( 11 + \frac{7}{X} \right) e^{-X} \right) \quad ; \quad X = q^2 l_p \frac{L}{3} \quad ; \quad u = \frac{L}{l_p} \quad ; \quad ql_p \leq 2$$

Le rayon de giration d'une telle chaîne est défini par :

$$R_G^2 = b^2 \left( \frac{u}{3} - 1 + \frac{2}{u} - \frac{2}{u^2} (1 - e^{-u}) \right) \quad (12)$$

Quand  $u$  tend vers l'infini ( $L \gg l_p$ ), on retrouve le rayon de giration  $R_g^2 \underset{u \rightarrow \infty}{=} \frac{Ll_p}{3}$  d'une chaîne gaussienne de pas  $l = 2l_p$ .

La DNPA permet donc d'obtenir suivant les domaines de  $q$  étudiés (Le paramètre  $q$  joue le rôle du « grossissement » d'un microscope) la forme, la taille ou la masse moléculaire d'une particule ce qui en fait un outil très puissant pour la caractérisation des macromolécules. En pratique, l'analyse des données DNPA est compliquée par les effets de polymolécularité très présents dans le domaine des polymères qui rendent plus difficile l'ajustement des données de DNPA avec les modèles théoriques de facteurs de forme établis pour une population de particules monodisperses.

#### 2.4.1.2 La rhéologie

Etymologiquement, la rhéologie est la science des écoulements, des déformations, et plus généralement de la viscosité des matériaux sous l'action de contraintes. Plus précisément, elle est une branche de la physique qui étudie les écoulements de fluides ou la déformation d'un corps sous l'effet d'une contrainte en tenant compte de sa vitesse d'application ou plus généralement de sa variation au cours du temps. La rhéologie permet

ainsi de visualiser les modifications structurales subies par un matériau qui résultent de l'application d'une contrainte donnée. Le terme « rhéologie » a été créé en 1929 par E. C. Bingham et son émergence est liée à l'épanouissement des polymères et bien sûr à la construction des premiers rhéomètres.

La théorie de la rhéologie se base sur l'étude viscoélastique des matériaux et l'établissement des relations entre la contrainte et la déformation ou le taux de déformation avec pour bornes deux matériaux idéaux modèles : le solide de Hooke (solide élastique linéaire) et le liquide newtonien.

Dans le cas du solide de Hooke, la contrainte et la déformation sont directement proportionnelles et cette relation de proportionnalité fait apparaître un paramètre caractéristique du matériau : le module.

$$\begin{aligned}\sigma &= E.\varepsilon \text{ en traction} \\ \tau &= G.\gamma \text{ en cisaillement}\end{aligned}\tag{13}$$

$\sigma$  : contrainte en traction (Pa)

$\varepsilon$  : déformation en traction

E : module d'Young (Pa)

$\tau$  : contrainte de cisaillement (Pa)

$\gamma$  : déformation en cisaillement

G : module de cisaillement (Pa)

Dans le cas du liquide newtonien, on retrouve le même type de relation entre la contrainte mais cette fois ci avec le taux de déformation. Cette relation fait alors apparaître un nouveau paramètre caractéristique du matériau : la viscosité

$$\begin{aligned}\sigma_E &= \eta_E \dot{\varepsilon} \text{ en élongation} \\ \tau &= \eta \dot{\gamma} \text{ en cisaillement}\end{aligned}\tag{14}$$

$\sigma_E$  : contrainte en élongation (Pa)

$\dot{\varepsilon}$  : taux de déformation élongationnelle

$\eta_E$  : viscosité élongationnelle (Pa.s)

$\tau$  : contrainte de cisaillement (Pa)

$\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement

$\eta$  : viscosité en cisaillement (Pa.s)

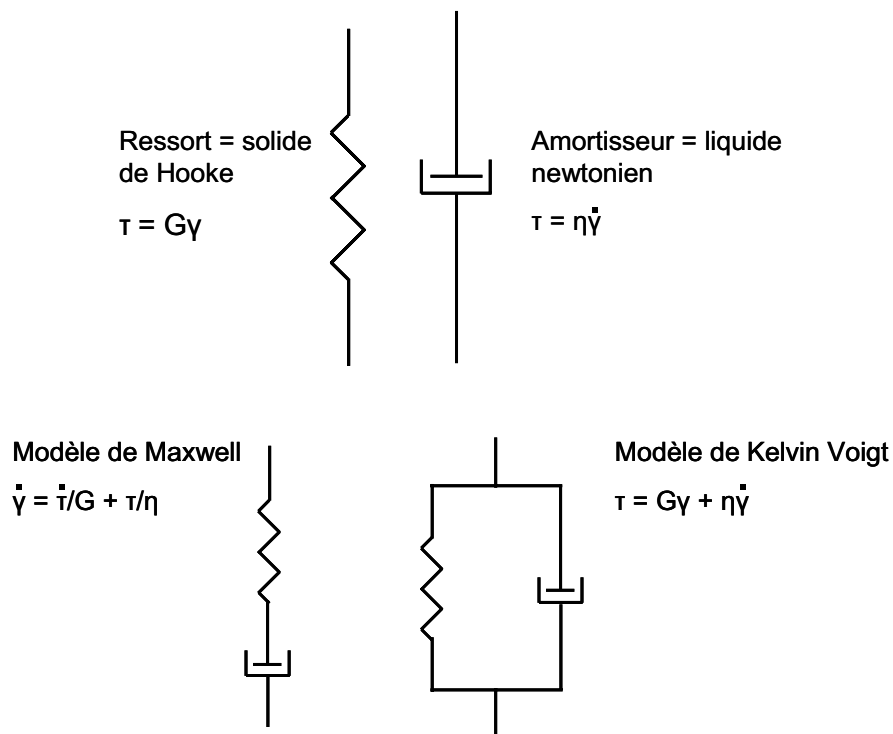
Le comportement d'un polymère se situe entre ces deux comportements limites et montre surtout une dépendance temporelle. On définit alors différentes fonctions dépendant du type de sollicitation imposée au matériau dont les deux principales sont la relaxation de contrainte en étirement  $E(t)$  et en cisaillement  $G(t)$ .

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \quad G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} \quad (15)$$

$E(t)$  : fonction module de relaxation en traction ou compression

$G(t)$  : fonction module de relaxation en cisaillement

A partir de ces considérations, le comportement de polymères, matériaux viscoélastiques par excellence, est souvent modélisé par deux modèles limites : le modèle de Maxwell pour les liquides viscoélastiques et le modèle de Kelvin Voigt pour les solides viscoélastiques dont on donne une représentation schématique en Figure 2.12.



**Figure 2.12** : représentation schématique des modèles de Maxwell et de Kelvin Voigt.

Dans le cas d'essais dynamiques, on impose une sollicitation oscillatoire, le plus souvent sous la forme d'une sinusoïde. La réponse en contrainte sur un échantillon viscoélastique

sera alors une sinusoïde de même pulsation mais en déphasage d'un angle  $\delta$  compris entre 0 et  $\pi/2$ , comme le montre la Figure 2.13.

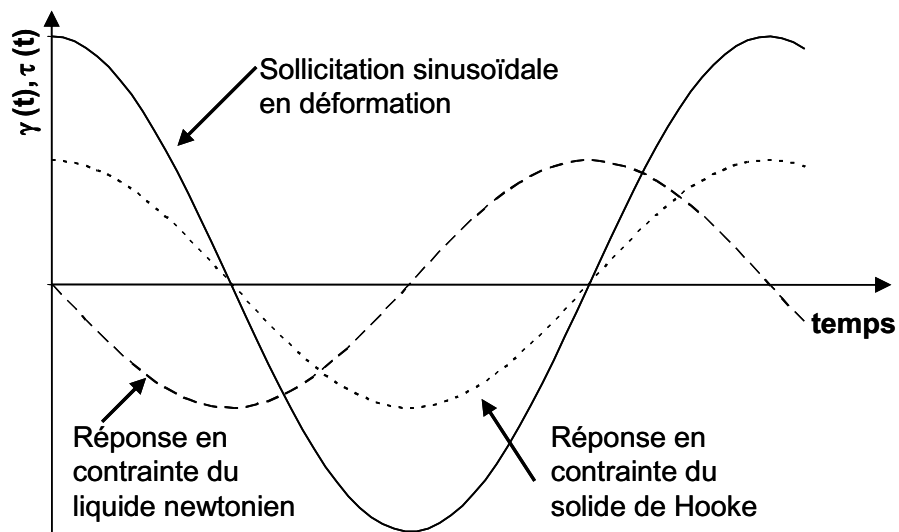


Figure 2.13 : représentation des cas limites de comportement viscoélastique.

On définit alors un module dynamique complexe qui dans le cas d'un essai en cisaillement oscillatoire est appelé  $G^*$ . Il est utilisable dans la limite de la viscoélasticité linéaire (petites déformations).

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \gamma_0 \cos(\omega t) & \gamma^* &= \gamma_0 e^{i\omega t} \\ \tau(t) &= \tau_0 \cos(\omega t + \delta) & \tau^* &= \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \end{aligned} \quad (16)$$

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) = G' + iG''$$

$\gamma(t)$  : déformation sinusoïdale

$\gamma_0$  : amplitude de la déformation

$\gamma^*$  : déformation complexe

$\tau(t)$  : contrainte

$\tau_0$  : amplitude de la contrainte

$\tau^*$  : contrainte complexe

$\omega$  : pulsation de la sollicitation

$\delta$  : angle de pertes ; déphasage entre la sollicitation en déformation et la réponse en contrainte

$G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  : module complexe, module élastique, module visqueux ou de pertes

Les viscosités dynamiques sont quant à elles définies par :

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad ; \quad \eta' = \frac{G''}{\omega} \quad ; \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (17)$$

$\eta^*$  : viscosité complexe.

$\eta'$  : partie réelle de la viscosité complexe.

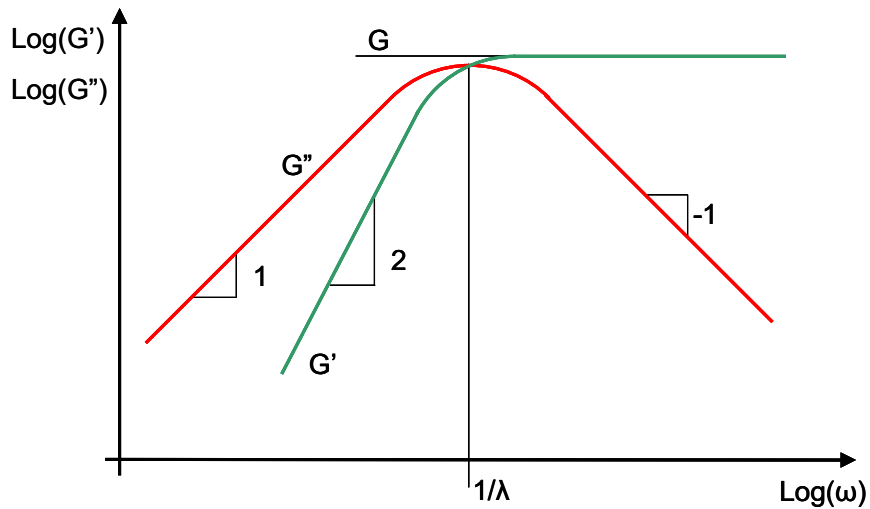
$\eta''$  : partie imaginaire de la viscosité complexe.

Le module complexe  $G^*$  se décompose en deux parties reflétant le caractère élastique du matériau pour  $G'$  et le caractère visqueux pour  $G''$ . Ces essais oscillatoires se révèlent être très intéressants pour la caractérisation mécanique des polymères fondus ou d'élastomères car ils permettent d'accéder rapidement en un nombre d'essais limités aux propriétés viscoélastiques du matériau sur une large gamme de sollicitations. Ils permettent aussi dans certains cas de remonter à la structure même du système étudié *via* des modèles de comportement.

Dans le cas du modèle de Maxwell, les modules élastiques et visqueux sont donnés par les expressions suivantes :

$$G' = \frac{\eta\lambda\omega^2}{1 + \lambda^2\omega^2} \quad G'' = \frac{\eta\omega}{1 + \lambda^2\omega^2} \quad ; \quad \lambda = \frac{\eta}{G} \quad (18)$$

On donne ci-dessous une représentation du comportement d'un liquide viscoélastique décrit par le modèle de Maxwell lors d'un essai dynamique :



**Figure 2.14 :** Représentation de  $G'$  et de  $G''$  pour un fluide viscoélastique dont le comportement est décrit par le modèle de Maxwell.

On constate sur la Figure 2.14 que  $G''$  est supérieur à  $G'$  pour des faibles pulsations alors que  $G'$  atteint à plus hautes pulsations un plateau appelé plateau caoutchoutique et que  $G''$  décroît après avoir atteint un maximum pour  $\omega = \frac{1}{\lambda} = \frac{G}{\eta}$ . Ces tendances se révèlent être celles observées expérimentalement lors d'essais sur des liquides viscoélastiques « simples ». Il est également intéressant de noter les pentes caractéristiques relevées pour  $G'$  (pente de 2) et  $G''$  (pente de 1) à faibles fréquences qui décrivent le comportement d'un liquide viscoélastique dans sa zone d'écoulement.

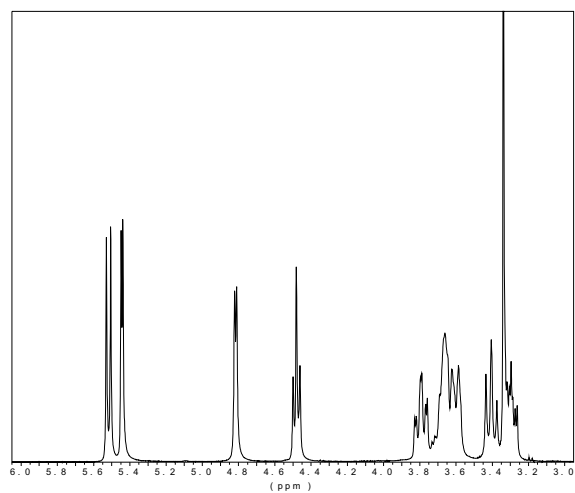
Les essais rhéologiques nous permettront donc d'établir les relations structure / propriétés mécaniques d'un matériau (liquide ou solide viscoélastique), mais aussi, par exemple, de suivre une cinétique de complexation ou de gélification en utilisant la variation de viscosité engendrée par le processus chimique au niveau moléculaire. Cette technique permet d'obtenir des informations au niveau moléculaire à partir d'une mesure macroscopique ce qui en fait un outil très utile dans l'analyse du comportement mécanique des matériaux.

## 2.4.2 Caractérisation et suivi de la cinétique de complexation des pseudo-polyrotaxanes

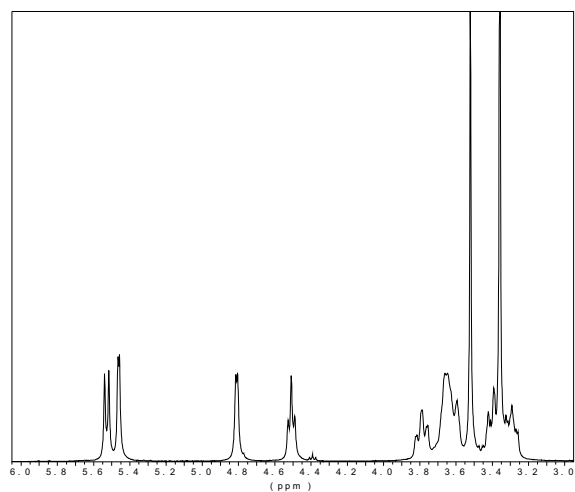
### 2.4.2.1 Caractérisation structurale des pseudo-polyrotaxanes

L'étude structurale des pseudo-polyrotaxanes se révèle être indispensable pour la compréhension du mécanisme de complexation. Cette partie regroupe les caractérisations des pseudo-polyrotaxanes permettant de conclure à la bonne formation de la structure supramoléculaire. A la vue de la complexité de ces structures, il nous a fallu multiplier. En effet un seul type de caractérisation (RMN-<sup>1</sup>H, diffraction des RX, DSC ou encore DNPA) ne permet pas d'établir avec certitude la structure de nos produits. Chacune de ces caractérisations a apporté plusieurs éléments soutenant la thèse de l'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long de la chaîne polymère. L'ensemble des méthodes de caractérisation apporte ainsi un faisceau de preuves nous permettant de conclure sur la bonne formation des structures supramoléculaires.

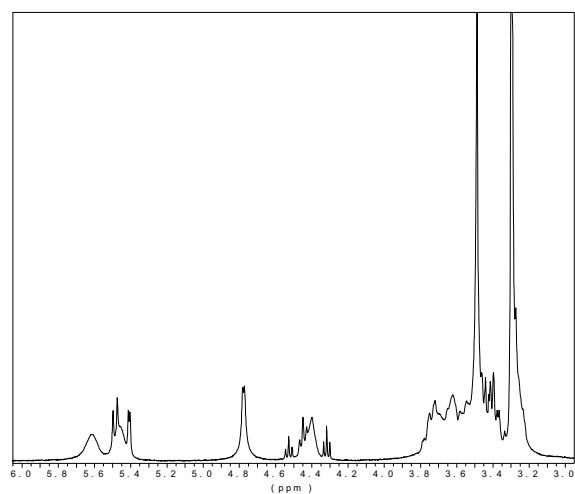
Comme nous l'avons vu précédemment, les pseudo-polyrotaxanes sont le résultat de l'assemblage supramoléculaire entre une chaîne « squelette » de BA-PEG et des macrocycles d' $\alpha$ -cyclodextrines. La Figure 2.15 présente ainsi les spectres RMN-<sup>1</sup>H dans le DMSO-d<sub>6</sub> de l' $\alpha$ -CD pure, d'un pseudo-polyrotaxane et du polyrotaxane correspondant dont le degré de complexation  $N$  a été déterminé à  $N = 65 \pm 6$ .



a)



b)



c)

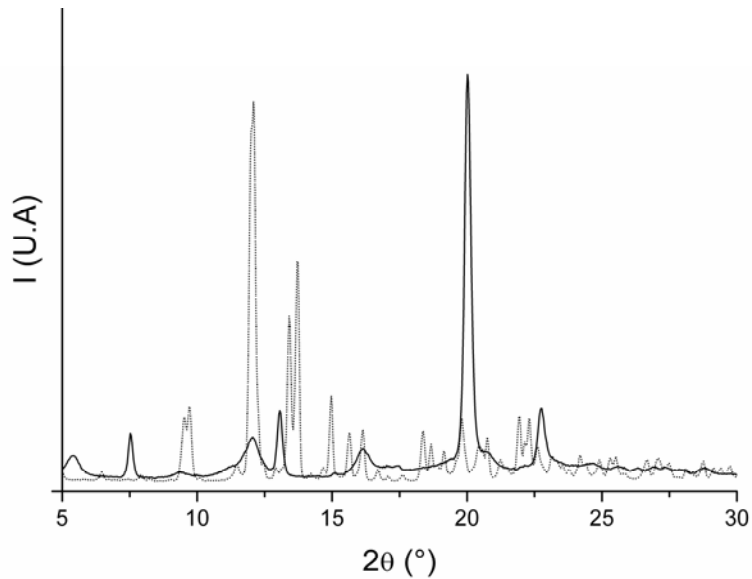
**Figure 2.15** : spectre RMN-<sup>1</sup>H dans le DMSO-d<sub>6</sub> de l'α-CD (a), d'un pseudo-polyrotaxane (b) et de son polyrotaxane correspondant ( $N=65 \pm 6$ ) (c).



On retrouve bien sur les spectres correspondant au pseudo-polyrotaxane et au polyrotaxane les pics caractéristiques du polymère et de l' $\alpha$ -CD. Cependant on constate un net élargissement des pics sur le spectre du polyrotaxane, notamment dans la région 3,3-3.8 ppm. Cet élargissement des pics est caractéristique des spectres RMN- $^1\text{H}$  des structures supramoléculaires. Il rend néanmoins plus difficile l'interprétation des intégrations conduisant à la détermination du degré de complexation puisque les pics caractéristiques du polymère et de la cyclodextrine se recouvrent fortement.

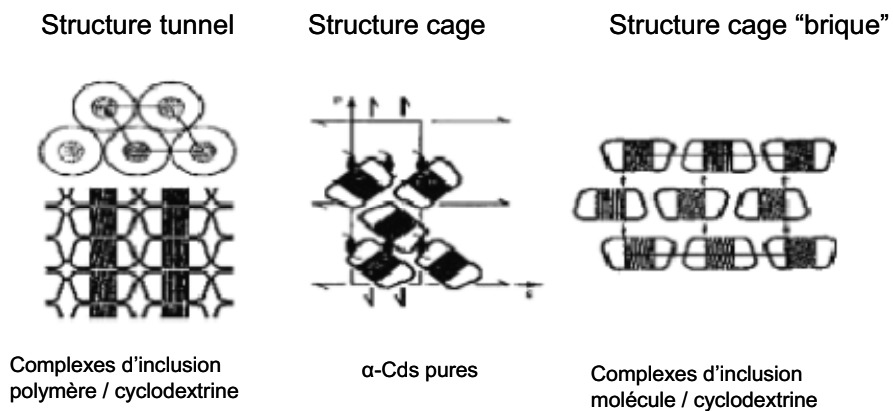
Cependant ce recouvrement est aussi une preuve indirecte du bon établissement de la structure supramoléculaire. On constate ainsi que ce phénomène est nettement moins marqué sur le spectre du pseudo-polyrotaxane. La dissolution du produit dans le DMSO- $\text{d}_6$  conduit ainsi à une forte décomplexation des  $\alpha$ -CDs de la chaîne polymère. Ainsi le spectre RMN- $^1\text{H}$  dans le DMSO- $\text{d}_6$  d'un pseudo-polyrotaxane ressemble très fortement à la superposition de celui de ces deux éléments constitutifs. Le passage d'un pseudo-polyrotaxane en chromatographie d'exclusion stérique a conduit à la même conclusion. Les pics d'éluion visibles sur le chromatogramme obtenu correspondent seulement à ceux du BA-PEG seul et de l' $\alpha$ -CD.

Une preuve directe de la bonne inclusion des cyclodextrines le long de la chaîne « squelette » peut être obtenue plus simplement par l'étude en diffraction de rayons X du complexe d'inclusion. On donne ci-dessous le spectre obtenu en diffusion de rayons X obtenu pour le même pseudo-polyrotaxane contenant approximativement  $65 \pm 6$   $\alpha$ -CDs par chaîne. Cette valeur a été déterminée par RMN- $^1\text{H}$  après bouchonnage du pseudo-polyrotaxane. Afin d'évaluer les changements dus à l'établissement de cette structure supramoléculaire, le spectre RX correspondant à l' $\alpha$ -CD a été superposé sur la Figure 2.16



**Figure 2.16** : spectres RX de l' $\alpha$ -cyclodextrine (---) et d'un pseudo-polyrotaxane (—).

L' $\alpha$ -CD présente une structure de type cage [25] dont le pic à  $2\theta = 12^\circ$  est la caractéristique puisque il représente une distance inter réticulaire de  $d=7.4 \text{ \AA}$  qui correspond à la hauteur d'un cyclodextrine. Cette structure de type cage est détruite lors de la formation du pseudo-polyrotaxane à cause de l'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long de la chaîne polymère. Ce processus est à la base d'une nouvelle organisation cristalline des  $\alpha$ -CDs sous la forme d'un tunnel dont les pics à  $2\theta = 5.3^\circ$  et  $2\theta = 20^\circ$  sont les caractéristiques en diffraction de RX. Le pic à  $5.3^\circ$  est notamment équivalent à une distance inter-réticulaire de  $d=16.4 \text{ \AA}$  qui correspond à peu de chose près à la longueur du motif formé par deux cyclodextrines alignées dans la structure tunnel. Une représentation schématique de ces structures est donnée en Figure 2.17.



**Figure 2.17** : structures cristallines de l' $\alpha$ -cyclodextrine et des complexes d'inclusion à base de cyclodextrines d'après la référence [25].

Par ailleurs on constate que, sur le spectre RX du pseudo-polyrotaxane, le pic correspondant à la structure de type cage des  $\alpha$ -CDs a pratiquement disparu. Ainsi il apparaît que le processus d'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long de la chaîne « squelette » se produit avec un haut rendement et que les différentes purifications effectuées sur le pseudo-polyrotaxane permettent d'éliminer en grande partie les cyclodextrines libres.

#### 2.4.2.2 Etude de la formation des pseudo-polyrotaxanes par DNPA et suivi rhéologique

##### Suivi rhéologique de la complexation :

Afin d'étudier le mécanisme de complexation et sa cinétique, nous avons couplé la DNPA avec des essais rhéologiques. En effet, la rhéologie permet de caractériser la cinétique de complexation conduisant à la formation d'un gel physique de pseudo-polyrotaxanes tandis que la DNPA nous permet de suivre l'évolution de la conformation d'un pseudo-polyrotaxane au fur et à mesure que celui-ci est complexé par des cyclodextrines.

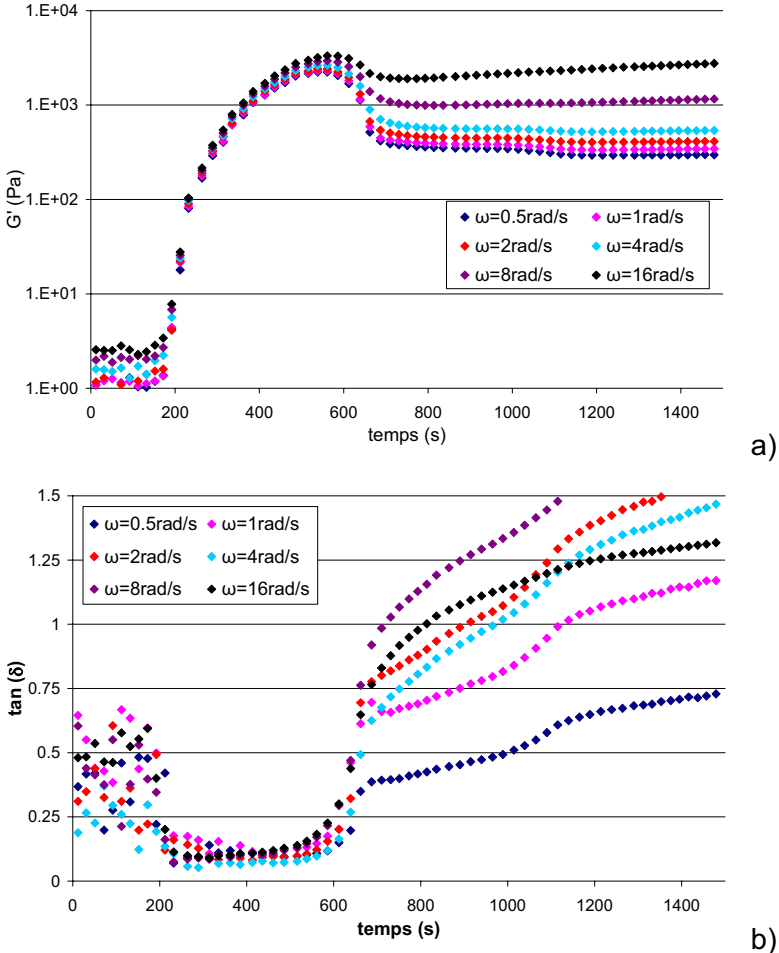
Les essais rhéologiques ont été menés dans une configuration de Couette afin de faciliter les manipulations sur des fluides très faiblement visqueux au début du processus de complexation. Comme lors des synthèses des pseudo-polyrotaxanes, les  $\alpha$ -CDs et le BA-PEG sont dissous séparément dans l'eau distillée à 70°C dans les conditions décrites dans la Table 2.3.

	$C_{\text{BA-PEG}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$C_{\alpha\text{-CD}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{PEG}}$ (v/v)	$\Phi_{\alpha\text{-CD}}$ (v/v)	$\Phi_{\text{tot}}$ (v/v)	$R_0 =$ $n_{\alpha\text{-CD}}/n_{\text{BA-PEG}}$	T (°C)	Temps de gélification (s)
PPR 20	$4.23 \cdot 10^{-6}$	$8.47 \cdot 10^{-5}$	0.085	0.08	0.165	20	5	3100
PPR 50	$2.27 \cdot 10^{-6}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$	0.045	0.11	0.155	50	5	1250
PPR 80	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0.03	0.12	0.15	80	5	610

**Table 2.3** : caractéristiques des pseudo-polyrotaxanes formés lors des essais rhéologiques

La cellule de Couette est préalablement thermostatée à 5°C, température utilisée lors des synthèses pour induire une inclusion massive des cyclodextrines le long des chaînes « squelette ». La solution de BA-PEG est alors ajoutée à la solution d'  $\alpha$ -CDs et le mélange est introduit dans la cellule de Couette le plus rapidement possible. Une fine couche d'huile

de paraffine est déposée au dessus du mélange afin d'empêcher toute évaporation pendant la manipulation. L'essai rhéologique employé pour suivre le processus d'inclusion est un essai *multiwave*. Ce type d'essai permet d'imposer pour sollicitation une somme de sinusoides constituée d'une fondamentale et de ces différents harmoniques et se révèlent être particulièrement adapté au suivi de cinétiques. En effet on obtient alors une série de balayages en fréquences correspondant chacun à un temps  $t$  donné. Le but de l'essai est ainsi double puisqu'il permet le suivi de la cinétique d'inclusion mais aussi la description complète des propriétés viscoélastiques du matériau pour chaque temps  $t$ . Cette technique montre toute son utilité dans la détermination du point de gel, que l'on utilisera comme point caractéristique afin de suivre l'évolution de la cinétique en fonction des conditions opératoires de départ. On donne ci-dessous l'évolution du module élastique  $G'$  et de la  $\tan(\delta)$  en fonction du temps pour le pseudo-polyrotaxane PPR 80 préparé avec un ratio initial entre l' $\alpha$ -CD et le BA-PEG de 80.

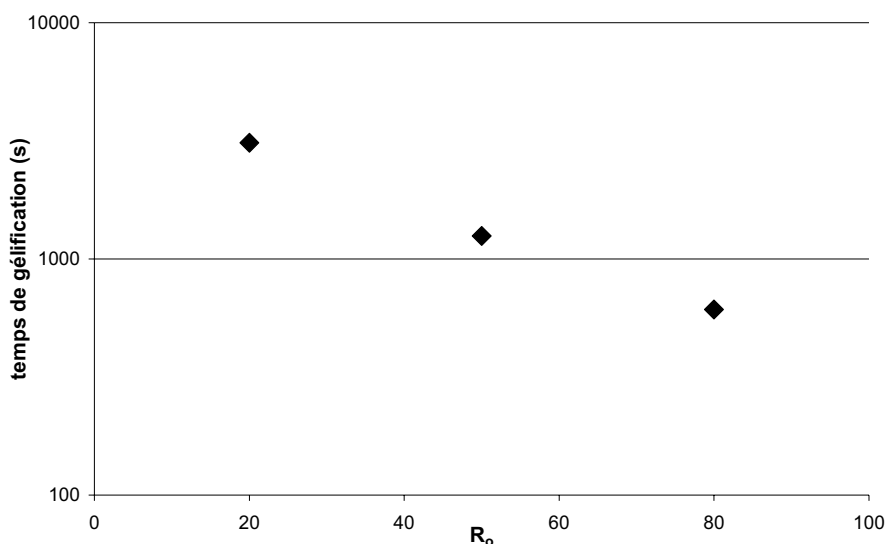


**Figure 2.18** : évolution des modules élastiques (a) et de la tangente de l'angle de pertes (b) en fonction du temps.

Au départ le niveau des modules  $G'$  et  $G''$  correspondant à chaque fréquence sont bas, montrant ainsi le très faible niveau de viscosité de la solution. Après une phase d'induction du mécanisme jusqu'à  $t \approx 200s$ , les niveaux de  $G'$  augmentent considérablement de plus de deux décades. On ne remarque que très peu de variations sur la courbe de  $\tan(\delta)$  pendant cette phase.

Une détermination rapide et simple du point de gel peut être obtenue en utilisant le point d'intersection des courbes de  $\tan(\delta)$  pour chaque fréquence testée. Cette méthode s'appuie sur des arguments théoriques (critère de Winter et Chambon) et se base sur l'indépendance de  $\tan(\delta)$  vis-à-vis de la fréquence au point de gel, pour des gels chimiques [26, 27]. Ce point de gel ne correspond pas obligatoirement avec celui déterminé par le croisement entre les courbes de  $G'$  et de  $G''$  qui n'est autre qu'un cas particulier du critère de Winter et Chambon [28, 29]. Néanmoins, cette méthode, théoriquement valable pour les gels chimiques, peut être étendue aux cas des gels physiques [30, 31]. Ce point de croisement, même si sa détermination exacte se montre difficile, apparaît lors de la brusque variation de  $\tan(\delta)$  au temps  $t \approx 610s$  dans le cas du PPR80. Ce temps marque aussi une faible décroissance des niveaux de  $G'$  qui peut s'expliquer par la relaxation du gel de pseudo-polyrotaxanes obtenu après la fin du processus d'inclusion (diminution très forte de la mobilité des chaînes limitant très fortement la cinétique d'inclusion). Après le point de gel on constate que les niveaux de  $G'$  deviennent constants ce qui attestent de l'arrivée à l'équilibre au niveau du processus de complexation.

Le suivi rhéologique de la formation des pseudo-polyrotaxanes a été réalisé avec trois différents rapports initiaux  $R_0$  entre le nombre de moles d' $\alpha$ -CD et de BA-PEG. Pour chaque essai, le point de gel a été déterminé à l'aide du point de croisement des courbes de  $\tan(\delta)$  et le temps correspondant à ce point de gel (voir Table 2.3) a été rapporté sur la Figure 2.19 en fonction du rapport initial  $R_0$ .



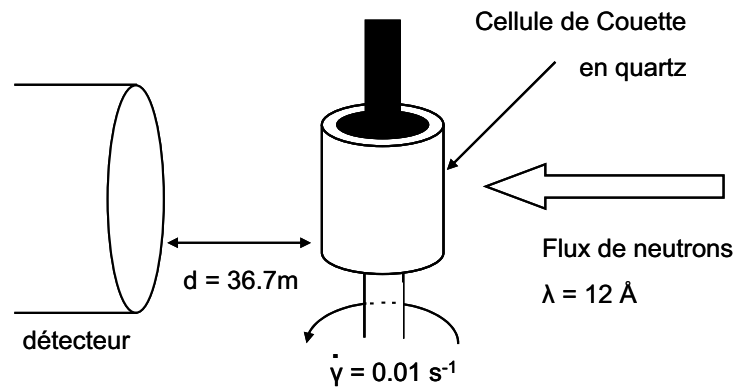
**Figure 2.19** : évolution du temps de gélation en fonction du rapport initial  $R_0$ .

On constate une augmentation du temps de gélation avec la diminution du rapport  $R_0$ . Ce résultat peut s'expliquer par la formation plus rapide du pseudo-polyrotaxane due au nombre plus élevé d'  $\alpha$ -CD dans le milieu et donc à une plus forte probabilité d'inclusion.

#### **Suivi par DNPA de la complexation :**

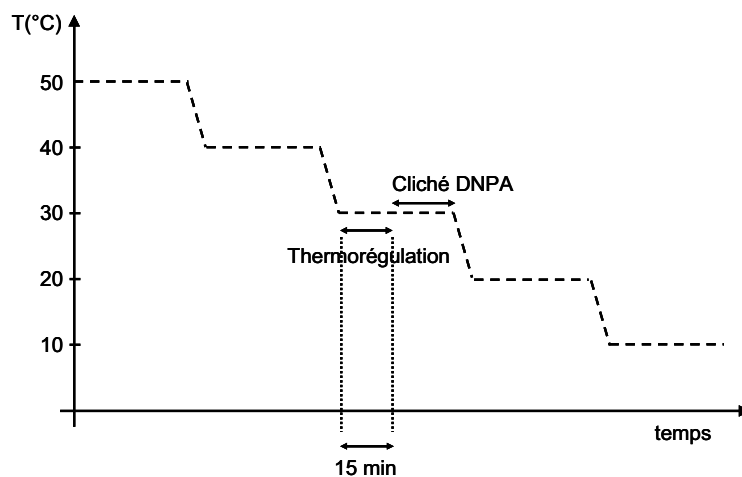
Le suivi de la complexation a été également réalisé par DNPA à l'institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. Pour ces expériences, nous avons utilisé le diffractomètre D11 sur lequel une cellule de Couette a été adaptée. L'intérêt de travailler sur D11 réside dans le fait que la configuration de cet appareil permet d'accéder à des très petites gammes de  $q$  grâce à un positionnement possible du détecteur de neutrons jusqu'à 36,7m et ainsi d'occulter les molécules de faible masse (dans notre cas les  $\alpha$ -CDs libres). Les expériences ont été menées sur des pseudo-polyrotaxanes formés à partir des mêmes rapports initiaux  $R_0$  que lors des essais rhéologiques mais en utilisant l'eau deutérée comme solvant dans le but d'établir un contraste entre les espèces hydrogénées et deutérées. Malheureusement le dispositif de Couette disponible à l'ILL ne permet pas d'effectuer des essais oscillatoires et la récupération des données viscoélastiques a été impossible. En revanche un taux de cisaillement constant de  $0.01 \text{ s}^{-1}$  a été imposé durant l'expérience afin de faciliter

l'homogénéisation du milieu. Une représentation schématique du dispositif expérimental est donnée en Figure 2.20.



**Figure 2.20** : représentation schématique du dispositif expérimental utilisée sur D11.

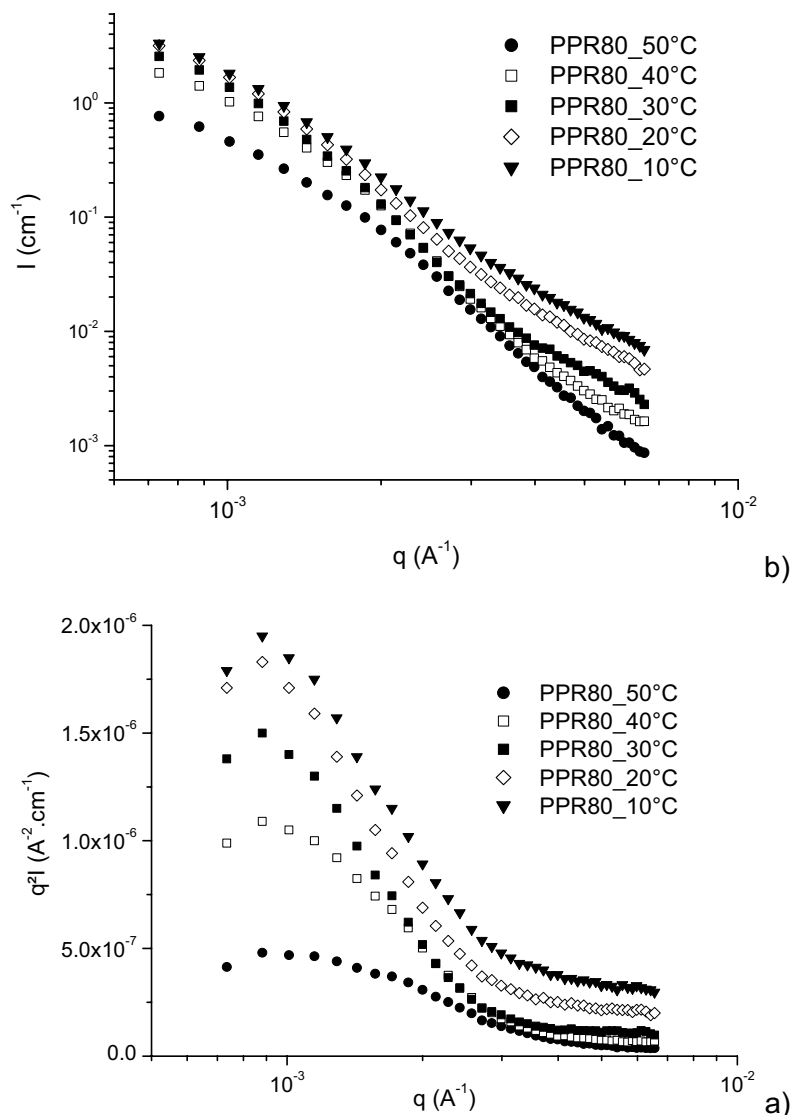
Lors de ces essais, différents clichés de DNPA ont été pris en fonction de la température imposée au système. Pour une même solution d' $\alpha$ -CD et de BA-PEG, la température a varié entre 50°C et 10°C par paliers de 10°C avec un temps de thermorégulation fixée à 15 minutes avant chaque mesure. La baisse de la température induira ainsi l'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long de la chaîne polymère. On visualisera ainsi l'influence de la complexation sur la conformation des pseudo-polyrotaxanes. On donne en Figure 2.21 une représentation schématique du protocole expérimentale utilisé :



**Figure 2.21** : représentation schématique du protocole de mesures lors de la formation des pseudo-polyrotaxanes sur D11.

A chaque palier un cliché de DNPA a été pris afin de visualiser l'avancement du processus d'inclusion en fonction de la température. Des mesures à plus basses températures (notamment à 5°C, température communément utilisée dans ce travail de thèse pour induire le processus d'inclusion), ont été envisagées mais ce sont confrontées à des contraintes expérimentales. En effet une thermorégulation de la cellule de Couette à des températures trop faibles entraîne une forte condensation d'eau sur les parois de la cellule qui fausse les mesures de DNPA.

On donne ci-dessous les résultats obtenus en DNPA pour le PPR80 :



**Figure 2.22** : résultats de l'étude DNPA sur le pseudo-polyrotaxane PPR80.

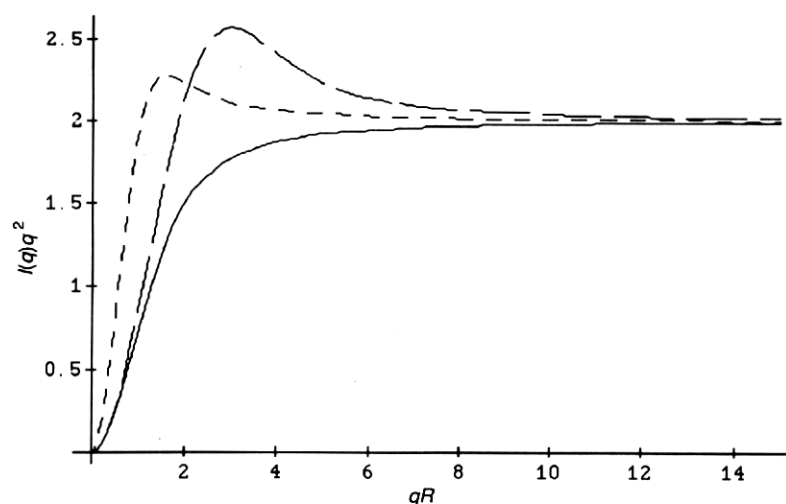
a)  $I(q) = f(q)$  pour le pseudo-polyrotaxane PPR80 à différentes températures.

b)  $I$  tracé de Kratky pour le pseudo-polyrotaxane PPR80 à différentes températures.



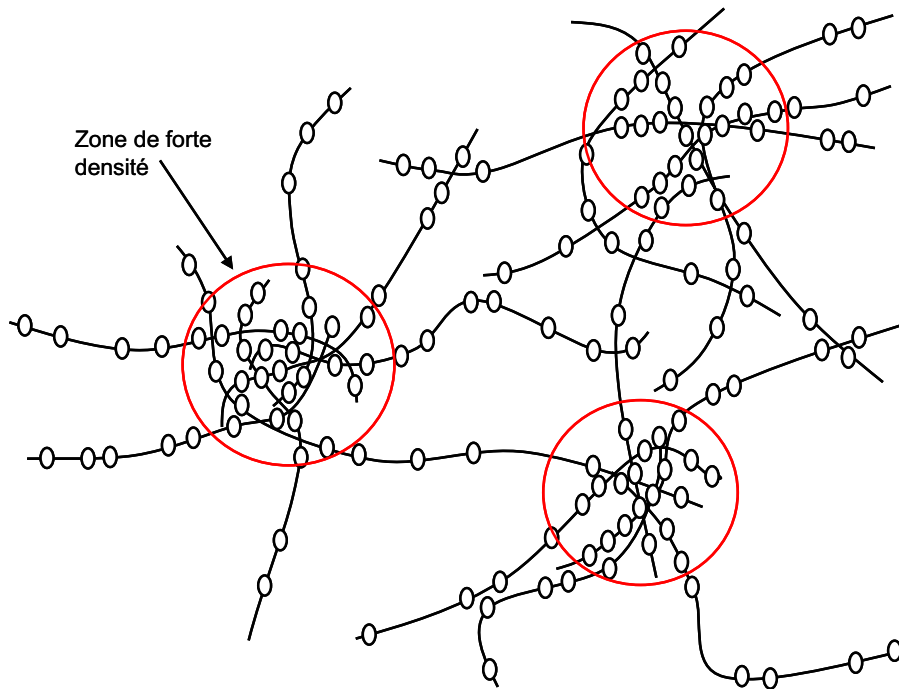
On constate une forte variation de l'intensité diffusée avec la diminution de la température, ce qui prouve que les espèces observées lors de ces expériences de DNPA (les chaînes « squelette ») voient leur masse moléculaire augmentée à la suite du processus d'inclusion des cyclodextrines sur la chaîne. Ce phénomène est nettement visible sur la Figure 2.22b dans le domaine de  $q$  compris entre  $5 \cdot 10^{-2}$  et  $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  où on constate une augmentation de l'intensité diffusée avec la baisse de la température. On peut penser que le plateau visible dans ce domaine correspond à une entité de pseudo-polyrotaxane qui voit sa masse moléculaire augmentée avec la diminution de la température. Ce phénomène est à corréler avec l'augmentation de la masse moléculaire de la structure supramoléculaire au fur et à mesure de l'inclusion des  $\alpha$ -CDs.

Par ailleurs on observe sur le tracé de Kratky un pic présent sur toutes courbes de DNPA quelque soit la température. A la vue de sa position vis-à-vis de la gamme de vecteur d'onde, il ne peut être alloué à une seule et unique molécule de pseudo-polyrotaxane mais plutôt à des amas de pseudo-polyrotaxanes formant une structure supramoléculaire complexe. L'augmentation de la hauteur de ce pic avec la baisse de la température est à corréler avec une augmentation de la densité de la structure supramoléculaire formée par un ensemble de polyrotaxane avec la baisse de la température. Ce phénomène peut être rapproché du comportement d'une chaîne polymère en étoile ou en anneau par rapport à la chaîne linéaire de même masse moléculaire comme le montre la Figure 2.23.



**Figure 2.23** : tracés de Kratky pour une chaîne linéaire (—), pour un anneau (---), et une étoile à quatre branches (- - -) d'après la référence [21].

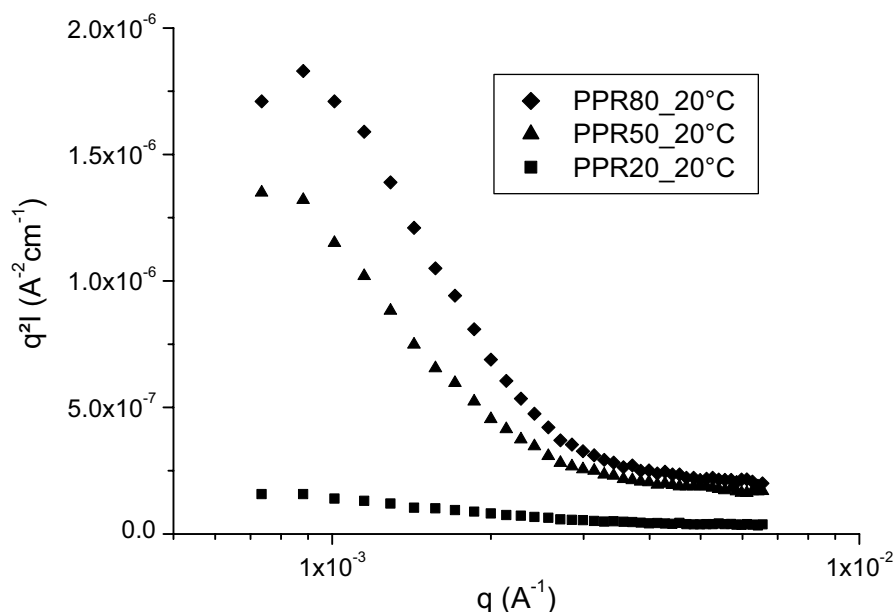
On donne ainsi en Figure 2.24 une proposition de structure possible pour les chaînes de pseudo-polyrotaxanes établie par la complexation des  $\alpha$ -CDs le long des chaînes polymères. Les interactions favorables entre les différentes molécules d' $\alpha$ -CDs sont à la base de la création de ces superstructures constituées d'un ensemble de pseudo-polyrotaxanes. L'absence de pic de corrélation marquée sur la Figure 2.22a peut sûrement s'expliquer par les effets de polydispersités très présents lors de la formation des pseudo-polyrotaxanes.



**Figure 2.24** : proposition de structure pour l'amas de pseudo-polyrotaxanes formé lors du processus de complexation.

Ainsi avec la diminution de la température, le nombre et la densité de ces zones sont accrus au fur et à mesure de l'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long des chaînes « squelette ». Expérimentalement, la formation d'un gel physique de couleur blanche est la manifestation de ce phénomène de structuration et d'agrégation des chaînes de polyrotaxanes.

On retrouve le même type de phénomène sur la Figure 2.25 en considérant comme variable le ratio initial  $R_0$  entre les nombres de moles d' $\alpha$ -CDs et de BA-PEG. Les courbes de DNPA présentées ont été obtenues pour des ratios initial  $R_0$  de 20, 50 et 80 pour une température de 20°C.



**Figure 2.25** : tracés de Kratky pour les pseudo-polyrotaxanes PPR80, PPR50 et PPR20 à 20°C.

L'augmentation du ratio initial entre les molécules d' $\alpha$ -CDs et de BA-PEG produit le même effet sur la valeur de l'intensité diffusée que celui dû à la diminution de température (Figure 2.22b). On constate également pour les valeurs de  $q$  les plus importantes l'influence du ratio initial  $R_0$  sur la masse moléculaire du pseudo-polyrotaxane formé. L'intensité diffusée augmente fortement entre un ratio  $R_0 = 20$  et un ratio  $R_0 = 50$  puis plus légèrement entre  $R_0 = 50$  et  $R_0 = 80$ . L'augmentation de cette intensité est à corréliser avec l'augmentation de la masse moléculaire des pseudo-polyrotaxanes avec le ratio initial  $R_0$  comme cela a déjà été constaté dans l'étude du degré de complexation (§ 2.3). Par ailleurs on constate que le maximum d'intensités dans le tracé de Kratky, nettement visible pour  $R_0 = 80$ , est de moins en moins perceptible avec la diminution de  $R_0$ . Ce fait souligne la diminution des fluctuations de densité dans le système. Un système avec  $R_0 = 20$  apparaît plus homogène, possédant moins de zones de forte densité correspondant aux agrégats de polyrotaxanes. Cette hypothèse est appuyée expérimentalement par l'obtention d'une suspension laiteuse de pseudo-polyrotaxanes dans le cas  $R_0 = 20$  alors qu'on obtient un gel physique dans les cas  $R_0 = 50$  et  $R_0 = 80$ .

### 2.4.2.3 Conclusion

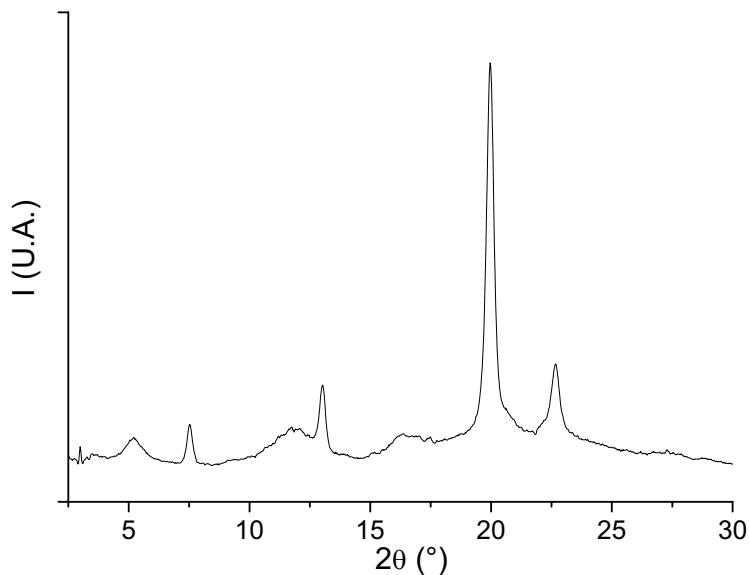
L'étude des pseudo-polyrotaxanes et la caractérisation de ces espèces pendant leurs formations ont montré que le processus d'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long des chaînes polymère est fortement dépendant du ratio initial  $R_0$ . En plus d'obtenir des pseudo-polyrotaxanes de degré de complexation supérieur, l'augmentation de  $R_0$  conduit à une formation plus rapide de ces structures et à la création d'un gel physique des pseudo-polyrotaxanes pour les ratios initiaux  $R_0$  les plus importants. L'étude rhéologique a ainsi montré une augmentation importante du temps de gélification avec la diminution de  $R_0$ . L'étude en DNPA nous a permis de mieux appréhender la structure et l'organisation des pseudo-polyrotaxanes dans le gel physique. Des zones possédant une plus forte densité ont été observées et ont été corrélées avec la formation d'agrégats de pseudo-polyrotaxanes permettant la structuration du gel physique. Les fortes interactions entre les  $\alpha$ -CDs de différentes chaînes de pseudo-polyrotaxanes sont à l'origine de ces agrégats. Ce travail nous a donc permis de mieux comprendre les phénomènes consécutifs de la formation des pseudo-polyrotaxanes. La température et le ratio initial  $R_0$  se sont ainsi révélés comme déterminants dans la formation de ces structures.

### 2.4.3 Caractérisations structurales complémentaires des polyrotaxanes

Les principales caractérisations sur les polyrotaxanes ont été conduites dans le but de déterminer le nombre moyen de  $\alpha$ -CDs incluses sur la chaîne polymère de BA-PEG et de s'assurer du bon établissement de la structure supramoléculaire (« bouchonnage » effectif). Les principaux résultats de cette étude sont décrits dans l'article précédent (voir paragraphe 2.3) et ont montré la possibilité de contrôler le processus d'inclusion des  $\alpha$ -CDs sur la chaîne grâce à différents cycles thermiques et au ratio initial  $R_0$ . Dans cette partie nous nous emploierons à approfondir ce travail et à apporter de nouveaux résultats complémentaires postérieurs à la rédaction de l'article.

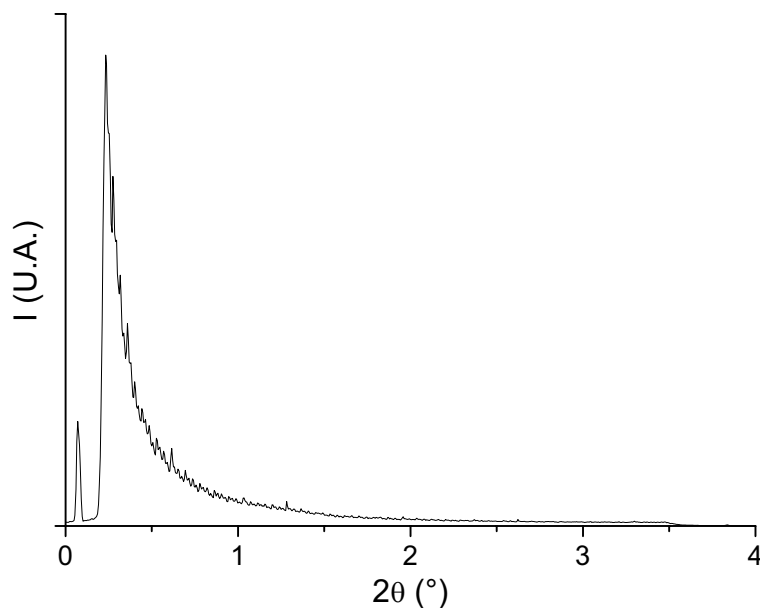
Tout d'abord, à l'instar des pseudo-polyrotaxanes, les polyrotaxanes ont été caractérisés par diffraction de rayons X afin de s'assurer de la non desinclusion des  $\alpha$ -CDs

pendant la phase de bouchonnage. On donne en Figure 2.26, le spectre correspondant à un polyrotaxane avec un nombre moyen de  $\alpha$ -CDs incluse par chaîne de 70. Cette valeur a été déterminée par RMN- $^1\text{H}$  après la purification du produit du polymère non complexé et de  $\alpha$ -CDs libres.



**Figure 2.26** : spectre RX d'un polyrotaxane avec  $N = 65 \pm 6$ .

On constate, comme dans le cas des pseudo-polyrotaxanes, la présence du pic caractéristique à  $2\theta=12^\circ$  de la structure tunnel. Cette analyse nous permet donc de valider très facilement la bonne formation du polyrotaxane et la non desinclusion des  $\alpha$ -CDs pendant la phase de « bouchonnage ». Nous avons également entrepris l'analyse des polyrotaxanes en diffusion de rayons X aux petits angles afin de rechercher une éventuelle structuration des polyrotaxanes eux-mêmes à plus grande échelle. Le résultat de cette analyse est donné en Figure 2.27 et ne montre l'établissement d'aucune structure cristalline à grande échelle entre les polyrotaxanes.



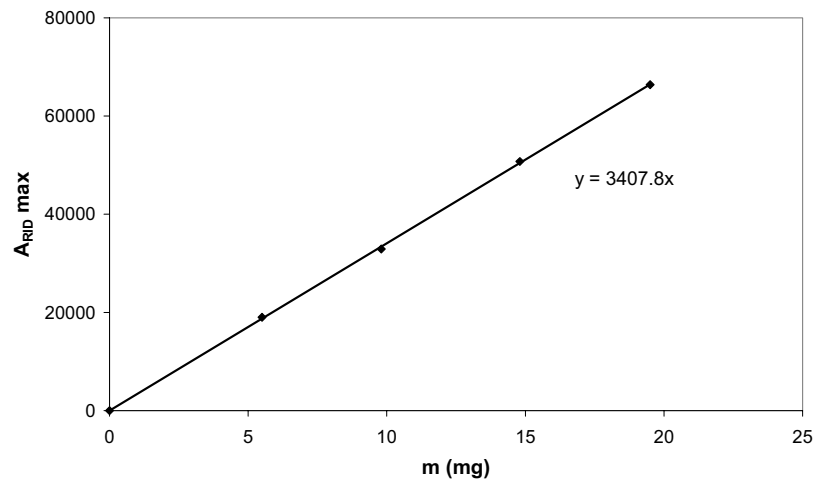
**Figure 2.27** : spectre RX aux petits angles pour un polyrotaxane avec  $N = 65 \pm 6$ .

L'analyse en diffraction de rayons X permet donc d'obtenir très facilement la confirmation de la formation des polyrotaxanes. Néanmoins il est très difficile avec cette caractérisation d'obtenir une idée du nombre de  $\alpha$ -CDs incluses sur la chaîne.

Une étude des polyrotaxanes formés a également été effectuée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC : size exclusion chromatography) et par analyse enthalpique différentielle afin de visualiser l'influence du nombre de cyclodextrines sur les propriétés hydrodynamiques et thermodynamiques du polyrotaxane.

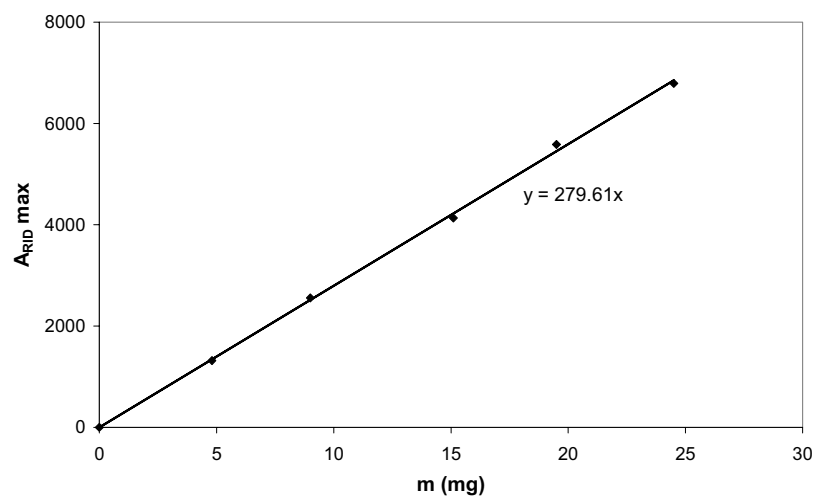
L'étude par SEC a été conduite dans le DMSO et le DMF, deux solvants des polyrotaxanes de haute masse moléculaire. Néanmoins les résultats obtenus dans le DMF n'ont pas été jugés pertinents du fait de la très faible sensibilité du détecteur RID vis-à-vis des polyrotaxanes et de problèmes de dissolution des polyrotaxanes dans ce solvant. Les principaux résultats, qui permettent d'établir une classification quantitative des polyrotaxanes selon leur volume hydrodynamique et donc leur masse moléculaire, ont été rappelés dans l'article du paragraphe 2.3. A la vue de la structure des polyrotaxanes, aucun étalon ne permet d'obtenir directement la masse moléculaire des produits. L'absence de détecteur viscosimétrique et de diffusion de la lumière en ligne sur l'appareil de SEC utilisé ne nous a pas permis d'obtenir de calibrations universelles pour ce type de matériau. De plus, les solvants utilisés (principalement le DMSO) ont rendu impossible la transposition de ces expériences sur des machines plus perfectionnées. Néanmoins, en plus de la vérification d'un « bouchonnage » effectif, l'analyse par SEC apporte des informations très importantes

au niveau de la pureté des produits synthétisés et nous a permis d'évaluer la proportion de  $\alpha$ -CDs libres. Pour cela, nous avons réalisé une courbe d'étalonnage de la réponse du détecteur RID en fonction de la concentration massique en  $\alpha$ -CDs. La courbe d'étalonnage est présentée en Figure 2.28.



**Figure 2.28** : courbe de calibration obtenue pour l' $\alpha$ -CD.

Nous avons réalisé le même type d'expériences pour trois polyrotaxanes possédant un nombre de  $\alpha$ -CDs par chaîne différents afin d'avoir une idée de la variation de l'indice de réfraction en fonction du nombre de  $\alpha$ -CDs incluses. On donne ci-dessous la courbe de calibration obtenue pour un polyrotaxane avec contenant 67  $\alpha$ -CDs par chaîne.



**Figure 2.29** : courbe de calibration obtenue pour le PR67.

On constate ainsi que l'indice de réfraction varie environ 100 fois plus fortement avec l'augmentation de la concentration massique en  $\alpha$ -CDs qu'avec celles en polyrotaxanes. Ce phénomène explique la présence sur tous les chromatogrammes d'un pic assez important correspondant de  $\alpha$ -CDs libres bien que les  $\alpha$ -CDs ne représentent en fait que moins de 5% en masse du produit synthétisé. Par ailleurs nous avons remarqué que la variation de l'indice de réfraction des polyrotaxanes était dépendante du nombre de cyclodextrines incluses sur la chaîne : elle augmente avec le nombre de cyclodextrines incluses (voir table 2.4).

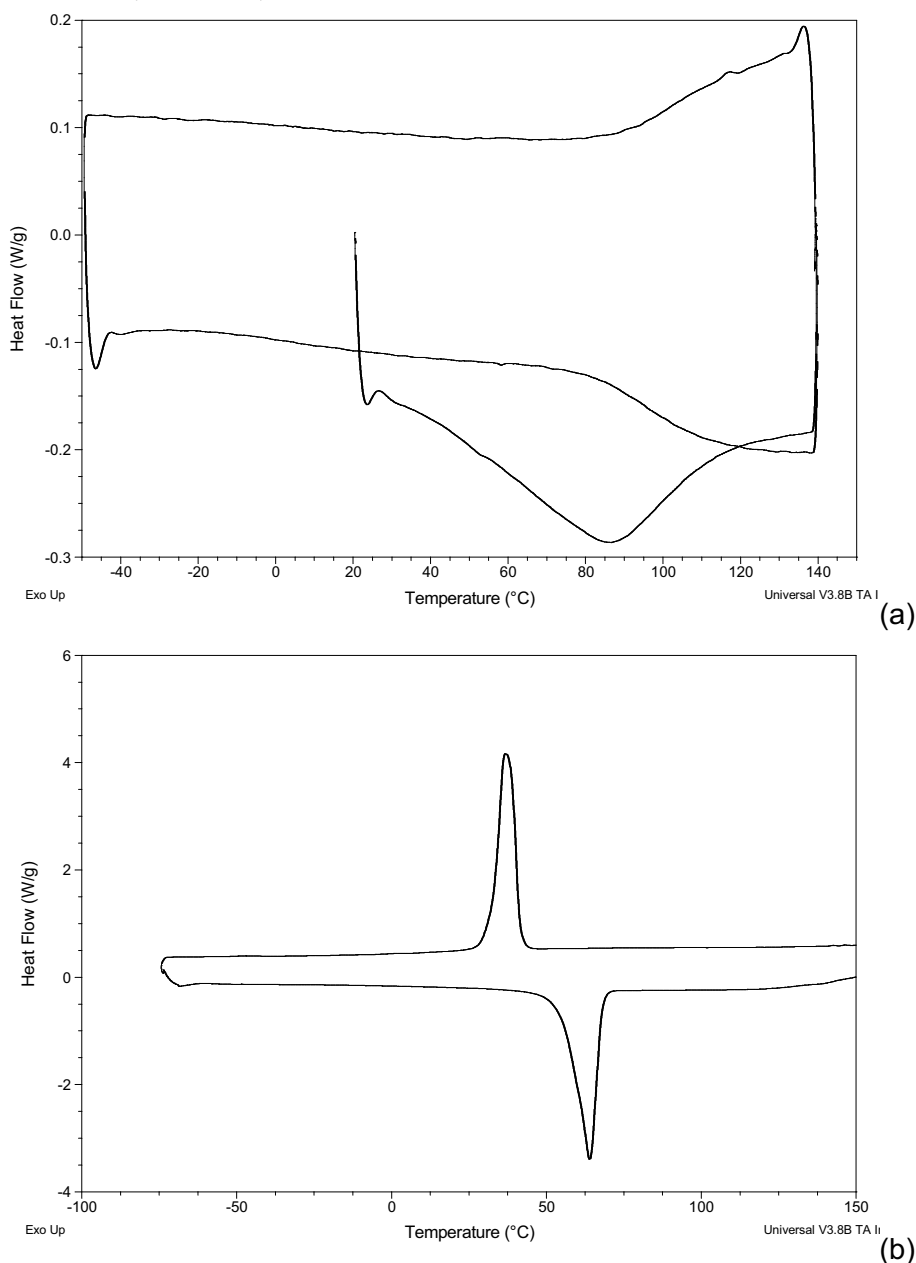
	<b>dn/dc</b>	<b>N</b>
<i>PR50</i>	201	50 ± 5
<i>PR67</i>	280	67 ± 6
<i>PR80</i>	295	80 ± 8

**Table 2.4** : récapitulatif des résultats obtenus d'après l'analyse de polyrotaxanes en SEC et RMN-<sup>1</sup>H.

Cette technique permet donc d'obtenir une classification cohérente des polyrotaxanes selon le nombre de  $\alpha$ -CDs par chaîne « squelette » mais reste tout de même très délicate à mettre en place sans un étalonnage extrêmement précis.

L'analyse des polyrotaxanes a également été conduite par calorimétrie enthalpique différentielle (DSC). Néanmoins les résultats obtenus n'ont pas permis de visualiser de différence notable entre des polyrotaxanes possédant différents degré de complexation. En effet ces mesures sont très sensibles à l'hydratation des polyrotaxanes et ne permettent pas une détermination, que cela soit de façon quantitative ou qualitative, du degré de complexation *N*. Cependant il est possible par cette méthode de vérifier une nouvelle fois la bonne inclusion des  $\alpha$ -CDs le long de la chaîne polymère. On donne en Figure 2.30 le thermogramme correspondant à un polyrotaxane contenant 70  $\alpha$ -CDs par chaîne.





**Figure 2.30** : thermogrammes d'un polyrotaxane avec 70  $\alpha$ -CDs par chaîne **(a)** et du poly(éthylène glycol) **(b)**.

On ne constate aucune transition franche sur le thermogramme du polyrotaxane. Le pic endothermique visible lors de la première montée en température correspond à la déshydratation du polyrotaxane. Néanmoins cette méthode de caractérisation permet de s'assurer de l'établissement de la structure supramoléculaire [32]. En effet on ne voit aucune fusion ou cristallisation relative à la chaîne de poly(éthylène glycol) ce qui est une des caractéristiques de l'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long d'une chaîne polymère. La formation de la structure supramoléculaire empêche ainsi toute cristallisation des chaînes polymère.

## **2.5 Etude du mécanisme de complexation**

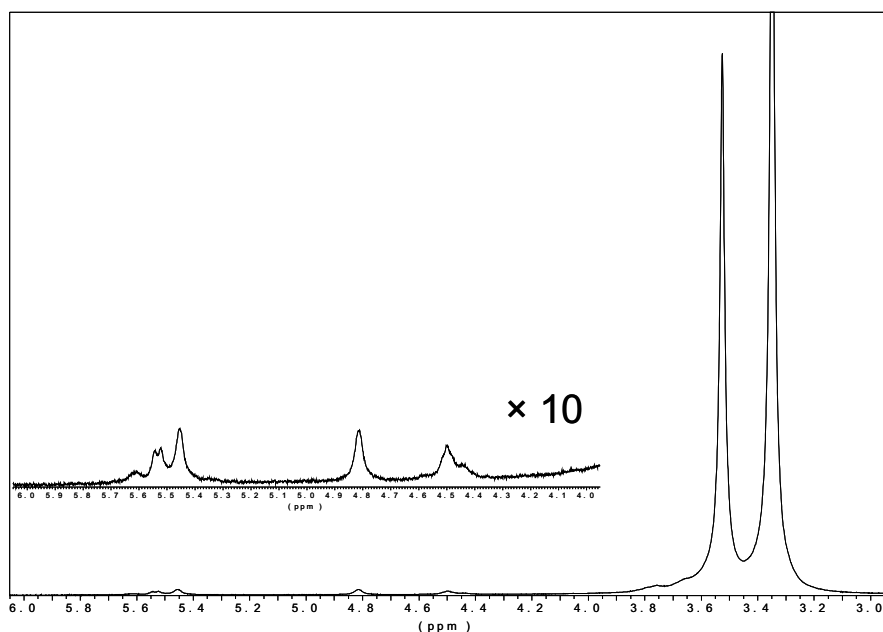
Dans notre optique de contrôler le nombre de  $\alpha$ -CDs incluses par chaîne « squelette », trois paramètres ont été choisis :

- Le ratio initial  $R_0$  entre le nombre  $\alpha$ -CDs et de BA-PEG
- La température de complexation
- La durée du plateau thermique avant l'induction finale du mécanisme de complexation à la température de 5°C.

Ces différentes considérations et les résultats en découlant ont été décrits dans l'article présenté au paragraphe 2.3 mais un travail complémentaire sur la compréhension du mécanisme de complexation à haute température a été effectué au cours de ce travail de thèse. En effet, l'obtention de polyrotaxanes possédant un nombre d' $\alpha$ -CDs par chaîne supérieure au ratio initial  $R_0$ , lors des synthèses effectuées avec un plateau thermique à haute température (cycle thermique A3,  $T_p=70^\circ\text{C}$ ), apparaît comme très surprenante. Cette observation montre que l'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long de la chaîne polymère est un mécanisme complexe faisant intervenir des processus coopératifs entre les différents éléments du système. En effet, dans le cas d'une complexation se produisant de manière aléatoire et homogène, on s'attend à la formation de polyrotaxanes avec un nombre de cyclodextrines par chaîne au maximum égal à  $R_0$ . Or dans le cas du cycle thermique A3 et dans une moindre mesure dans celui du cycle A2, le résultat des synthèses conduit à des polyrotaxanes avec un nombre de  $\alpha$ -CDs incluses supérieur au ratio initial. On obtient même dans le cas du cycle A3 des polyrotaxanes avec le double d' $\alpha$ -CDs par chaîne. Ainsi le processus d'inclusion des  $\alpha$ -CDs le long de la chaîne de polymère apparaît comme un processus coopératif où les interactions entre  $\alpha$ -CDs jouent un rôle primordial. Les travaux de Horsky [13] ont notamment montré que l'inclusion d'une  $\alpha$ -CD le long d'une chaîne polymère était fortement promue dans le cas où elle pouvait établir des interactions favorables avec la cyclodextrine incluse au niveau de l'extrémité de la chaîne « squelette ». Ce phénomène prend une part importante dans le mécanisme de complexation en permettant l'inclusion primordiale de la molécule d' $\alpha$ -CD à l'extrémité de la chaîne « squelette ». Ce n'est que dans une deuxième phase que celle-ci glissera le long de la chaîne « squelette ».

Lors de nos manipulations, la complexation « en masse » des  $\alpha$ -CDs le long de la chaîne de BA-PEG est induite par la baisse de la température à 5°C. L'équilibre de complexation est dirigé vers la formation du pseudo-polyrotaxane par la diminution du facteur entropique régissant cet équilibre (voir paragraphe mécanisme de complexation). Cependant aucune complexation massive n'a lieu pendant le plateau à 70°C puisque le résultat du processus de complexation est l'obtention d'un précipité de pseudo-polyrotaxanes laiteux alors que les solutions sont toujours limpides à 70°C. Ainsi, lors de cette phase aucune complexation apparente n'a lieu. Cependant au vu des résultats obtenus au niveau du nombre d' $\alpha$ -CDs par chaîne sur les polyrotaxanes, l'hypothèse d'une inclusion de  $\alpha$ -CDs en nombre limité sur les chaînes « squelette » a été envisagée. En effet ce phénomène permettrait alors d'expliquer la formation de polyrotaxanes avec un nombre d' $\alpha$ -CDs supérieur au ratio initial  $R_0$ . Les  $\alpha$ -CDs incluses lors du plateau à 70°C favoriserait l'inclusion des  $\alpha$ -CDs à 5°C grâce au rôle prépondérant joué par les interactions entre cyclodextrines lors de la complexation.

Afin de vérifier cette hypothèse, des synthèses de polyrotaxanes ont été menées suivant le cycle thermique A3 et différents prélèvements ont été effectués à intervalle régulier de 24 heures. Nous avons alors appliqué la procédure de « bouchonnage » en milieu aqueux utilisé lors de la procédure B afin de figer le processus de complexation. Les polyrotaxanes obtenus ont été purifiés avec énormément d'attention par dialyse afin d'éliminer les  $\alpha$ -CDs libres et les chaînes de polymères non complexés. Le spectre RMN d'un polyrotaxane formé après 24h de réaction est donné en Figure 2.31 et le nombre de cyclodextrines par chaîne, déterminé par RMN- $^1\text{H}$ , pour chaque polyrotaxane formé est donné dans la Table 2.5



**Figure 2.31** : spectre RMN-<sup>1</sup>H du polyrotaxane « bouchonné » après 24 h à 70°C

	$R_0$	$T_p$ (°C)	$N(t=24h)$	$N(t=48h)$	$N$
<b>Essai 01</b>	30	70	$2 \pm 1$	$4 \pm 1$	$35 \pm 4$
<b>Essai 02</b>	50	70	$2.5 \pm 1$	$5 \pm 1$	$62 \pm 6$

**Table 2.5** : caractéristiques des polyrotaxanes formés lors de l'étude de la complexation à haute température

On constate que le nombre de  $\alpha$ -CDs incluses par chaîne est très faible avant la baisse de la température à 5°C alors qu'on retrouve après cette baisse un nombre de  $\alpha$ -CDs incluses supérieur au ratio initial  $R_0$ . Il y a bien une augmentation du nombre moyen d'  $\alpha$ -CDs incluses entre  $t=24h$  et  $t=48h$  mais elle reste marginale par rapport à celle ce produisant entre le plateau en température et la baisse à 5°C. Ainsi le fait que le nombre de  $\alpha$ -CDs incluses par chaîne soit supérieur au ratio initial dans le cas des cycles thermiques A2 et A3 est corrélé à l'inclusion de quelques  $\alpha$ -CDs sur les chaînes « squelette » à haute température. Ces  $\alpha$ -CDs incluses à haute température jouent le rôle de germe lors de la complexation massive à 5°C. De part les interactions favorables au processus d'inclusion qu'elles peuvent réaliser avec des  $\alpha$ -CDs libres (essentiellement des liaisons hydrogène), les  $\alpha$ -CDs auparavant incluses à haute température « catalysent » le processus d'inclusion à 5°C, favorisant ainsi l'inclusion massive d' $\alpha$ -CDs sur les chaînes préalablement complexées à haute température. L'inclusion initiale de quelques  $\alpha$ -CDs sur des chaînes « squelette » conduit également à une

rigidification et à un désenchevêtrement de la pelote statistique favorisant sûrement l'accessibilité des extrémités de chaîne lors du processus de complexation.

Ces deux phénomènes conduisent donc à la formation de polyrotaxanes possédant un nombre d' $\alpha$ -CDs incluses par chaîne « squelette » supérieur au ratio initial  $R_0$  et nous permettent de mieux comprendre le processus de complexation qui semble être fortement dépendant des premières inclusions d' $\alpha$ -CDs le long de la chaîne de BA-PEG.

## **2.6 Conclusion de l'étude des polyrotaxanes de haute masse moléculaire**

L'optique premier de ce chapitre a été l'obtention de précurseurs bien définis pour la synthèse de gels « glissants ». Ce travail s'est décomposé selon deux grandes parties. Tout d'abord, une étude systématique de la formation de ces structures supramoléculaires a été conduite afin d'obtenir des polyrotaxanes dont le degré de complexation couvre une large gamme ( $3 \leq N \leq 125$ ). La seconde partie de ce travail a été allouée à la caractérisation du mécanisme de complexation et à l'influence du degré de complexation  $N$  sur les propriétés des polyrotaxanes.

Les polyrotaxanes précurseurs ont ainsi été synthétisés selon deux voies respectivement dédiées à la synthèse de polyrotaxanes possédant un degré de complexation moyen (voie A :  $20 \leq N \leq 125$ ) et à celle de polyrotaxanes très faiblement complexés (voie B :  $N \leq 5$ ).

La voie A est une adaptation de la synthèse de polyrotaxanes d' $\alpha$ -CD / PEG d'après les travaux pionniers d'Harada *et al.* [5]. Elle a été conduite en deux étapes distinctes correspondant respectivement à la formation du complexe d'inclusion entre les  $\alpha$ -CDs et la chaîne polymère et à l'addition de groupements stériques stoppeurs aux extrémités de la chaîne polymère afin de prévenir toute désinclusion des  $\alpha$ -CDs (phase de « bouchonnage »). L'application de différents cycles thermiques et stoechiométries initiales entre les molécules d' $\alpha$ -CDs et de BA-PEG ont permis d'obtenir un contrôle du nombre moyen d' $\alpha$ -CDs par chaîne « squelette ».

Pour la voie B, la synthèse des polyrotaxanes est conduite en milieu aqueux lors d'une unique étape comprenant les phases de complexation et de « bouchonnage ». Elle a permis l'obtention de polyrotaxanes possédant un très faible degré de complexation  $N$ . Ce type de polyrotaxanes promet de nombreux développements, aussi bien théoriques que pratiques, dans l'étude des « polymer brushes » ou « sliding polymer grafting layers » [33].

Lors de l'ensemble de ces synthèses, une grande attention a été portée à la purification des produits afin d'obtenir des précurseurs des gels « glissants » aussi bien définis que possible. Ces purifications, essentiellement réalisées par dialyse, ont ainsi permis l'élimination des chaînes de BA-PEG non complexées et des  $\alpha$ -CDs libres avec de très bons résultats.

Il a dès lors été possible de vérifier le bon établissement de la structure supramoléculaire (diffraction des RX, spectroscopie d'absorption UV visible, SEC) et d'évaluer avec précision

le degré de complexation et une bonne concordance a été trouvé entre les résultats des différentes analyses (RMN-<sup>1</sup>H, SEC).

Cette étude a également permis de mieux appréhender le mécanisme de complexation. Ce mécanisme se révèle être fortement dépendant des premières inclusions d' $\alpha$ -CDs le long de la chaîne « squelette ». Ces  $\alpha$ -CDs joueront, dès lors, le rôle de germes pendant la phase de complexation massive induite par la baisse de la température du milieu de réaction à 5°C. Ces différentes constatations ont permis l'obtention de polyrotaxanes possédant un degré de complexation double par rapport au ratio initial entre les molécules d' $\alpha$ -CDs et de BA-PEG.

La combinaison des méthodes d'analyse par DNPA et spectrométrie mécanique a apporté de plus amples informations sur la formation des pseudo-polyrotaxanes. La cinétique de formation du complexe s'est révélée être fortement dépendante du ratio initial entre les molécules d' $\alpha$ -CDs et de BA-PEG et de la température. L'analyse en DNPA a montré que la précipitation des complexes est un processus coopératif regroupant de nombreuses chaînes de pseudo-polyrotaxanes. Ces chaînes forment alors des superstructures promues par les interactions entre les  $\alpha$ -CDs de différentes chaînes de pseudo-polyrotaxanes.

L'analyse structurale des polyrotaxanes a, quant à elle, permis d'évaluer l'influence du degré de complexation sur la conformation de ces structures. Des mesures de DNPA ont ainsi montré une transition brutale entre la chaîne de BA-PEG et un polyrotaxane très faiblement complexé ( $N = 3$ ). Ce résultat a mis en exergue l'influence très importante des quelques macrocycles inclus sur la conformation de la chaîne polymère. L'ensemble des résultats de DNPA a permis de visualiser l'évolution d'une chaîne gaussienne au bâtonnet rigide de la conformation des polyrotaxanes avec le degré de complexation.

La première partie de ce travail de thèse a donc rendu possible l'obtention de polyrotaxanes de haute masse moléculaire avec un contrôle du degré de complexation. Les différentes analyses ont prouvé la bonne formation de ces structures et nous ont permis de mieux appréhender l'influence de  $N$  sur les propriétés des polyrotaxanes. Cette étude nous a permis d'envisager la synthèse et la caractérisation des gels « glissants » tout en exerçant un contrôle sur ses précurseurs. L'obtention d'une très large gamme de degré de complexation nous autorisera ainsi à évaluer l'influence de  $N$  sur les propriétés des gels « glissants ».

## **2.7 Partie expérimentale**

### **2.7.1 Solvants et réactifs**

Les produits chimiques et solvants utilisés lors de toutes les synthèses effectuées au cours de ce travail de thèse sont répertoriés dans la Publication N°1 (cf. 2.3.) pour les synthèses des polyrotaxanes et des molécules modèles.

### **2.7.2 Méthodes de caractérisation**

RMN-<sup>1</sup>H : les spectres RMN-<sup>1</sup>H ont été obtenus sur un appareil Bruker 300 UltrashieldTM 300 MHz possédant une calibration interne à partir du signal <sup>2</sup>H des solvants. Les solvants deutérés (D<sub>2</sub>O, DMSO-d<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>) ont été achetés chez Acros et ont été employés sans autre purification.

GPC : les mesures de SEC ont été réalisées dans le DMSO (grade HPLC) sur un chromatographe liquide Shimadzu LC-10AD, muni de deux colonnes PL-gel 5µm mixed-C, d'une colonne 5µm-100Å et d'une colonne de garde 5µm. Cet appareil est équipé d'un réfractomètre Shimadzu RID-10A et d'un détecteur UV à barrette d'iode Shimadzu SPP-M10A.

UV-visible : les spectres UV-visibles complémentaires ont été obtenus dans le DMSO (grade HPLC) sur un spectrophotomètre à diode Shimadzu UV 2101PC dans des cuves en quartz de 10mm d'épaisseur.

DSC : les thermogrammes ont été obtenus à partir d'un DSC TA Instruments 2920 Modulated DSC sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) en respectant lors de toutes les expériences une vitesse de chauffe de 5°C.min<sup>-1</sup>.

Diffusion de neutrons aux petits angles :

Les conditions opératoires des expériences de DNPA effectuées sur les polyrotaxanes sont rapportées dans l'article *Soft Matter*.

Les mesures de DNPA réalisées sur les pseudo-polyrotaxanes ont été menées sur le diffractomètre D11 à l'institut Laue-Langevin de Grenoble. Une longueur d'onde de  $\lambda=12 \text{ \AA}$  a



été choisie lors de ces manipulations et le diaphragme utilisé est un carré de 10 mm de côté. La position relative du détecteur par rapport à l'échantillon,  $a$ , quant à elle, été fixée à 36.7m permettant ainsi l'obtention d'une gamme de vecteur d'onde  $q$  comprise de  $7.10^{-4}$  -  $7.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Les différentes corrections opérées sur les données tiennent compte de la diffusion du solvant, des différentes transmissions, de la sensibilité du détecteur et du bruit de fond électronique. La normalisation des intensités diffusées par rapport à un échantillon de référence (eau hydrogénée) a permis l'obtention des intensités diffusées en unité absolue ( $\text{cm}^{-1}$ ).

## 2.7.3 Synthèses

### 2.7.3.1 Synthèse du poly(éthylène glycol) modifié

La synthèse du poly(éthylène glycol) bisaminé est rapporté dans la partie expérimentale de la Publication N°1 (cf ; § 2.3.).

### 2.7.3.2 Synthèse des polyrotaxanes

#### 2.7.3.2.1 Synthèse de polyrotaxanes selon les voies A et B

Les différentes synthèses de polyrotaxanes ont été extensivement décrites dans la partie expérimentale de l'article *Soft Matter*. Il y est notamment décrit la synthèse et la purification de polyrotaxanes contenant de nombreuses cyclodextrines (voie A) et celle de polyrotaxanes très faiblement complexés par les cyclodextrines (voie B).

#### 2.7.3.2.2 Synthèse des polyrotaxanes PR1 et PR2 liés à l'étude du mécanisme de complexation (cf. § 2.4.4.)

Les polyrotaxanes PR1 et PR2 ont été synthétisés selon la même procédure générale que les autres polyrotaxanes mais quelques modifications ont été apportées afin de figer l'état du processus de complexation pendant le plateau en température.

Les  $\alpha$ -CDs et le BA-PEG sont dissous séparément à 70°C dans de l'eau distillée selon les proportions caractéristiques de la voie A. Le ratio initial entre le nombre de moles d' $\alpha$ -CDs et

de BA-PEG a été fixé respectivement à 30 et 50 pour PR01 et PR02. La solution de BA-PEG est ensuite ajoutée à celle d' $\alpha$ -CDs et la température est maintenue à 70°C pendant 48h.

A t=24h, un premier prélèvement a été effectué et immédiatement ajouté à une solution de picrylsulfonate de sodium (pH=7-8) préalablement thermorégulée à 70°C. Le produit a été récupéré par précipitation au bout de 48h de réaction. Le même prélèvement a été réalisé à t=48h, juste avant la baisse de la température du milieu à 5°C. Ce prélèvement a été traité de façon comparable au premier afin d'obtenir un polyrotaxane « bouchonné ». Les deux produits de réaction à t=24h et t=48h ont alors été purifiés selon la même procédure que celle utilisée dans la voie B.

Le pseudo-polyrotaxane récupéré par précipitation après la baisse de la température à 5°C a, quant à lui, été traité selon la voie A, préalablement décrite dans l'article *Soft Matter*.

Les spectres RMN obtenus sont tout à fait comparables à la description effectuée dans l'article *Soft Matter*.

### 2.7.3.3 Synthèse des molécules modèles

Les synthèses de molécules modèles **1**, **2**, **3** et **4** sont décrites en partie expérimentale de l'article *Soft Matter*.

Les synthèses **5** visant à déterminer une réaction possible parasite du 2,4 dinitrofluorobenzène sur les fonctions hydroxyles des  $\alpha$ -CDs ont été conduites dans les mêmes conditions que les réactions de « bouchonnage » des polyrotaxanes. Seule la température a varié au cours de ces différents essais. Un essai a été conduit à 25°C tandis que la température du deuxième essai a été fixée à 80°C. On donne ci-dessous la procédure générale employée :

0.5 g d' $\alpha$ -CD (0.515 mmol) ont été dissous dans 10 mL de DMF distillé sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) à la température fixée pour l'essai (respectivement 25°C et 80°C). 5.15 mmol de DNFB et 2.57 mmol de triéthylamine distillée sont ensuite ajoutées à la solution de cyclodextrines et la température est maintenue pendant 48h. Les produits de réaction ont été précipités dans 100 mL d'éther. Ce traitement permet l'élimination du DNFB non réagi et de la triéthylamine. Dans le cas de la réaction à 80°C, 0.46 g de produit de teinte jaune est obtenu alors que dans le cas de la réaction à 25°C nous avons obtenu 0.37 g de produit blanc très légèrement teinté.

## Références du Chapitre II :

- [1] Harada A., Kamashi M., *Macromolecules*, **1990**, 23, 2821-2823.
- [2] Harada A., Li J., Kamachi M., *Nature*, **1992**, 359, 325-327.
- [3] Harada A., Li J., Kamachi M., *Nature*, **1993**, 364, 516-518.
- [4] Harada A., Kamashi M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1322-1323.
- [5] Harada A., Li J., Kamashi M., *Macromolecules*, **1993**, 26, 5698-5703.
- [6] Okumura Y., Ito K., Hayakawa R., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 5003-5006.
- [7] Ikeda T., Ooya T., Yui N., *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 830-836.
- [8] van der Boogaard M., *Cyclodextrin-containing supramolecular structures* (thèse), **2003**, université de Groningen (N.L.).
- [9] van den Boogaard M., Bonnet G., van't Hof P., Wang Y., Brochon C., van Hutten P., Lapp A., Hadziioannou G., *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 4383-4385
- [10] Harada A., *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 115-133.
- [11] Girardeau T. E.; Zhao T.; Leisen J.; Beckham H. W.; Bucknall D. G., *Macromolecules*, **2005**, 38, 2261-2270.
- [12] Ceccato M., Lo Nostro P., Baglioni P., *Langmuir*, **1997**, 13, 2436-2439.
- [13] Horsky J., *Eur. Polym. J.*, **1998**, 34, 591-596.
- [14] Lo Nostro P., Lopes J. R., Cardelli C., *Langmuir*, **2001**, 17, 4610-4615.
- [15] Okumura Y., Ito K., Hayakawa R., *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 815-819.
- [16] Mutter M., *Tetrahedron Lett*, **1978**, 31, 2839-2842.
- [17] Pillai V. N. R., Mutter M., Bayer E., Gatfield I., *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 5364-5370.
- [18] Harada A.; Li J.; Kamachi M., *Chem. Commun.*, **1997**, 1413-1414.
- [19] Nepogodiev S. A., Stoddart J. F., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1959-1976.
- [20] Silverstein R. M., Bassler G. C., Morill T. C., *Spectrometric identification of organic compounds*, **1991**, John Wiley & Sons, New York (US).
- [21] Higgins J. S., Benoît H. C., *Polymers and Neutron Scattering*, **1996**, Oxford University Press, New York (US).
- [22] Raphaël E., Bellocq A. M., Cotton J. P., Hennion M., Mirebeau I., Lairez D., Calmettes P., Nallet F., Schmitt V., Mathon M. H., de Novion C. H., Rawiso M., *Diffusion de neutrons aux petits angles*, **1999**, Editeurs : J. P. Cotton et F. Nallet, France.
- [23] de Gennes P. G., *Scaling Concept in Polymer Physics*, **1979**, Cornell University Press.
- [24] Williams C. E., Nierlich M., Cotton J. P., Jannink G., Boué F., Daoud M, Farnoux B., Picot C., de Gennes P. G., Rinaudo M., Moan M., Wolff C., *J. Polym. Sci Polym. Lett.*, **1979**, 17, 379-384.
- [25] Topchieva I. N., Tonelli A. E., Panova I. G., Matuchina E. V., Kalashnikov F. A., Gerasimov V. I., Rusa C. C., Rusa M., Hunt M. A., *Langmuir*, **2004**, 20, 9036-9043.

- [26] Winter H. H., Chambon F., *J. Rheol.*, **1986**, 30, 367-382.
- [27] Winter H. H., *Poly. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 1698-1702.
- [28] Chambon F., Winter H. H., *J. Rheol.*, **1987**, 31, 683-697.
- [29] Muller R., Gérard E, Dugand P., Rempp P., Gnanou Y., *Macromolecules*, **1991**, 24, 1321-1326.
- [30] Doublier J. L., Launay B., Cuvelier G., *Viscoelastic properties of Foods*, **1992**, 371-434, Elsevier Applied Sci. (New York).
- [31] Michon C., Cuvelier G., Launay B., Parker A., *Food macromolecules and colloids*, **1995**, 462-471, The Royal Society of Chemistry (Cambridge).
- [32] Dong T., He Y., Zhu B., Shin K. M., Inoue Y., *Macromolecules*, **2005**, 38, 7736-7744.
- [33] Baulin V. A.; Johner A.; Marques C. M., *Macromolecules*, **2005**, 38, 1434-1441.





# Les gels à points de réticulation glissants

### Avant propos

Ce dernier chapitre expose les résultats obtenus lors de l'étude des gels à points de réticulation glissants. Ces gels sont formés à partir de polyrotaxanes précurseurs dont la synthèse et le contrôle du degré de complexation ont été étudiés dans le chapitre précédent. Ce travail se décompose en quatre grandes parties.

Dans la première partie de ce chapitre, une étude théorique des gels sera exposée et permettra aux lecteurs de mieux appréhender la complexité de ces systèmes dont le comportement se situe aux limites des comportements des solutions semi diluées de polymères et des matériaux élastomères. La deuxième partie de ce chapitre traitera, quant à elle, de leur formation et des différentes considérations à prendre en compte dans l'élaboration de tels systèmes. La troisième partie retranscrit les résultats obtenus sous la forme d'une publication (Fleury G., Schlatter G. Brochon C., Hadziioannou G., *Polymer*, **2005**, 46, 8484-8501). Enfin, dans une dernière partie, les propriétés originales des gels « glissants » seront mises en exergue par le biais d'une étude approfondie de ces systèmes, notamment par DNPA et spectroscopie mécanique. Une attention particulière sera portée aux propriétés permutable de ces systèmes en fonction du solvant de gonflement (ce travail fait l'objet d'une publication soumise à *Advanced Materials* (cf. Annexe p 211)).

## **3.1 Introduction**

### **3.1.1 Les gels à points de réticulation glissants : état de l'art**

Les gels sont un état de la matière à l'interface entre le liquide et le solide ou plutôt ils présentent à la fois des propriétés caractéristiques des liquides et des solides [6]. Les propriétés de ces matériaux sont très intimement liées à leur structure moléculaire et aux concepts de connectivité et de réseau. Le système constituant un gel est au moins formé par deux éléments : un réseau moléculaire tridimensionnel gonflé par un solvant. Il présente ainsi les propriétés cohésives d'un solide et les caractéristiques diffusionnelles d'un liquide. Les structures constituant le réseau peuvent être obtenues sous deux formes suivant un mécanisme chimique ou physique. La formation d'un réseau tridimensionnel par établissement de liaisons covalentes (mécanisme chimique) conduit à la formation de gels irréversibles aux points de réticulation bien définis. Ces points de réticulation sont stables lors de l'application de sollicitations ou de stimuli extérieures (application d'une contrainte, variation de la température ou du pH). Il est cependant également possible de former des réseaux tridimensionnels par des mécanismes physiques d'énergies de liaisons plus faibles dont les plus importants sont les interactions électrostatiques, les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène. Dans ce cas le nombre de points de réticulation et l'intensité des liaisons établies dépendent des conditions d'environnement du gel que cela soit d'un point de vue thermodynamique, mécanique ou physico-chimique (variation du pH, concentration en sels).

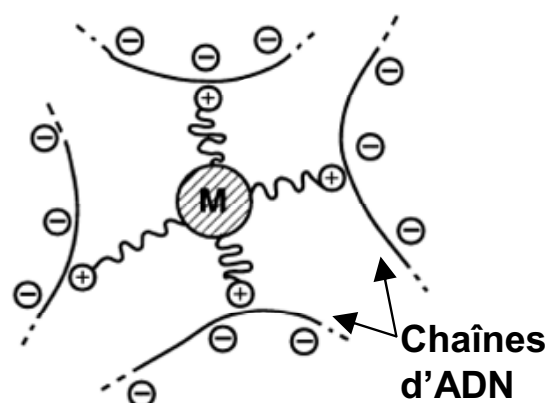
La classification des gels polymères a ainsi été très souvent effectuée selon la nature des nœuds de réticulation établis entre les différentes chaînes de polymère. C'est la stabilité et la nature de ces nœuds qui permettent en grande partie d'expliquer la cohésion et les propriétés mécaniques du matériau. On distinguait ainsi jusqu'à ces dernières années deux types de gels de polymères : les gels physiques et les gels chimiques.

Les gels physiques sont des gels caractérisés par la réversibilité des nœuds de réticulation qui s'établissent grâce à des interactions cohésives de type non covalentes telles que les liaisons ioniques ou hydrogène [1]. Les gels physiques ont des propriétés mécaniques plus faibles que les gels chimiques qui sont formés sur la base des nœuds de réticulation covalents. Lors de l'application d'une contrainte, le comportement de ces deux types de matériau variera en fonction de la nature même des nœuds de réticulation. Un gel chimique, soumis à une contrainte trop importante, verra ainsi sa structure interne détruite. En effet le réseau, arrivé à son maximum d'extension, ne pourra que se détériorer de manière



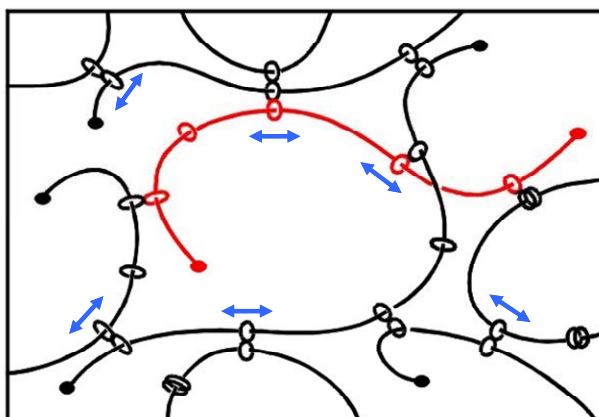
irréversible par rupture de certaines liaisons covalentes. Soumis à une contrainte « acceptable », le gel chimique retrouvera sa forme originale à l'arrêt de la sollicitation. Dans le cas du gel physique, la nature réversible des nœuds de réticulation permet au gel d'absorber la contrainte mais la forme du gel sera modifiée.

Le concept d'un nouveau type de gel reprenant les avantages des gels physiques (possibilité de mouvement des points de réticulation) et des gels chimiques (gel irréversible) a ainsi été proposé théoriquement par de Gennes en 1999 [2]. Le principe de base de cette nouvelle gamme de gels est la capacité des nœuds de réticulation de se mouvoir le long d'une chaîne porteuse tout en gardant, de manière obligatoire, le contact avec celle-ci. Une application possible de ces principes a été envisagée pour des systèmes basés sur les interactions entre des chaînes d'ADN et des particules métalliques comportant plusieurs cations (cf. 1.3.2.7) comme le montre la Figure 3.1.



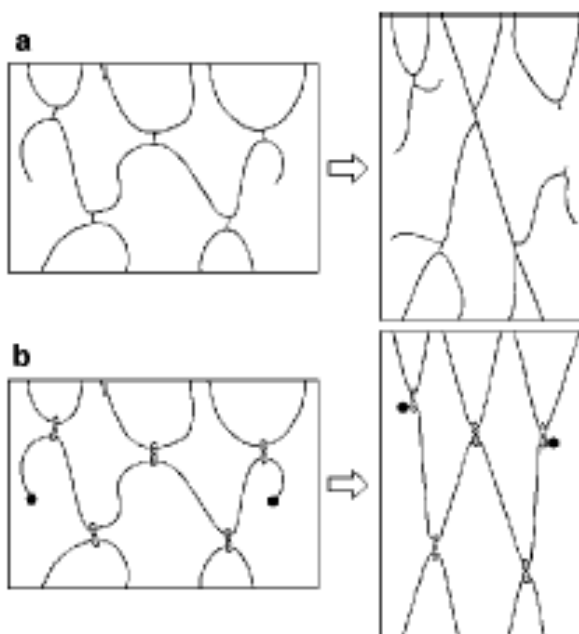
**Figure 3.1** : Représentation schématique d'un point de réticulation glissant d'après la référence [2]. Une particule de métal M porteuse de cations organiques lie les chaînes d'ADN. Les chaînes peuvent glisser mais gardent le contact avec la particule métallique.

La première réalisation, en 2001, d'un réseau suivant ce concept est à allouer à Okumura et Ito [3, 4, 5] qui ont établi cette structure à partir de polyrotaxanes formés à partir du couple  $\alpha$ -CD / poly(éthylène glycol). Encore aujourd'hui et à l'exception de ce travail de thèse, ces travaux pionniers restent les seuls à notre connaissance. La réticulation intramoléculaire des cyclodextrines incluses sur différentes chaînes « squelette » permet en effet la réalisation d'un tel type de réseau comme le montre la Figure 3.2. Les chaînes « squelette » des polyrotaxanes jouent le rôle de chaînes porteuses et les cyclodextrines de points de réticulation glissants.



**Figure 3.2** : représentation schématique de l'architecture du gel de polyrotaxanes d'après la référence [3].

Ainsi les gels à points de réticulation glissants ou gels « glissants » sont caractérisés par des nœuds de réticulation qui peuvent se réorganiser par glissement le long de leurs chaînes porteuses. Une excellente image pour se représenter ce principe est de le rapprocher du mécanisme d'une poulie : les chaînes « squelette » jouent le rôle de cordes et les cyclodextrines sont, quant à elles, les poulies par lesquelles passent les chaînes (Figure 3.3) permettant une relaxation plus efficace du réseau.



**Figure 3.3** : représentation schématique d'un réseau chimique (a) et topologique (b) soumis à une contrainte d'après la référence [3].

Les nœuds glissants, tout comme ceux d'un gel chimique, sont des nœuds permanents et garantissent la cohésion du matériau en gardant toujours le contact avec leurs chaînes

porteuses mais permettent une certaine liberté dans l'organisation du réseau comme dans le cas des gels physiques. Okumura *et al.* qualifient ces gels de réseaux topologiques de part l'architecture des nœuds de réticulation. Ils ont notamment montré la forte propension au gonflement de ces systèmes dans des solvants polaires tels que l'eau et le DMSO. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des gels « glissants » n'ont cependant été que très peu étudiées et une grande partie de ce travail de thèse a porté sur l'établissement des relations entre la structure (nombre d' $\alpha$ -CDs par chaîne de polyrotaxanes précurseurs, taux de réticulation) et les propriétés du gel.

### **3.1.2 Théories générales des gels**

Pendant de nombreuses années, les gels ont été considérés comme de simples élastomères gonflés. On les caractérise encore très souvent par leur masse moléculaire entre points de réticulation, paramètre déterminant dans l'étude des élastomères. Cependant ce paramètre constitutif de la théorie de l'élasticité caoutchoutique ne permet pas de caractériser de façon acceptable l'organisation microscopique des gels et leurs propriétés. Les contradictions expérimentales s'accumulant au fil des années ont alors montré le caractère complexe de ces matériaux et le besoin de développement de théories adaptées se mêlant à celles des solutions de polymères semi diluées.

Ainsi la description réelle du comportement d'un gel polymère est à rechercher aux limites des théories de l'élasticité caoutchoutique et des solutions de polymères semi diluées. Dans le cas des gels chimiques fortement réticulés, la théorie de l'élasticité caoutchoutique sera la plus à même de décrire leur comportement. Pour des gels physiques fortement gonflés, leur comportement sera mieux décrit par les théories des solutions de polymère semi diluées.

#### **3.1.2.1 Théorie de l'élasticité caoutchoutique**

L'élasticité caoutchoutique trouve son origine dans la variation d'entropie qui accompagne la déformation des chaînes d'un réseau tridimensionnel. En effet, l'ordonnement des chaînes résultant de leur allongement provoque une diminution de l'entropie du système. Cela se traduit par l'apparition d'une force de rappel d'origine entropique qui tend à ramener les chaînes dans leur état non perturbé afin de maximiser leur entropie conformationnelle. Cette théorie est valable en tenant compte de plusieurs hypothèses fortes et on doit ses premiers développements à Wall [7] et Flory et Rehner [8]

dans les années 1940. Tout d'abord le réseau doit être considéré comme idéal. Un réseau est idéal s'il est stable dans les conditions de l'essai et si ses chaînes : i) sont dynamiquement flexibles, ii) sont suffisamment longues pour être décrites par une analyse statistique gaussienne, iii) ne présentent pas d'orientation privilégiée au repos, iv) se terminent par deux nœuds de réticulation et v) sont élastiquement actives (pas de chaînes ou de cycles pendants, pas de molécules libres). La seconde hypothèse est basée sur la relation affine existant entre les déformations macroscopiques et les déplacements des nœuds du réseau.

Les différentes considérations théoriques exposées ci-dessous ont été fortement inspirées par le travail de Bastide et Candau [6]. A partir des hypothèses initiales formulées auparavant, il est alors possible de déterminer l'énergie libre du système  $F_{el}$  en fonction des ratios de déformation ( $\Lambda_x, \Lambda_y, \Lambda_z$ ) le long des axes principaux de déformations. Ces ratios sont définis par rapport à un état de référence dans lequel le réseau est supposé comme relaxé et est caractérisé par une fraction volumique  $\Phi_0$ . Les différentes caractéristiques dimensionnelles par rapport à cet état relaxé d'un gel modèle à l'équilibre de gonflement sont exposées ci-dessous.

$$\Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z = \frac{V}{V_0} = \frac{Q}{Q_0} \quad (1)$$

$V, V_0$  : volume du gel étudié et dans l'état de référence.

$Q, Q_0$  : degrés de gonflement du gel étudié et dans l'état de référence.

Lorsque le gel est soumis à une perturbation mécanique à volume constant comme par exemple une contrainte uniaxiale, on peut exprimer les ratios de déformation  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  consécutifs de cette perturbation par rapport à l'état de référence du réseau (état relaxé).

$$\Lambda_x = \frac{L_x}{L_x^0} = \frac{L_x}{L_x^i} \frac{L_x^i}{L_x^0} = \lambda_x \left( \frac{Q}{Q_0} \right)^{1/3} = \lambda_x \left( \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^{-1/3} \quad (2)$$

$\Phi, \Phi_0$  : fraction volumique du gel étudié et dans l'état de référence.

$L_x$  : longueur du gel dans la direction  $O_x$ .

$L_x^0$  : longueur du gel dans la direction  $O_x$  à l'état de référence.

$L_x^i$  : longueur du gel dans la direction  $O_x$  à l'équilibre de gonflement.

$\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  : ratios de déformation entre l'état mécanique perturbé et l'état de gonflement isotrope.

L'énergie libre du système peut alors s'exprimer selon la relation suivante établie par Dušek et Prins [9] en 1969 :

$$F_{el} = A \left( \frac{v_e}{2} \right) k_B T (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2) + B v_e k_B T \ln(\Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z) \quad (3)$$

$v_e$  : nombre de motifs élastiquement effectif dans le réseau.

$k_B$  : constante de Boltzmann.

$T$  : température absolue.

Les paramètres A et B sont directement reliés à la fonctionnalité du réseau (A est réduit à la valeur  $\frac{1}{2}$  dans le cas d'un réseau tétrafonctionnel). Le premier terme de l'expression de  $F$  correspond à la variation d'énergie libre constitutive à une déformation macroscopique agissant de manière affine sur une collection de chaînes indépendantes et peut être rapproché par sa construction à l'énergie libre d'un ressort ( $F_{el} = \frac{1}{2} kx^2$ ). Le second terme de cette expression est lié à la localisation dans l'espace des nœuds de réticulation et caractérise la perte d'entropie associée à la formation irréversible du réseau. La relation 3 peut s'exprimer sous la forme d'une densité d'énergie libre  $F'$  rapportée au segment élastique élémentaire. Ce traitement permettra d'effectuer un rapprochement avec les théories sur les solutions de polymères semi dilués.

$$F = F' \frac{V}{v_1}$$

$$F'_{el} = A \left( \frac{\Phi}{N_C} \right) \frac{k_B T}{2} (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2) + B \left( \frac{\Phi}{N_C} \right) k_B T \ln \left( \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (4)$$

$N_C$  : nombre de sites occupés par un motif élastique élémentaire.

$v_1$  : volume molaire du solvant.

La force de rappel  $f$ , dérivée des relations de Maxwell, permet alors d'accéder aux caractéristiques mécaniques du matériau. A température constante, la force résultante d'une déformation dirigée selon un axe  $O_x$  d'une position  $L_x^i$  à  $L_x$  s'exprime ainsi selon l'expression :

$$f_x = \left( \frac{\partial F_{el}}{\partial L_x} \right)_T = \frac{1}{L_x^i} \left( \frac{\partial F_{el}}{\partial \lambda_x} \right)_T \quad (5)$$

La contrainte associée  $\sigma_0$  dans la direction perpendiculaire à l'axe  $O_x$  est alors donnée par :

$$\sigma_0 = \frac{1}{S_{yz}^i L_x^i} \left( \frac{\partial F_{el}}{\partial \lambda_x} \right)_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F_{el}}{\partial \lambda_x} \right)_T \quad (6)$$

$S_{yz}^i$  : surface selon la section  $yz$  à l'équilibre de gonflement.

Dans le cas d'une déformation à volume constant ( $Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}) = 0$ ),  $\sigma_0$  peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\sigma_0 = \left( \frac{A}{2} \right) \frac{k_B T}{v_1} \left( \frac{\Phi}{N_C} \right) \left( \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^{-2/3} \left( \frac{\partial(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)}{\partial \lambda_x} \right)_T \quad (7)$$

La déformation étant supposée à volume constant ( $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ ), le ratio de déformation  $\lambda_x$  s'exprime en fonction des ratios  $\lambda_y$  et  $\lambda_z$  selon la relation :

$$\frac{1}{\lambda_x} = \lambda_y^2 = \lambda_z^2 \quad (8)$$

La contrainte  $\sigma_0$  s'écrit alors :

$$\sigma_0 = A \left( \frac{k_B T}{v_1} \right) \frac{\Phi^{1/3}}{N_C} \Phi_0^{2/3} \left( \lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2} \right) \quad (9)$$

Le module de cisaillement  $G$  d'un gel s'exprime alors pour des faibles déformations selon l'expression :

$$G = A \left( \frac{k_B T}{v_1} \right) \frac{\Phi^{1/3}}{N_C} \Phi_0^{2/3} \quad (10)$$

La dépendance du module de cisaillement selon  $\Phi^{1/3}$  a été observée sur de nombreux systèmes de gels gonflés [10] et constitue la confirmation essentielle de cette théorie. Cependant une dépendance supérieure de  $G$  par rapport à  $\Phi$  a été rapportée pour certains systèmes gélifiés [11, 12]. Cette observation est liée aux hypothèses concernant l'état du réseau dans son état de référence qui est supposé comme relaxé.

Cette équation s'applique bien entendu aux élastomères ( $\Phi=1$ ) et on peut dès lors retrouver la relation bien connue reliant le module de cisaillement  $G$  à la masse moléculaire entre points de réticulation.

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (11)$$

$\rho$  : masse volumique du matériau.

$M_c$  : masse moléculaire moyenne entre points de réticulation.

### 3.1.2.2 Les solutions de polymères semi diluées

Les propriétés des gels physiques souples ont souvent été rapprochées à celles des solutions semi diluées de polymère. Dans le cas de solutions fortement diluées, les chaînes polymères ne présentent aucun enchevêtrement entre elles et les propriétés physiques de ces solutions reflètent les propriétés de la chaîne individuelle. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en chaînes de polymères dans la solution, le volume occupé par ces chaînes s'accroît et il faut alors considérer les interactions entre différentes chaînes pour établir les propriétés de telles solutions. Lorsque la fraction volumique des chaînes de polymères est de l'ordre de l'unité, les chaînes commencent à s'enchevêtrer et on ne peut plus alors considérer les chaînes de manière individuelle ; leur comportement devenant coopératif. La concentration, marquant le début des phénomènes d'enchevêtrement, est appelée couramment concentration critique  $\Phi^*$  et est exprimée selon la fraction volumique en monomère. Dans le cas des chaînes de haut degré de polymérisation cette concentration est assez faible et détermine le régime semi dilué telle que  $\Phi^* \leq \Phi \leq 1$ . Les chaînes constituent alors un réseau diffus dans le solvant qui montre d'importantes analogies avec les propriétés des gels physiques. Cependant une différence notable entre les deux systèmes est à prendre en compte. Dans le cas des solutions semi diluées, le système est constamment agité par des fluctuations thermiques et les

enchevêtrements, tenant lieu de points de réticulation, ont une durée de vie extrêmement courte comparée à ceux des réseaux physiques. Les théories portant sur l'étude des solutions semi diluées ont été établies avec un haut degré de sophistication grâce notamment aux travaux de de Gennes [13], Doi et Edwards [14] et des Cloizeaux et Jannink [15]. Historiquement les premières études thermodynamiques de tels systèmes ont été développées par Huggins [16] et Flory [17] avec la théorie du champ moyen qui décrit les corrélations spatiales dans les solutions de polymères. Cependant cette théorie est basée sur l'hypothèse de la structure gaussienne des chaînes polymères aux faibles distances. Si cette hypothèse est souvent vérifiée dans le cas de chaînes dans un mauvais solvant ou dans un solvant  $\theta$  ; elle n'est plus valable dans le cas d'un bon solvant où les chaînes polymère sont gonflées et où les corrélations dus aux effets de volume exclu doivent être prises en compte. Dans le cas des chaînes de polymères dans un bon solvant, les lois d'échelle initiées par des Cloizeaux permettent de décrire le comportement des chaînes polymères en bon solvant en tenant compte des effets de volume exclu.

### 3.1.2.2.1 Théorie de Flory-Huggins pour les solutions semi diluées de polymères

La théorie de Flory-Huggins se base sur un modèle d'organisation des chaînes polymères selon un réseau fictif. La taille de l'élément constitutif du réseau est supposée être proportionnelle à la taille d'un monomère et d'une molécule de solvant. Chaque chaîne polymère compte  $N$  monomères et le nombre de sites occupés par les monomères dans ce réseau est égal à la fraction volumique  $\Phi$  en monomères dans la solution. L'énergie libre du système se décompose alors selon une contribution entropique et une contribution enthalpique. L'entropie  $S$  du système est obtenue en comptabilisant le nombre de façons de placer les chaînes sur le réseau fictif et se rapproche d'une entropie de mélange. En effet on peut considérer l'entropie de ce système comme la somme des entropies d'un gaz de chaînes de concentration  $\Phi/N$  et d'un gaz de molécules de solvant de concentration  $(1-\Phi)$ . Elle s'exprime alors sous la forme :

$$-S = \frac{\Phi}{N} \ln(\Phi) + (1-\Phi) \ln(1-\Phi) \quad (12)$$

La contribution enthalpique se calcule également comme une enthalpie de mélange  $H$  en attribuant à chaque composant du système une énergie d'interaction où  $\epsilon_{SS}$ ,  $\epsilon_{SP}$ , et  $\epsilon_{PP}$  sont respectivement les énergies d'interaction solvant / solvant, solvant / monomère et monomère / monomère. Elle s'exprime sous la forme :



$$H = \Phi(1 - \Phi)\chi T \quad (13)$$

Le paramètre d'interaction de Flory  $\chi$  est alors défini par :

$$\chi = \frac{z}{2T} (-\varepsilon_{SS} - \varepsilon_{PP} + 2\varepsilon_{SP}) \quad (14)$$

$z$  est la fonctionnalité du réseau (nombre de chaînons reliés à un point de réticulation).

La densité d'énergie libre  $F'$  par site du système s'écrit donc sous la forme :

$$\frac{F'_{sol}}{k_B T} = \frac{\Phi}{N} \ln(\Phi) + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi(1 - \Phi) \quad (15)$$

Dans le cas des solutions semi diluées, la fraction volumique est très petite devant 1 et l'énergie libre  $F'$  du système peut être développée sous la forme de puissance de  $\Phi$ . L'énergie libre du système s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{F'_{sol}}{k_B T} = \left( \frac{c}{N} \ln(ca^3) + \frac{1}{2} \nu c^2 + \frac{1}{6} w^2 c^3 \right) a^3 \quad (16)$$

$c$  : concentration de la solution ( $c = \Phi/a^3$ ).

$a^3$  : volume unitaire.

$\nu$  : paramètre de Edwards ( $\nu = a^3(1-2\chi)$ ).

$w^2$  : 3<sup>ème</sup> coefficient du viriel entre les monomères et le solvant et  $w^2 = a^6$ .

Cette expression de l'énergie libre permet d'avoir accès à la pression osmotique  $\pi$  des solutions, paramètre très important dans l'étude des gels gonflés. Elle dérive directement de l'énergie libre suivant la relation :

$$\pi = c^2 \frac{\partial(F'/c)}{\partial c} \quad (17)$$

$$\text{d'où } \frac{\pi}{T} = \frac{c}{N} + \frac{1}{2} \nu c^2 + \frac{1}{3} w^2 c^3 \quad (18)$$

Le facteur de structure  $S(q)$  de la solution est quant à lui défini selon la relation :

$$S(q) = \langle \delta c_q \delta c_q \rangle \quad \text{où} \quad \delta c_q = \int \delta c(r) e^{iqr} dr \quad (19)$$

$\delta c_q$  est la transformée de Fourier du vecteur d'onde  $q$  caractérisant les fluctuations locales de concentrations. Le facteur de structure  $S(q)$  est un paramètre très important lors d'analyses structurales et est directement accessible par des expériences de diffusions. Dans le cas des solutions semi diluées de polymères, ce facteur peut être déterminé en utilisant la théorie des champs moyens et l'approximation de la phase aléatoire et s'exprime sous la forme :

$$S(q) = \frac{c}{vc + w^2 c^2 + \frac{q^2 a^2}{12}} \quad (20)$$

Ce facteur de forme se présente sous la forme d'une lorentzienne tout comme celui obtenu pour les fluides simples dans l'approximation de Ornstein-Zernicke.

### 3.1.2.2.2 Lois d'échelle pour les solutions semi diluées de polymères

La théorie de Flory-Huggins est construite sur l'hypothèse de la nature gaussienne des chaînes à toutes échelles de longueur. Cependant en bon solvant, les interactions de volume exclu répulsives entre les unités monomères doivent être prises en compte à faibles échelles. Elles conduisent à un étirement des chaînes et introduisent des corrélations non prises en compte dans la théorie de Flory-Huggins.

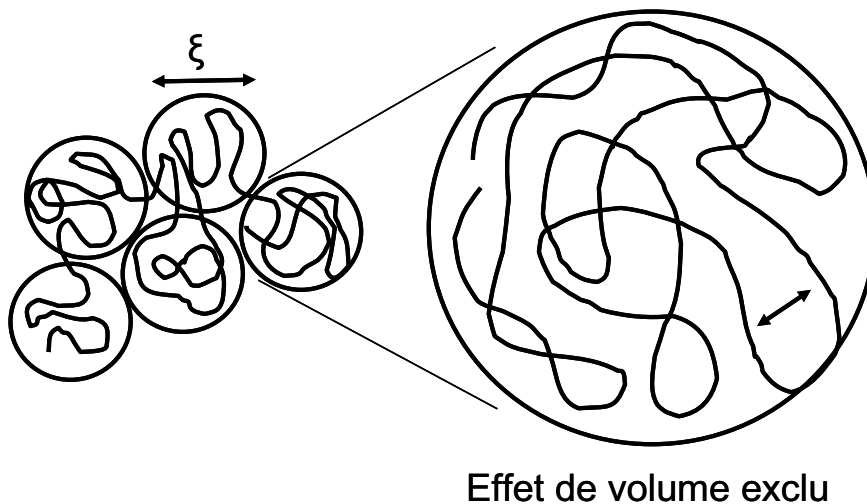
L'idée conceptuelle des lois d'échelle est d'associer la structure d'une chaîne isolée de polymère à un objet fractal [18]. En effet dans la limite d'une chaîne de masse moléculaire infinie, on peut considérer que la structure de la chaîne polymère est indépendante de l'échelle. La dimension fractale  $D_f$  de l'objet est alors définie par la dépendance du rayon  $R$  de la chaîne vis à vis du nombre de monomères  $N$  tel que  $N \propto R^{D_f}$ . Cette dimension fractale est à rapprocher de l'exposant de volume exclu  $\nu$  ( $\nu = D_f^{-1}$ ) qui caractérise le gonflement de la chaîne en bon solvant. Ce paramètre est universel et ne dépend pas de la nature chimique de la chaîne. La valeur de l'exposant de volume exclu a été déterminée pour la première fois par Flory à  $\nu = 3/5$ , valeur très proche de celle communément admise aujourd'hui ( $\nu = 0,588$ ). En solvant  $\theta$ , l'effet de volume exclu disparaît et les chaînes

polymères sont de nouveau considérées comme gaussiennes. Dans ce cas, la valeur de l'exposant de volume exclu est égale à 2.

La structure interne de la chaîne peut alors être obtenue grâce à la détermination du facteur de structure  $S(q)$  dans le domaine intermédiaire ( $q.a \ll 1, q.R \gg 1$ ). Il est relaté au nombre total de monomères interagissant avec un monomère donné dans un volume de taille  $q^{-1}$ . Dans le cas d'un objet fractal, il dépend directement du vecteur d'onde  $q$  tel que :

$$S(q) = \frac{c}{q^{Df}} \quad (21)$$

Dans le cas de solutions semi diluées de polymères, la concentration critique  $c^*$ , marquant le début des phénomènes d'enchevêtrement, peut être estimée par le rapport  $N/R^3$ . Au-delà de cette concentration, les chaînes s'interpénètrent et forment un réseau diffus. Il est alors utile de considérer un ensemble de monomères comme une unité indépendante, souvent appelée « blobs », caractérisée par une longueur de corrélation  $\xi$  (Figure 3.4). Les effets de volume exclu ne sont alors à prendre en compte qu'à l'intérieur de ces entités et sont écrantés sur des plus grandes échelles.



**Figure 3.4 :** représentation schématique des « blobs » et de l'écrantage des effets de volume exclu à grande échelle.

Cette image permet de considérer les solutions semi diluées de polymères comme un fond de « blobs » compacts et rend possible la détermination des corrélations de concentrations et donc du facteur de forme  $S(q)$  d'une telle solution. Pour des domaines de  $q$  élevés, l'image de l'objet fractal est valide et le facteur de structure de la solution semi diluée est

alors donné par l'équation 21. Dans les plus faibles domaines de  $q$ , les « blobs » ne présentent plus de corrélation et le facteur de structure est donné par la formule de Guinier :

$$S(q) = \frac{c^2 \xi^3}{1 + q^2 \xi^2} \quad (22)$$

On retrouve dans ce facteur de structure la forme lorentzienne commune avec la théorie de Flory-Huggins. C'est la dépendance du facteur de forme vis-à-vis de la concentration qui est modifiée entre les deux approches. La loi d'échelle valable pour la pression osmotique est obtenue en considérant qu'un « blob » possède une énergie libre de l'ordre du  $k_B T$ . Elle s'exprime alors selon la relation :

$$\frac{\pi}{T} \propto \xi^{-3} \propto \Phi^{9/4} \quad (23)$$

Une formulation plus poussée de la pression osmotique peut être obtenue d'après les travaux de des Cloizeaux [19] et permet de comparer cette expression à celle obtenue dans la théorie de Flory-Huggins.

$$\frac{\pi}{T} = \frac{c}{N} + \frac{1}{2} K \left( \frac{c}{N} \right)^2 \quad (24)$$

Les interactions de volume exclu, gonflant la chaîne polymère, limitent les contacts entre monomères. Elles sont alors à l'origine de la valeur plus faible de la pression osmotique dans la théorie des lois d'échelle que dans celle de Flory et Huggins.

### 3.1.2.3 Théorie thermomécanique des gels

Comme mentionné auparavant, les gels ont été décrits dans un premier temps comme des élastomères gonflés. L'hypothèse de base, introduite par Frenkel [20] en 1938, est que l'équilibre de gonflement d'un gel résulte d'une balance entre les interactions osmotiques entre chaînes et la rétraction élastique tridimensionnelle du réseau. Cette rétraction a la même origine entropique que dans le cas de la théorie de l'élasticité caoutchoutique. L'énergie libre  $F$  du gel est alors exprimée sous la forme d'une somme de deux énergies libres indépendantes telle que :

$$F = F_{mél}(\Phi) + F_{el}(\Lambda_x, \Lambda_y, \Lambda_z) \quad (25)$$

$F_{mél}$  : énergie libre d'une solution de polymère linéaire de masse infinie de même concentration ( $F_{mél}=F_{sol}$ ).

$F_{el}$  : énergie libre élastique.

Cette expression de l'énergie libre du système repose sur l'hypothèse de l'additivité « forte » entre les énergies libres de nature osmotique et élastique. Comme nous l'avons vu précédemment la partie élastique de cette énergie libre permet d'avoir accès aux caractéristiques mécaniques du système. L'énergie libre de mélange  $F_{mél}$  permet quant à elle d'obtenir des informations sur l'équilibre de gonflement du gel et notamment sur la fraction volumique  $\Phi_E$  du gel au maximum de gonflement dans un bon solvant. En se basant sur la théorie de Flory-Huggins, cette fraction volumique peut s'exprimer selon l'expression :

$$\Phi_E \propto \Phi_0^{2/5} N_c^{-3/5} \quad (26)$$

$\Phi_0$  : fraction volumique du gel dans l'état de référence.

$N_c$  : nombre de sites occupés par un motif élastique élémentaire.

Cette théorie soulève cependant certaines critiques. La principale est associée au caractère non gaussien des chaînes en bon solvant. Les effets de volume exclu modifient profondément la statistique de chaînes et par conséquent peuvent avoir un effet important sur les propriétés élastiques du matériau. L'approche par la théorie des lois d'échelle exposée précédemment permet d'obtenir une meilleure concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques en bon solvant.

La description élastique du réseau est aussi l'objet de nombreuses critiques. L'hypothèse considérant une relation affine entre les déformations macroscopiques et locales dans le réseau semble en effet assez loin de la réalité. Des expériences de DNPA [21] sur des réseaux constitués de chaînes partiellement marquées ont montré le non respect de cette hypothèse.

Enfin la construction de l'énergie libre selon l'hypothèse de l'additivité « forte » est également controversée. Horkay *et al.* [10] ont notamment introduit la notion d'additivité « faible » selon laquelle l'enthalpie libre de mélange  $F_{mél}$  diffère de celle d'une solution de même concentration de polymère linéaire de masse moléculaire infinie  $F_{sol}$ .

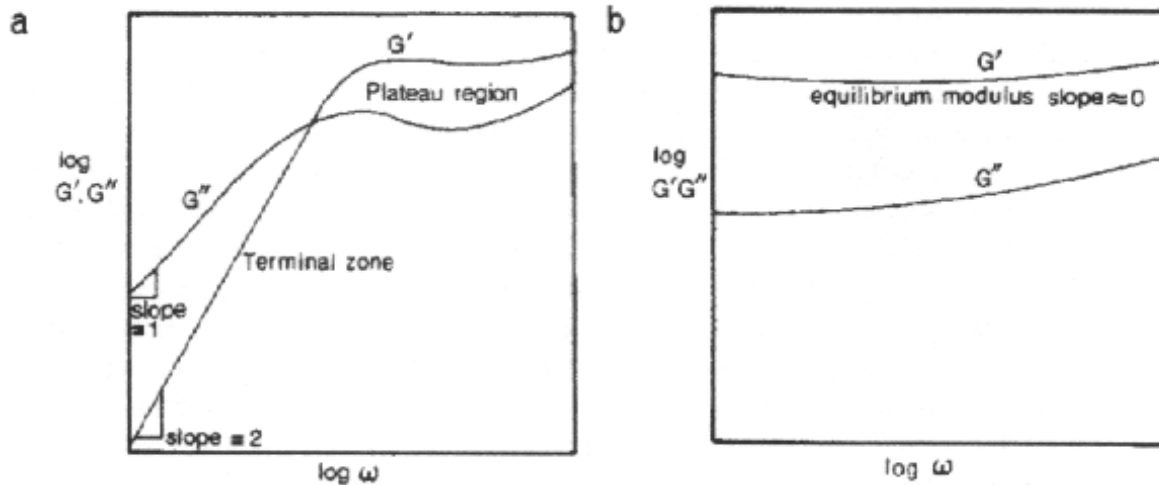
### 3.1.3 Description du comportement rhéologique des gels et des matériaux élastomères

Les réseaux polymères qui sont à la base de la structure des gels peuvent être divisés en deux classes principales du point de vue de la rhéologie : les réseaux chimiques permanents et les réseaux enchevêtrés ou interpénétrés (une association de ces deux composantes est bien entendue possible).

La première catégorie regroupe les matériaux élastomères et les gels chimiques. Ce type de réseau peut être obtenu par l'intermédiaire de réaction de réticulation de chaînes polymère de grande masse moléculaire ou directement à partir de réaction de polymérisation faisant intervenir des oligomères plurifonctionnels. Ces réseaux possèdent alors, de part leur architecture, une masse moléculaire infinie. En conséquence, il montre un temps de relaxation infini et un module à l'équilibre  $G_N$  constant sur une très large gamme de fréquences [22, 23].

A l'opposé, les réseaux enchevêtrés sont obtenus grâce aux interactions topologiques entre différentes chaînes polymères et ceci aussi bien dans le cas des fondus de polymères que dans le cas des solutions semi-diluées. Lorsque le produit de la concentration en chaînes polymères et de la masse moléculaire de la chaîne devient supérieur à une certaine masse critique  $M_c$ , on observe l'apparition d'enchevêtrements entre les différentes chaînes conduisant à des points de réticulation topologiques à la durée de vie limitée [22, 23]. Dans ce cas, ces systèmes se comportent comme des pseudo-gels à hautes fréquences. En effet la durée de vie des étranglements est alors plus importante que les temps caractéristiques de la sollicitation et les enchevêtrements jouent alors le rôle de points de réticulation. Ces systèmes sont bien sur très fortement dépendants de la nature de la chaîne polymère (flexible, semi flexible, bâtonnet). En effet la masse critique caractérisant l'apparition d'enchevêtrements sera alors accessible pour des concentrations plus faibles avec l'augmentation de la rigidité de la chaîne et donc de sa longueur de persistance. La dynamique de tels réseaux est alors gouvernée par le modèle de reptation des chaînes [13, 14].

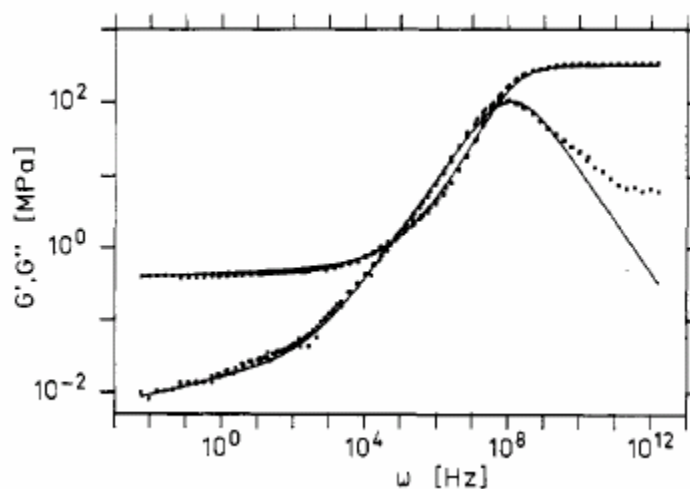
Les propriétés viscoélastiques de ces deux grandes classes de réseaux apparaissent dès lors comme très éloignées et la Figure 3.5 montre l'évolution attendue des modules complexes pour ces deux types de réseaux.



**Figure 3.5 :** évolution attendue des modules élastique  $G'$  et de pertes  $G''$  en fonction de la pulsation  $\omega$  d'après la référence [23]. a) pour un réseau enchevêtré, b) pour un réseau chimique

On constate ainsi que dans le cas d'un réseau chimique le module élastique  $G'$  est un peu près constant sur toute la gamme de fréquence. Le module élastique est alors associé au module à l'équilibre  $G_N$ . Cependant ces réseaux sont également caractérisés par leur température de transition vitreuse accessible à très hautes fréquences (respectivement aux basses températures). Les modules viscoélastiques évoluent alors rapidement et cette transition est très souvent visualisée sur les spectres viscoélastiques par un pic de  $\tan(\delta)$ . D'un point de vue moléculaire, cette transition est associée à la diminution de la mobilité des chaînons constitutifs du réseau conduisant ainsi à une forte augmentation des modules viscoélastiques.

La Figure 3.6 montre l'évolution des modules complexes au passage de la transition vitreuse pour un réseau chimique.



**Figure 3.6 :** visualisation de l'effet de la transition vitreuse sur un réseau élastomère.

Dans le cas de réseau chimique permanent, le comportement viscoélastique de ces matériaux pourra être simplement décrit au dessous de la température de transition vitreuse par la théorie de l'élasticité caoutchoutique dont on rappelle le résultat macroscopique principal.

$$G_N = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (11)$$

Cette équation permettra dès lors de relier simplement les données rhéologiques avec des paramètres intrinsèques du matériau.

Dans le cas du réseau enchevêtré, on retrouve à hautes fréquences un plateau caoutchoutique dont la valeur est un peu près constante. Aux plus faibles fréquences, la durée de vie des nœuds est inférieure aux temps caractéristiques de la sollicitation et le matériau se comporte alors comme un fluide viscoélastique. On retrouve d'ailleurs les dépendances bien connues des modules  $G'$  et  $G''$  vis à vis de la pulsation comme le montre la Figure 3.5a.

Ces deux comportements limites nous aiderons par la suite à étudier nos propres réseaux caractérisés par la présence de noeuds topologiques permanents.

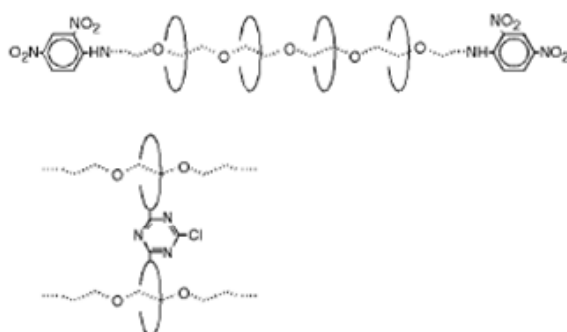
## **3.2 Synthèse des gels « glissants »**

### **3.2.1 Introduction**

La première synthèse de gels à points de réticulation glissants avec pour précurseurs des chaînes de polyrotaxanes a été conduite par Okumura *et al.* [3] en 2001. Leurs travaux sont inspirés des travaux de Harada *et al.* [24, 25] sur les polyrotaxanes d' $\alpha$ -CD / poly(éthylène glycol) du début des années 1990. Okumura *et al.* ont utilisé lors de la formation du complexe d'inclusion des chaînes de grande masse moléculaire (de 20000 g.mol<sup>-1</sup> à 100000 g.mol<sup>-1</sup>) dans le but d'obtenir des complexes d'inclusion pour lesquelles les  $\alpha$ -CDs ne sont

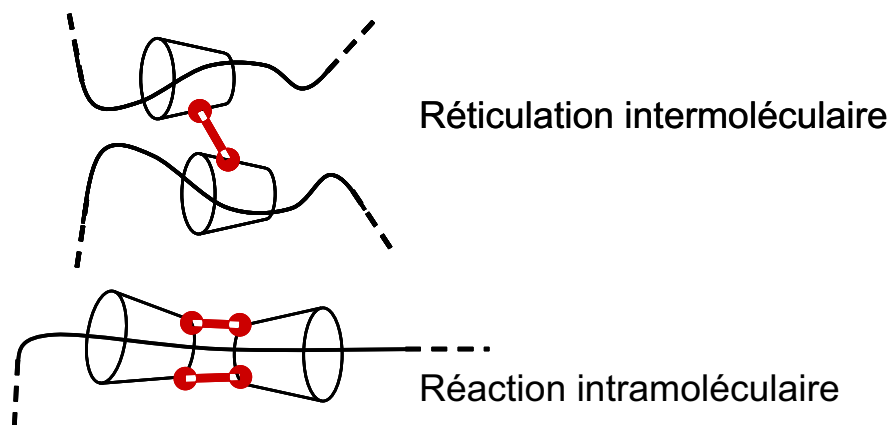


pas incluses de manière compacte le long de la chaîne « squelette ». La synthèse des polyrotaxanes précurseurs a été réalisée selon la procédure générale décrite par Harada *et al.* [26] et conduite dans les conditions opératoires décrites dans la publication N°1 (cf. § 2.3.) à la formation de polyrotaxanes contenant environ 65  $\alpha$ -CDs par chaîne « squelette ». La réticulation intermoléculaire des polyrotaxanes précurseurs s'effectue grâce à un réticulant trifonctionnel, le chlorure de cyanure (cyanuric chloride) et permet de relier les  $\alpha$ -CDs présentes sur différentes chaînes polyrotaxanes via leurs fonctions hydroxyles selon le schéma réactionnel suivant :



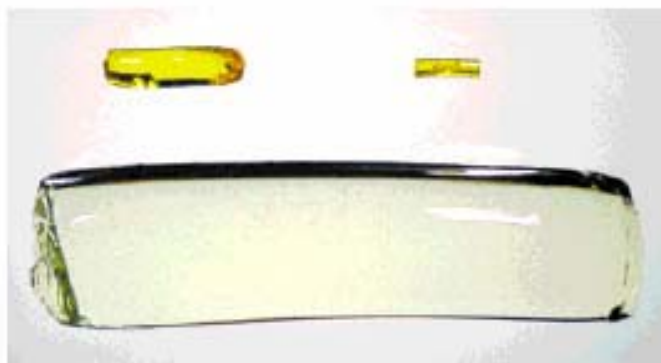
**Figure 3.7** : principe de la réticulation intermoléculaire entre polyrotaxanes d'après la référence [3].

On définit ici le deux types de réticulation possibles pour les chaînes de polyrotaxanes. En effet, la Figure 3.7 présente la réticulation intermoléculaire qui est désirée pour la formation des gels « glissants ». Cependant un autre type de réticulation est possible entre les cyclodextrines présentes sur la même chaîne de polyrotaxane. Cette réticulation intramoléculaire conduit alors à la formation de tubes de cyclodextrines le long des chaînes de polyrotaxanes. Ce type de réticulation intramoléculaire fait figure de réaction parasite pour la synthèse des gels « glissants ». On présente en Figure 3.8 les deux types de réticulation possibles.



**Figure 3.8** : présentation des deux types de réactions possibles lors de la formation des gels « glissants ».

Les polyrotaxanes sont dissous dans une solution d'hydroxyde de sodium concentrée puis l'ajout du réticulant conduit à la formation en quelques heures d'un gel super absorbant. Le gel obtenu est un gel élastomère translucide de couleur jaune pâle dont des images sont données en Figure 3.8 à différents stades de gonflement. Okumura *et al.* rapportent que le gel a des propriétés viscoélastiques d'un gel « mou » dont le module élastique est indépendant de la fréquence.



**Figure 3.8** : photographies d'un gel à points de réticulation glissant à différents stades de gonflement d'après la référence [3].

Ce type de gel inaugure une nouvelle famille de gels dits topologiques pour lesquels les nœuds de réticulation sont établis à partir d'une contrainte géométrique caractérisée par l'impossibilité pour les cyclodextrines de s'échapper de la chaîne porteuse mais lui laissant un certain degré de liberté de translation le long de cette même chaîne.

L'optique de ce chapitre a donc été l'établissement des relations entre la structure du gel et les propriétés viscoélastiques du gel mais aussi la synthèse contrôlée de gels « glissants » (densité de réticulation, degré de complexation des précurseurs). Pour cela nous avons entrepris la synthèse d'une large gamme de polyrotaxanes précurseurs avec pour chacun un nombre défini d' $\alpha$ -CDs par chaîne afin d'observer l'influence de leur nombre (et donc du nombre de points de réticulation glissants maximal possibles) sur les propriétés du gel « glissant ». Par ailleurs, devant la très faible réactivité du chlorure de cyanure et la difficulté à amorcer la réticulation intramoléculaire entre les polyrotaxanes, nous avons envisagé l'utilisation de nouveaux réticulants montrant une plus forte réactivité vis-à-vis des hydroxyles des  $\alpha$ -CDs incluses dans les polyrotaxanes et permettant donc un meilleur contrôle de la réaction de réticulation.

Ces deux points nous ont permis d'envisager par la suite la caractérisation physico-chimique des gels « glissants » en fonction de deux principaux paramètres :

Le nombre moyen d' $\alpha$ -CDs incluses sur les chaînes de polyrotaxanes précurseurs

La densité de réticulation du gel « glissant ».

### **3.2.2 Stratégie de synthèse des polyrotaxanes, précurseurs des gels « glissants »**

Les gels « glissants » sont formés à partir de chaînes de polyrotaxanes et leur structure est en partie déterminée par le nombre de cyclodextrines incluses sur les chaînes « squelette ». Les polyrotaxanes utilisés lors de la formation des gels « glissants » ont été synthétisés dans l'optique de promouvoir le glissement des  $\alpha$ -CDs le long des chaînes « squelette » de poly(éthylène glycol) (BA-PEG). Ainsi tous les gels caractérisés dans cette étude ont été formés à partir de polyrotaxanes modérément complexés (entre 20 et 110  $\alpha$ -CDs par chaîne « squelette ») afin de permettre aux  $\alpha$ -CDs de se mouvoir le long des chaînes. Pour une chaîne de poly(éthylène glycol) de  $20000 \text{ g.mol}^{-1}$ , le nombre théorique d' $\alpha$ -CDs pouvant être incluses se situe aux alentours de 227. Cependant la solubilité des pseudo-polyrotaxanes en milieu aqueux diminue avec l'augmentation du nombre d' $\alpha$ -CDs incluses et il a été montré (cf. **Publication N°1** § 2.3.) que le maximum d' $\alpha$ -CDs pouvant être incluses sur une chaîne de poly(éthylène glycol) de  $20000 \text{ g.mol}^{-1}$  se situe aux alentours de 140. Ce résultat a depuis été confirmé par Girardeau *et al.* [27]. Ainsi la compacité des  $\alpha$ -CDs sur la chaîne « squelette » ne dépassera jamais les 50% ce qui permettra aux  $\alpha$ -CDs de

se mouvoir le long de la chaîne de BA-PEG avec un certain degré de liberté. Les caractéristiques des polyrotaxanes utilisés pour la formation des gels à points de réticulation glissants sont données dans la Table 3.1.

	[PEG] <sub>0</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> )	[CD] <sub>0</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> )	R <sub>0</sub> = [CD] <sub>0</sub> /[PEG] <sub>0</sub>	t <sub>c</sub> <sup>a</sup> (h)	N <sup>b</sup>
PR22	4.2	85	20	0.5	22 ± 3
PR35	3.3	99	30	0.5	35 ± 4
PR45	2.5	111	40	0.5	45 ± 4
PR58	2.3	113.5	50	0.5	58 ± 6
PR60	1.9	117.9	60	0.5	60 ± 6
PR67	1.8	120	70	0.5	67 ± 7
PR70	2.3	113.5	50	24	70 ± 7
PR80	1.6	124	80	0.5	80 ± 8
PR90	2	117.9	60	24	90 ± 9
PR120	2	117.9	60	48	120 ± 12

a) temps de complexation à 70°C. b) valeur expérimentale déterminée par RMN-<sup>1</sup>H.

**Table 3.1** : caractéristiques des polyrotaxanes utilisés pour la formation de gels « glissants ».

La nomenclature utilisée pour ces polyrotaxanes reflète le nombre moyen d'α-CDs incluses le long de la chaîne « squelette ». Ainsi le polyrotaxane PRx est un polyrotaxane dont le degré de complexation  $N = x$ .

Tous les polyrotaxanes ont été purifiés par lavage avec une solution de chlorure de sodium et par dialyse dans l'eau distillée afin d'éliminer respectivement le polymère non complexé et les α-CDs libres. Le nombre moyen d'α-CDs incluses par chaîne « squelette » a été déterminé par RMN-<sup>1</sup>H selon le principe exposé dans le chapitre précédent. Les chromatogrammes obtenus lors des expériences de SEC et les spectres UV-visible réalisés au maximum des pics d'élution ont permis de vérifier le « bouchonnage » effectif et d'obtenir une classification quantitative, concordante avec les résultats RMN-<sup>1</sup>H, des polyrotaxanes en fonction de leur volume hydrodynamique.

### 3.2.3 Réticulation intermoléculaire des polyrotaxanes

La réticulation intermoléculaire des polyrotaxanes est le deuxième point crucial dans l'architecture des gels « glissants ». En effet cette étape détermine la densité de réticulation du gel formé et permet d'obtenir un échelonnement des propriétés mécaniques. Ainsi tout au long de ce travail de thèse, une grande attention a été portée au contrôle de cette réaction et de nombreux types de réticulants ont été envisagés dans ce but.

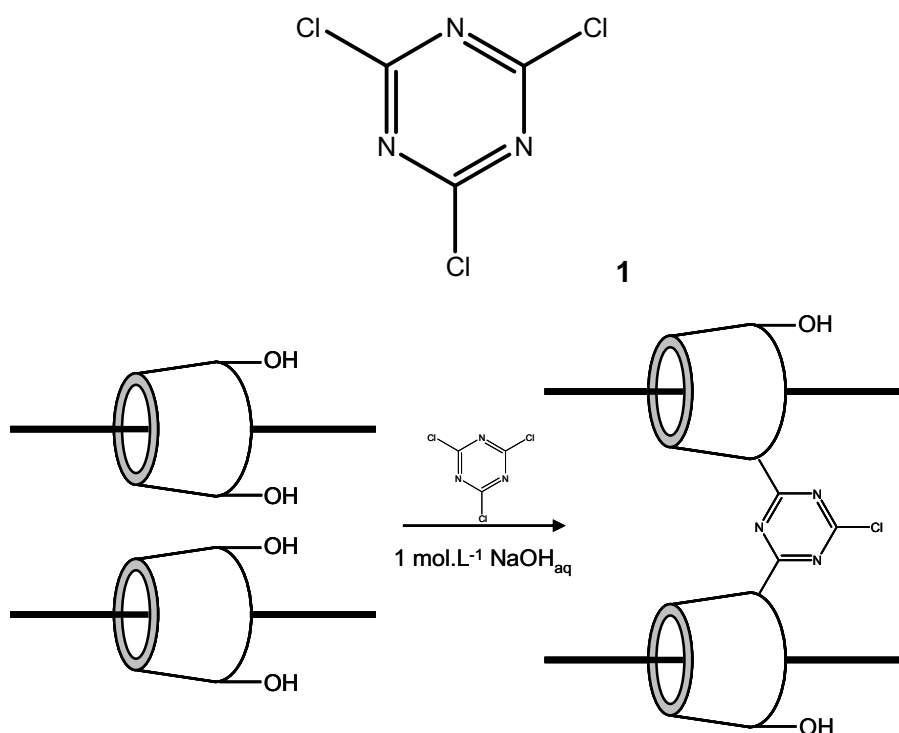
#### 3.2.3.1 Réticulants envisagés

La réaction de réticulation est soumise à de nombreuses conditions du fait de la topologie et des propriétés physico-chimiques des polyrotaxanes.

Premièrement, cette réaction doit avoir lieu dans un solvant des polyrotaxanes formés à partir du BA-PEG et des  $\alpha$ -CDs. Le nombre de solvants disponibles est alors très limité car les polyrotaxanes ne montrent une bonne solubilité que dans trois solvants : l'hydroxyde de sodium concentré ( $c \approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), le DMSO et dans une moindre mesure le DMF. La réaction de réticulation devra donc se dérouler préférentiellement dans un de deux premiers solvants afin d'obtenir un gel uniforme et homogène.

Deuxièmement, le principe de la formation des gels « glissants » est basé sur la réticulation intermoléculaire des polyrotaxanes via les  $\alpha$ -CDs incluses le long des chaînes de BA-PEG. Cette réaction fait appel aux fonctions hydroxyles largement présentes sur les deux faces des  $\alpha$ -CDs. Le réticulant doit donc montrer une forte réactivité vis-à-vis des fonctions hydroxyles présentes sur les  $\alpha$ -CDs mais doit également permettre l'obtention d'un gel homogène et isotrope. En effet une réactivité trop importante conduirait à la formation de nombreuses hétérogénéités dans la structure du gel à cause de la mauvaise dispersion du réticulant dans la solution de pré-gel lors de son introduction.

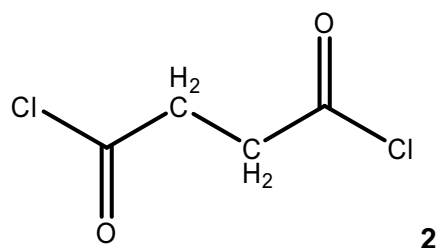
Lors des premiers travaux sur les gels « glissants » à base de polyrotaxanes, Okumura *et al.* [3] ont utilisé le 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (**1**) comme réticulant (Figure 3.9).



**Figure 3.9** : schéma réactionnel de la réticulation intermoléculaire par le 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine.

Ce composé montre une réactivité intéressante vis-à-vis des fonctions hydroxyles en conditions basiques ( $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}_{\text{aq}}$ ) qui permettent de transformer ces fonctions en groupements alcoolates plus réactifs ( $\text{pK}_{\alpha\text{-CD}}=12,33$ ) et de favoriser ainsi la dispersion des  $\alpha\text{-CDs}$  le long de la chaîne « squelette » par répulsion électrostatique [3]. Cependant, malgré de nombreuses tentatives, l'utilisation de ce réticulant fut impossible en raison d'une très faible réactivité vis-à-vis de notre système et de problème de solubilisation du réticulant dans l'hydroxyde de sodium molaire. En effet, le 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, dans les proportions et les conditions de synthèse rapportées dans la référence [3], se révèle très peu soluble et ne nous a pas permis d'obtenir une réticulation satisfaisante des polyrotaxanes. Quelques gels très souples ont pu être obtenus grâce à ce procédé mais un contrôle efficace de la réaction de réticulation nous est apparu comme impossible à obtenir avec ce composé. Nous avons donc dû envisager l'emploi d'autres systèmes de réticulation en vue d'obtenir une meilleure efficacité de la réaction et un contrôle de la densité de réticulation.

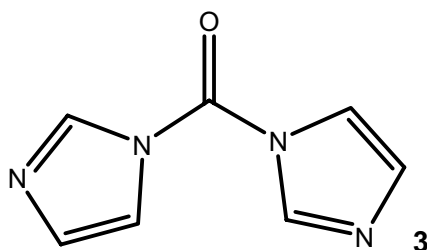
Dans un premier temps, l'emploi de dichlorures d'acides tel le chlorure de succinyle (Figure 3.10) a été envisagé. En effet ce type de composés montre une très forte réactivité vis à vis des fonctions hydroxyles. La réaction de réticulation ne peut alors plus être conduite en solvant aqueux mais dans des solvants tels le DMF et le DMSO.



**Figure 3.10** : formule du chlorure de succinyle.

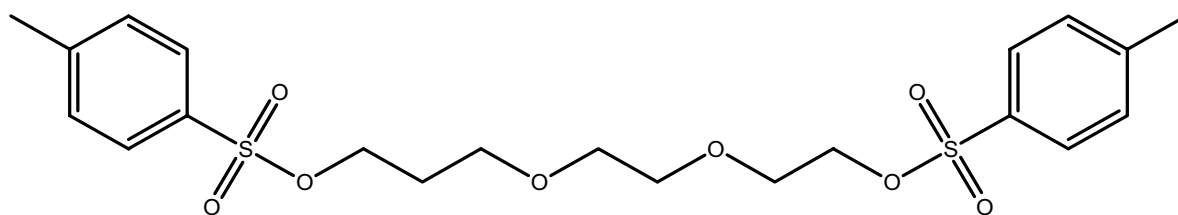
Malheureusement, la synthèse de gels « glissants » à partir de ces composés s'est de nouveau révélée être très délicate du fait de la difficulté à contrôler ces réactions (forte exothermicité) et des forts dégagements gazeux (HCl) se produisant au cours de la gélification et pouvant occasionner la destruction des molécules d' $\alpha$ -CDs par clivage. Les gels obtenus par ce procédé se sont montrés inadaptés à toute caractérisation ultérieure du fait de leur forte inhomogénéité (présence d'une forte porosité due au dégagement gazeux, problèmes de mise en œuvre lors de la formation des pièces de gels servant lors caractérisations mécaniques).

Nous avons ensuite envisagé l'emploi de la N,N'-carbonyldiimidazol [4] (Figure 3.11) dans des conditions proches de celles utilisées précédemment. Cependant ce réticulant n'a pas permis une nouvelle fois l'obtention des gels « glissants » avec un contrôle de la densité de réticulation. Les différents tests effectués à partir de ce système n'ont en effet pas permis d'obtenir de gélification.



**Figure 3.11** : formule de la N,N'-carbonyldiimidazol.

L'utilisation d'oligomères d'éthylène glycol fonctionnalisés en bouts de chaîne par des fonctions tosyles (Figure 3.12) a également été envisagée mais n'a pas permis l'obtention de gels « glissants » ; aucune gélification n'étant observée du fait de la trop faible réactivité de ce système vis à vis des fonctions hydroxyles présentes sur les  $\alpha$ -CDs.



4

Figure 3.12 : formule de poly(éthylène glycol) ditosyles

L'emploi de la divinylsulfone (DVS) (Figure 3.13) a mis un terme à notre recherche d'un réticulant efficace et souple d'utilisation pour la formation des gels « glissants ».

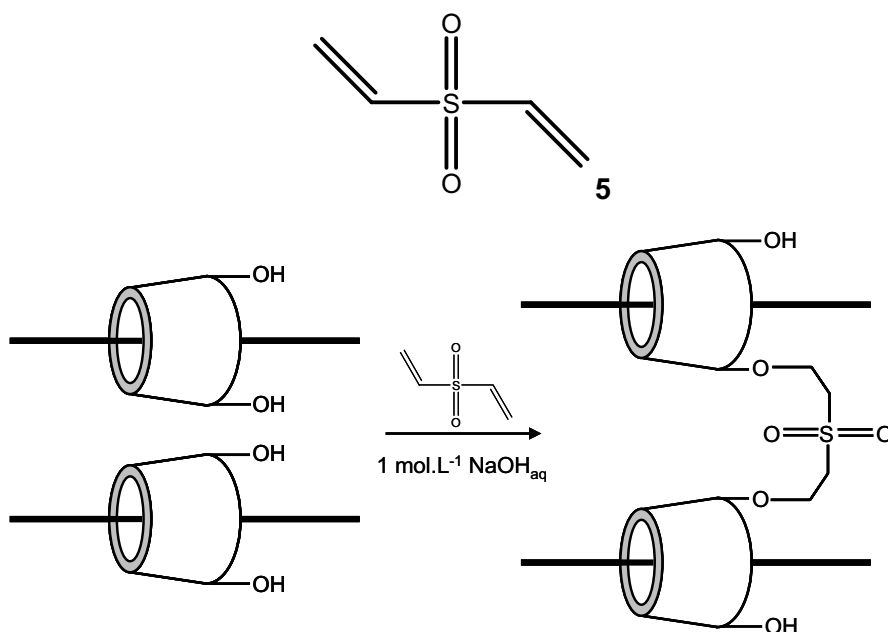
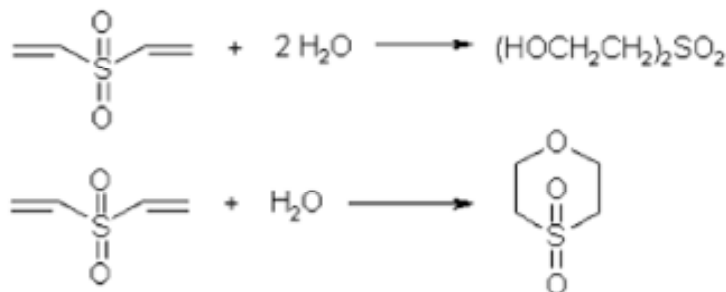


Figure 3.13 : schéma réactionnel de la réticulation intermoléculaire par le divinylsulfone.

En effet la DVS peut établir des liaisons covalentes entre les fonctions hydroxyles présentes sur les  $\alpha$ -CDs des polyrotaxanes. Cette réaction a lieu en milieu aqueux fortement basique ( $\text{pH} \geq 12$ ) [28] et permet le contrôle de la densité du gel « glissant » en fonction du nombre de moles de réticulant introduit. Ainsi on conserve les avantages du milieu très dissociant ( $\text{NaOH}_{\text{aq}}$ ) tout en obtenant une réactivité qui se rapproche de celles des chlorures d'acides. Par ailleurs, la cinétique de réticulation est assez lente pour permettre une bonne homogénéisation des solutions de pré-gels et une mise en œuvre facile des pièces de gels servant aux différentes caractérisations mécaniques. Ce réticulant nous est apparu comme un candidat idéal pour la formation des gels « glissants » et a permis une très grande avancée dans ce travail de thèse. Néanmoins, l'emploi de la DVS en milieu aqueux peut



conduire à des réactions parasites avec les molécules d'eau [28]. On donne ainsi en Figure 3.14. les deux types de réactions possibles entre l'eau et la DVS.



**Figure 3.14** : réactions parasites possibles entre la DVS et l'eau d'après la référence [28].

Ces réactions ne sont pas prépondérantes [28] et ne gênent en rien lors formation des gels « glissants ». En effet, le premier type de réaction conduit simplement à une neutralisation du réticulant qui ne pourra alors pas réagir sur notre système alors que le second type conduit, quant à lui, à la formation d'une molécule cyclique. Ces deux molécules seront alors éliminées lors des lavages effectuées après la prise en masse du gel.

Cependant un contrôle quantitatif du nombre de moles de réticulant réagissant sur notre système sera alors impossible à obtenir. La DVS permet donc le contrôle des propriétés mécaniques des gels « glissants » (donc un contrôle de la densité de réticulation) mais doit être utilisée en assez large excès par rapport aux nombres de fonctions hydroxyles présentes sur les cyclodextrines.

### 3.2.3.2 Synthèse des gels « glissants »

La réticulation intermoléculaire des polyrotaxanes conduisant à la formation des gels « glissants » a donc été réalisée grâce à la divinylsulfone (DVS). Ce réticulant permet de contrôler la densité de réticulation des gels « glissants » en faisant varier le nombre de moles de DVS introduites dans les solutions de pré-gels. Deux optiques distinctes ont été choisies pour la formation des gels « glissants ».

Dans un premier temps (cf. § 3.3.), le nombre de moles  $n_{PR}$  et la concentration  $c_{PR}$  en polyrotaxane dans les solutions de pré-gels ont été conservés constants tandis que le nombre de moles de réticulant introduit  $n_C$  a balayé une large gamme. Ainsi, dans chaque gel synthétisé selon cette procédure, le nombre de chaînes de polyrotaxanes présentes dans les gels « glissants » est une constante. Afin d'établir des comparaisons entre des gels « glissants » synthétisés à partir de polyrotaxanes possédant un nombre d' $\alpha$ -CDs incluses différent, le nombre de moles de réticulant  $n_C$  fut déterminé tel que :

$$K = \frac{n_C}{n_{CD}} \text{ avec } K \text{ constant} \quad (27)$$

$n_C$  : nombre de moles de réticulant (DVS)

$n_{CD}$  : nombre de moles de  $\alpha$ -CDs

Par la suite, devant les difficultés rencontrées lors de la formation de gels à partir de polyrotaxanes fortement complexés (problème de solubilisation due à l'augmentation de la masse de PR dans les solutions de pré-gels afin de garder  $c_{PR}$  constant), il a été décidé de travailler à concentration massique  $\Phi$  constante de polyrotaxanes dans les solutions de pré-gels. Elle a été fixée dès lors à  $\Phi = 0.15$  tandis que le nombre de moles de réticulant  $n_C$  a toujours balayé une large gamme afin d'obtenir des propriétés mécaniques variées.

Un récapitulatif des différents gels préparés lors de ce travail est donné en Table 74. Par ailleurs on définit pour la suite de cette étude la nomenclature utilisée pour la dénomination des gels à points de réticulation glissants. Ainsi le gel  $GxRy$  sera formé à partir d'un polyrotaxane comprenant  $x$  cyclodextrines par chaîne et le volume de réticulant ajouté à la solution de pré-gel sera de  $y \mu\text{L}$ .

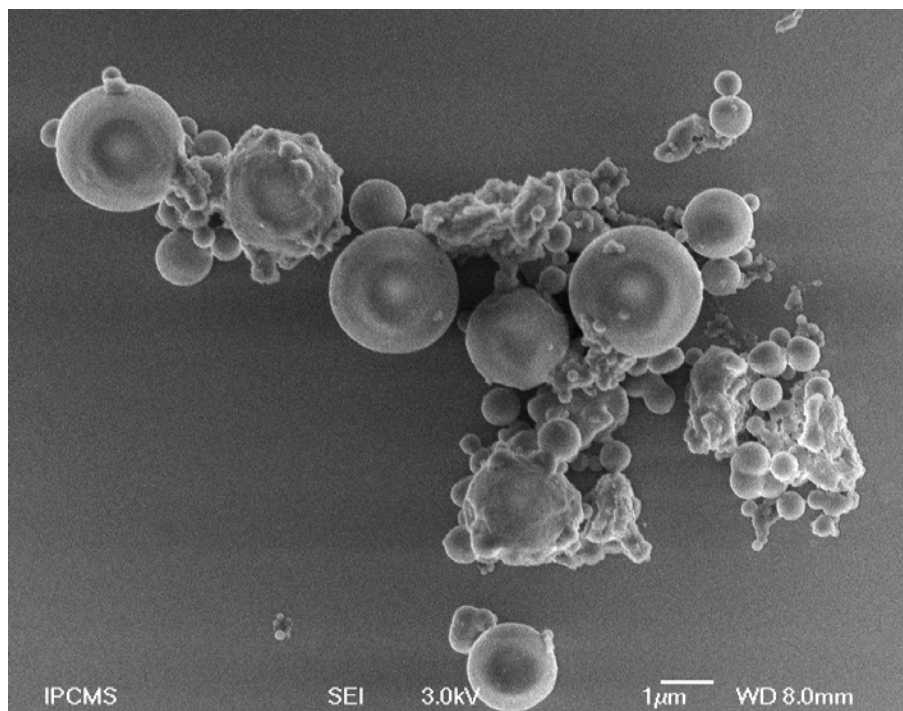
	<b>N</b>	<b>m<sub>PR</sub> (mg)</b>	<b>n<sub>PR</sub> (mmol)</b>	<b>V (μL)</b>	<b>n<sub>c</sub> (mmol)</b>
<i>G22R70</i>	20	150	3.80 10 <sup>-3</sup>	70	0.7
<i>G22R150</i>	20	150	3.80 10 <sup>-3</sup>	150	1.36
<i>G45R40</i>	45	150	2.35 10 <sup>-3</sup>	40	0.4
<i>G45R50</i>	45	150	2.35 10 <sup>-3</sup>	50	0.5
<i>G45R60</i>	45	150	2.35 10 <sup>-3</sup>	60	0.59
<i>G45R70</i>	45	150	2.35 10 <sup>-3</sup>	70	0.68
<i>G45R80</i>	45	150	2.35 10 <sup>-3</sup>	80	0.77
<i>G45R100</i>	45	150	2.35 10 <sup>-3</sup>	100	0.95
<i>G60R50</i>	60	150	1.91 10 <sup>-3</sup>	50	0.5
<i>G60R60</i>	60	150	1.91 10 <sup>-3</sup>	60	0.59
<i>G60R70</i>	60	150	1.91 10 <sup>-3</sup>	70	0.68
<i>G60R80</i>	60	150	1.91 10 <sup>-3</sup>	80	0.77
<i>G60R100</i>	60	150	1.91 10 <sup>-3</sup>	100	0.95
<i>G67R50</i>	67	150	1.76 10 <sup>-3</sup>	50	0.5
<i>G67R60</i>	67	150	1.76 10 <sup>-3</sup>	60	0.59
<i>G67R70</i>	67	150	1.76 10 <sup>-3</sup>	70	0.68
<i>G67R80</i>	67	150	1.76 10 <sup>-3</sup>	80	0.77
<i>G67R100</i>	67	150	1.76 10 <sup>-3</sup>	100	0.95
<i>G70R45</i>	70	150	1.70 10 <sup>-3</sup>	45	0.45
<i>G70R50</i>	70	150	1.70 10 <sup>-3</sup>	50	0.5
<i>G70R70</i>	70	150	1.70 10 <sup>-3</sup>	60	0.68
<i>G70R100</i>	70	150	1.70 10 <sup>-3</sup>	100	0.95
<i>G80R40</i>	80	150	1.53 10 <sup>-3</sup>	40	0.4
<i>G80R50</i>	80	150	1.53 10 <sup>-3</sup>	50	0.5
<i>G80R60</i>	80	150	1.53 10 <sup>-3</sup>	60	0.59
<i>G80R70</i>	80	150	1.53 10 <sup>-3</sup>	70	0.68
<i>G80R80</i>	80	150	1.53 10 <sup>-3</sup>	80	0.77
<i>G80R100</i>	80	150	1.53 10 <sup>-3</sup>	100	0.95
<i>G90R70</i>	90	150	1.39 10 <sup>-3</sup>	70	0.68
<i>G120R70</i>	120	150	1.10 10 <sup>-3</sup>	70	0.68

**Table 3.2 :** caractéristiques des gels « glissants » synthétisés pendant cette étude.

### 3.2.4 Synthèse de microbilles de gels « glissants »

Dans l'optique de potentielles applications pour les gels « glissants », nous avons synthétisé des billes de gels « glissants » par suspension. Cette étude a plus été un travail de perspective qu'une véritable étude approfondie mais à montrer la faisabilité de tels systèmes.

La synthèse de billes de gels « glissants » a été conduite en micro suspension en phase inverse dans le cyclohexane en utilisant comme précurseur un polyrotaxane dont la chaîne « squelette » a une masse moléculaire de  $2000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Les tensioactifs utilisés pour cette synthèse ont été le *Span 80* et le *Twin 20* et le protocole expérimental est décrit en partie expérimentale (cf. § 3.6.). Le degré de complexation de ce polyrotaxane a été déterminé par RMN- $^1\text{H}$  à  $N = 10$  soit environ la moitié de la couverture théorique maximale pour une chaîne « squelette » de cette masse moléculaire. Les résultats préliminaires obtenus sur ce type de réaction se sont montrés très intéressants. En effet, dès le premier essai, il a été possible d'obtenir des billes polydisperses de gels « glissants » dont on donne en Figure 3.15 le cliché SEM obtenu.



**Figure 3.15** : cliché SEM des billes de gels « glissants ».

On observe la présence de deux populations de billes de gels. La première population est caractérisé par un diamètre moyen de  $0.5 \mu\text{m}$  alors que la deuxième présente un diamètre

moyen plus important se situant autour des 2.5  $\mu\text{m}$ . Cependant on constate également sur le cliché de la Figure 3.15 que les billes de gels « glissants » ne sont pas parfaitement définies et que de nombreuses billes sont liées les unes aux autres. Néanmoins ce résultat est très encourageant puisqu'il intervient dans des conditions opératoires non optimisées. On peut notamment envisager de travailler dans des conditions plus diluées ou sous plus forte agitation afin d'obtenir des billes mieux définies. L'emploi de concentration en tensioactifs supérieure devrait également permettre de mieux contrôler la taille de bille.

### **3.3 Publication N°2 : des polyrotaxanes de haute masse moléculaire vers les réseaux topologiques glissants : les gels « glissants »**

Cet article regroupe les premiers résultats obtenus sur la synthèse et la caractérisation des gels à points de réticulation glissants. Il met l'accent sur la possibilité de contrôler la réaction de réticulation intermoléculaire afin d'obtenir des gels aux propriétés mécaniques variées.

Fleury G., Schlatter G., Brochon C., Hadziioannou G., *Polymer*, **2005**, 46, 8494-8501.

*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]*

**From high molecular weight precursor polyrotaxanes to supramolecular sliding networks. The 'sliding gels'**

**Guillaume Fleury, Guy Schlatter, Cyril Brochon and Georges Hadziioannou**

***Polymer*, 2005, Vol. 46, Pages 8494-8501**

Pages 8494 à 8501 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.125>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: [peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)

## **3.4 Caractérisation des gels « glissants »**

### **3.4.1 Introduction**

Les gels « glissants » constituent, comme nous l'avons vu auparavant, une troisième famille de gels dits topologiques. Leur structure supramoléculaire originale permet théoriquement une modification de la distribution de la masse moléculaire entre points de réticulation glissants et favorise de ce fait la relaxation du gel lors de l'application d'une contrainte. Dans l'optique d'établir les relations entre la structure du gel et ses propriétés, différents polyrotaxanes ont été synthétisés en contrôlant le nombre moyen d' $\alpha$ -CDs incluses par chaîne « squelette ». Le contrôle de la densité de réticulation du gel est assuré par l'emploi de la DVS lors de la phase de réticulation comme cela a été exposé précédemment. Ainsi les objectifs principaux de cette partie, dédiée à la caractérisation des gels « glissants », ont été la détermination de leurs structures moléculaires et l'étude de l'influence des paramètres de synthèse (nombre moyen d' $\alpha$ -CDs incluses par chaîne, densité de réticulation) sur cette structure. Pour cela, les techniques diffusives telles la diffraction de RX ou la DNPA ont été particulièrement utiles puisqu'elles permettent d'avoir accès directement à des informations pertinentes sur la structure du gel (cristallinité, organisation locale, longueurs de corrélation,...).

Par ailleurs, il nous est apparu important de mettre en exergue le caractère glissant des points de réticulation des gels. En effet c'est cette caractéristique qui rend aussi attirante l'étude expérimentale et théorique des gels à points de réticulation glissants. Ainsi une étude systématique par spectroscopie mécanique des gels « glissants » a permis la caractérisation des propriétés viscoélastiques de ces matériaux.

### **3.4.2 Etude du gonflement des gels « glissants »**

Une des caractéristiques remarquables des gels « glissants » est leur propension au gonflement. Dès les premières études sur les gels « glissants », ce caractère particulièrement intéressant dans l'optique d'applications de type « relargage » a été souligné [3]. Okumura et Ito [3, 4, 5] ont ainsi rapporté la possibilité pour ces gels d'absorber jusqu'à 400 fois leur propre poids d'eau. Cette observation apparaît d'autant plus



surprenante lorsque l'on sait que les polyrotaxanes de haute masse moléculaire ne sont que très peu solubles dans l'eau. Cependant aucune étude de l'influence du taux de réticulation ou du degré de complexation sur les propriétés de gonflement n'a été effectuée jusqu'à ce jour.

Une première étude du taux de gonflement a été réalisée dans l'article précédent (cf. § 3.3). Cette étude a été menée plus particulièrement sur un gel « glissant » avec pour solvant de gonflement l'eau. Elle a montré le fort pouvoir absorbant de nos systèmes dont le taux de gonflement peut atteindre jusqu'à 600%.

Bien que très proche dans leur architecture et la topologie des nœuds de réticulation, l'emploi de la divinylsulfone en tant que réticulant modifie assez fortement le comportement de nos systèmes. Nos gels « glissants » montrent toujours une forte propension au gonflement dans l'eau mais aussi dans certains solvants organiques (DMSO, DMF). Le gonflement des gels « glissants » a donc été observé à la fois dans l'eau mais aussi dans le DMSO.

### **Etude du degré de gonflement dans l'eau.**

#### *Effet de la densité de réticulation et du degré de complexation :*

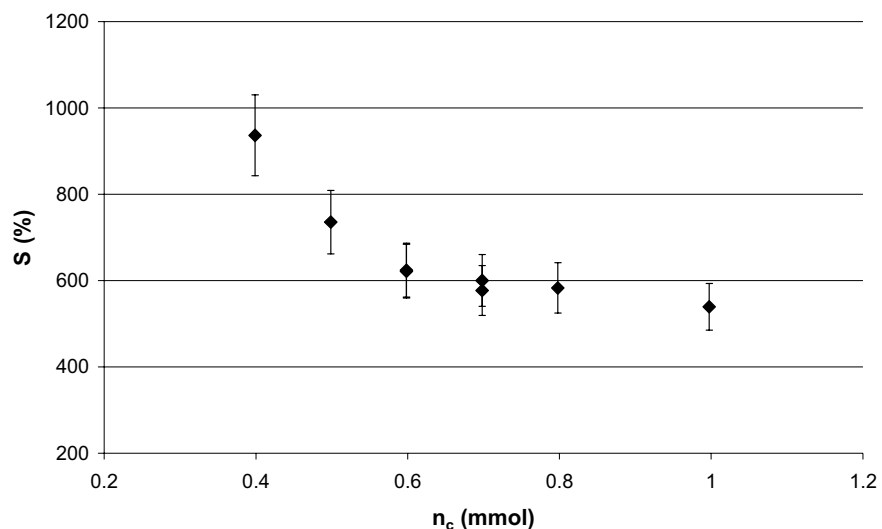
Une étude plus poussée a été conduite par la suite sur un nombre plus important de gels afin de pouvoir visualiser l'influence du taux de réticulation et du degré de complexation. Le taux de gonflement  $S$  est défini tel que :

$$S(\%) = \frac{W_s - W_D}{W_D} \times 100 \quad (28)$$

$W_s$  : masse du gel à l'équilibre de gonflement

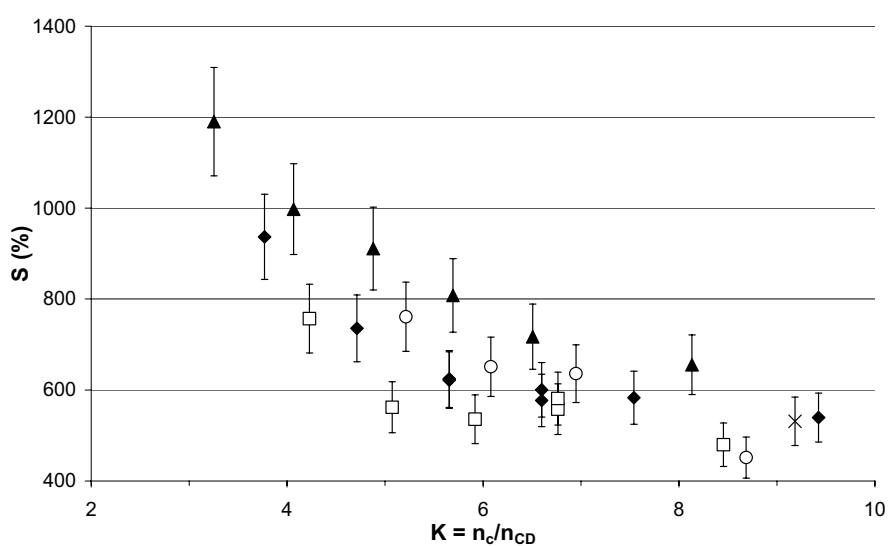
$W_D$  : masse du gel sec

Pour cette étude et contrairement à celle effectuée dans la **Publication N°2**, nous avons choisi de conserver la fraction massique en polyrotaxanes constante ( $\Phi_0 = 0.15$ ) et de faire varier sur une large gamme le nombre de moles de réticulant introduit. On donne en Figure 3.16 la courbe de gonflement dans l'eau obtenue pour un gel « glissant » formé à partir du polyrotaxane PR45 (cf. Table 3.2).



**Figure 3.16** : Evolution du taux de gonflement  $S$  dans l'eau en fonction du nombre de moles de réticulant introduit pour le gel « glissant » G45.

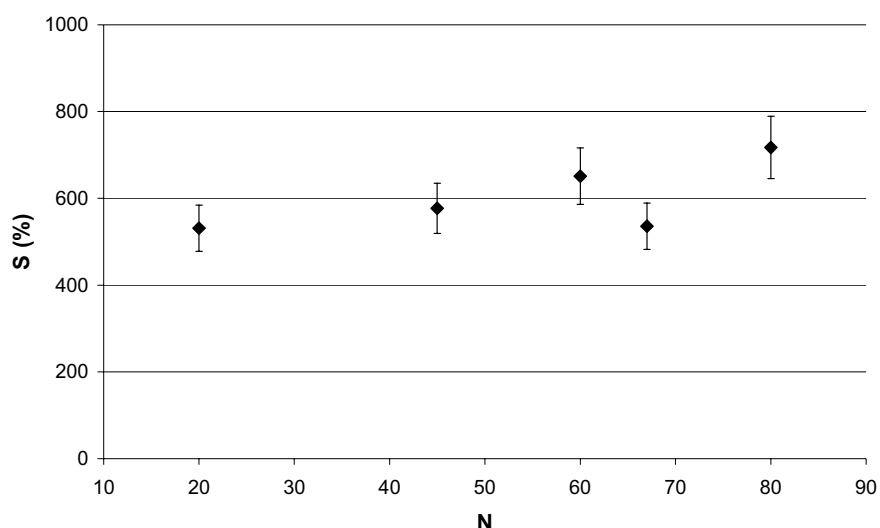
On retrouve la même allure de courbe que précédemment (cf. § 3.3.) même si on peut noter que les taux de gonflement exhibés par ces gels sont plus importants. Le plateau est également toujours présent pour les plus forts taux de réticulation. Le même travail a été effectué sur quatre autres gels « glissants » dont les précurseurs sont respectivement PR22, PR60, PR67 et PR80. La Figure 3.17 regroupe ainsi l'ensemble des taux de gonflement en fonction en fonction du facteur  $K$ . On rappelle ici que le facteur  $K$  permet de visualiser la proportion de molécules de réticulant par rapport à celle d' $\alpha$ -CDs présentes dans le système de réticulation.



**Figure 3.17** : évolution du taux de gonflement  $S$  dans l'eau en fonction du paramètre  $K$ .  $\times$  : G22,  $\blacklozenge$  : G45,  $\circ$  : G60,  $\square$  : G67,  $\blacktriangle$  : G80

L'ensemble des courbes de gonflement dans l'eau présente la même allure. Pour de forts taux de réticulation (supérieur à  $K = 6$ ), on observe toujours un plateau autour de 500-600 %. Pour de plus faibles taux, le degré de gonflement augmente avec la diminution de la densité de réticulation. La représentation  $S = f(K)$  permet d'obtenir une idée de l'influence du degré de complexation sur le degré de gonflement. En effet il permet de visualiser l'évolution du degré de complexation pour un nombre de moles de réticulant par  $\alpha$ -CD fixé. On constate ainsi que le taux de gonflement semble légèrement augmenter avec le degré de complexation même si cette évolution n'est pas très marquée.

Afin de mieux appréhender l'influence du degré de complexation  $N$  sur le degré de gonflement, la Figure 3.18 montre, cette fois ci, l'évolution du taux de gonflement en fonction du degré de complexation  $N$  pour des gels formés avec le même nombre de moles de réticulant.



**Figure 3.18** : variation du taux de gonflement en fonction du degré de complexation pour les gels « glissants » GxR70 ( $n_R = 0.7$  mmol).

Le degré de gonflement apparaît, une nouvelle fois, comme faiblement dépendant du nombre de cyclodextrines présentes sur la chaîne à nombre de moles de réticulant constant. Nous nous attendions à une forte variation du taux de gonflement avec le nombre de cyclodextrines sur la chaîne de polyrotaxane puisque les cyclodextrines sont des molécules polaires pouvant interagir fortement avec les solvants tels que l'eau ou le DMSO. Elles peuvent en particulier établir de nombreuses liaisons hydrogène avec les molécules de solvants. Toutefois des mesures précises sur les gels gonflés se sont révélées difficiles à réaliser.

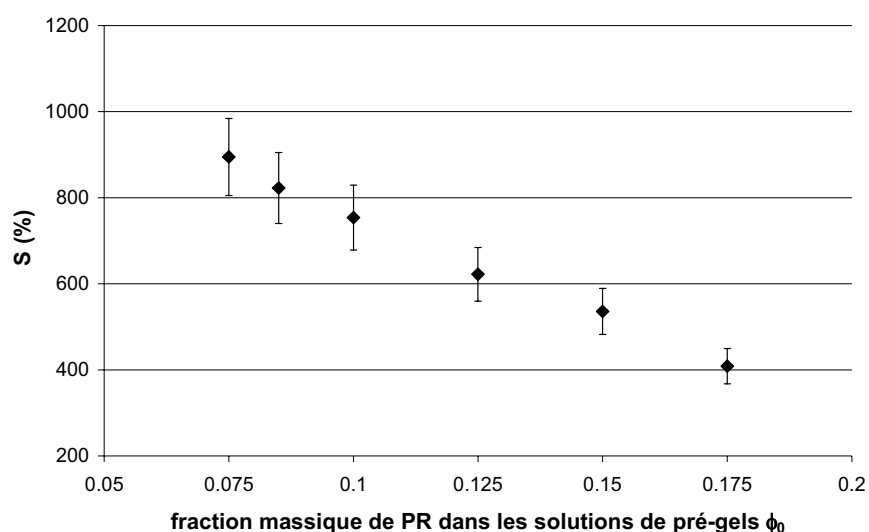
*Effet de la fraction massique en polyrotaxanes :*

Nous avons aussi exploré l'influence de la fraction massique en polyrotaxanes sur le taux de gonflement. Pour cela une série de gels préparés à partir du polyrotaxane PR67 a été synthétisée en conservant le nombre de moles de réticulant constant. La Table 3.3 résume les différents paramètres de ces gels « glissants » où GxMz correspond à un gel dont le polyrotaxane possède x  $\alpha$ -Cds par chaîne et dont la masse de polyrotaxane introduit lors de la formation du gel est de z mg.

	$m_{PR}$ (mg)	$n_{PR}$ ( $\mu$ mol)	$\Phi_{PR}$ (w/w)	$n_c$ (mmol)
G67M50	50	0.59	0.5	0.7
G67M75	75	0,88	0,75	0,7
G67M85	85	1	0,85	0,7
G67M100	100	1.17	0,1	0,7
G67M125	125	1.47	0,125	0,7
G67M150	150	1.76	0,15	0,7
G67M175	175	2.05	0,175	0,7

**Table 3.3 :** caractéristiques des gels « glissants » possédant différentes fraction massique en polyrotaxanes.

Les taux de gonflement de ces gels ont été déterminés dans l'eau par méthode gravimétrique et la variation du taux de gonflement en fonction de la fraction massique en polyrotaxanes est donnée en Figure 3.19.

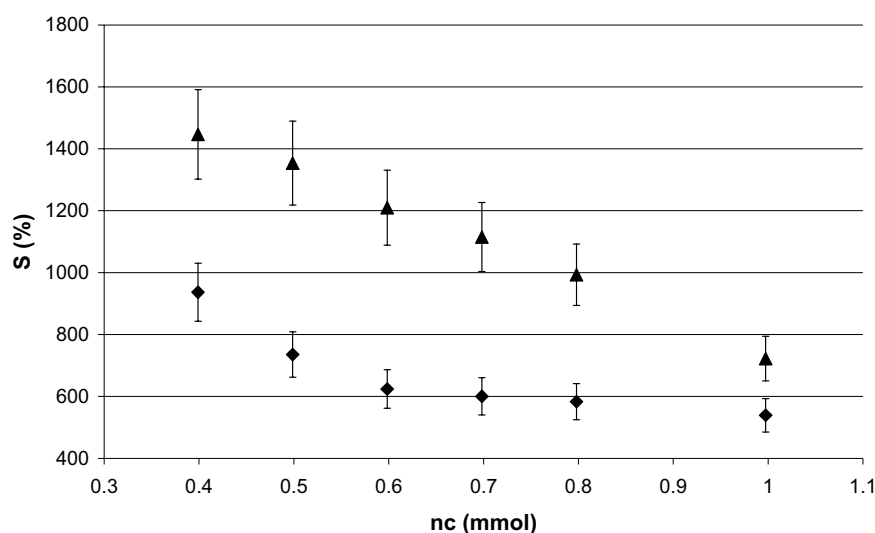


**Figure 3.19 :** évolution du degré de gonflement en fonction de la fraction massique en polyrotaxane (PR67) dans les solutions de pré-gels.

Le taux de gonflement  $S$  décroît linéairement avec la fraction massique en polyrotaxane introduit. Pour les plus faibles valeurs, il atteint 900 % tandis que pour les fractions massiques les plus importantes, il n'est que de 400 %. Ces différentes observations seront, dans la suite de ce travail, confrontées à l'étude rhéologique et structurale afin de mieux appréhender la structure et les propriétés de ces gels.

### Etude du degré de gonflement dans le DMSO.

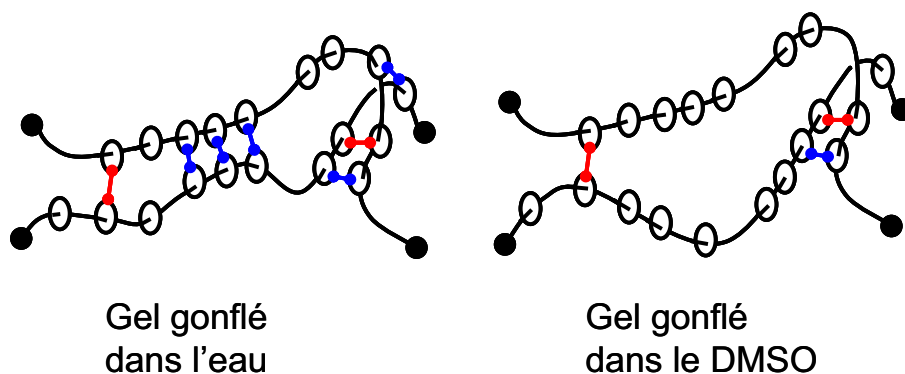
Néanmoins le taux de gonflement des gels « glissants » est encore plus important dans le DMSO. L'idée première d'utiliser le DMSO comme solvant de gonflement était d'essayer de mieux appréhender le rôle des liaisons non covalentes (susceptibles de lier les  $\alpha$ -CDs entre elles) dans nos systèmes et leur influence sur leurs propriétés. En effet le DMSO est un solvant qu'on qualifie souvent de dissociant. Il possède une forte constante diélectrique mais permet également de briser les agrégats de molécules. C'est ainsi un des meilleurs solvants des polyrotaxanes de haute masse moléculaire qui sont insolubles dans la plupart des solvants dont l'eau. On donne en Figure 3.20 la variation du taux de gonflement pour un gel synthétisé à partir du PR45 dans l'eau et le DMSO.



**Figure 3.20** : évolution du degré de gonflement pour le gel G45 dans l'eau (◆) et le DMSO (▲).

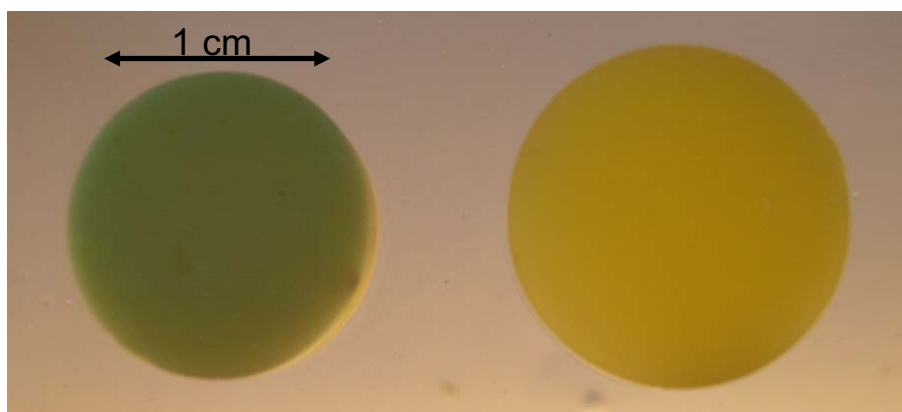
On observe que les courbes de gonflements dans l'eau ou le DMSO diffèrent de par leur allure. Le degré de gonflement dans le DMSO augmente linéairement avec la densité de réticulation alors qu'on observe un plateau dans l'eau pour les plus forts taux de réticulation.

A la fois dans l'eau et le DMSO, les taux de gonflement les plus importants sont obtenus pour les plus faibles taux de réticulation. Ils atteignent jusqu'à 1400 % dans le DMSO soit près du double de la valeur dans l'eau. On constate ainsi que le DMSO, de part sa meilleure affinité avec les précurseurs des gels « glissants », permet une expansion plus importante du réseau topologique. On peut rapprocher ce phénomène de l'élongation des chaînes polymères en bon solvant qui conduit à un gonflement notable de la pelote statistique par le solvant. L'établissement de nombreuses liaisons hydrogène dans l'eau peut également prendre une part importante dans l'évolution du degré de gonflement en établissant un deuxième réseau physique entre les chaînes de polyrotaxane réduisant ainsi son expansion (cf. Figure 3.21).



**Figure 3.21** : représentation schématique de l'organisation interne du réseau en fonction du solvant de gonflement. Les noeuds de réticulation glissants sont représentés en rouge tandis que les liaisons physiques de type liaisons hydrogène sont en bleu.

Ces différentes constatations se retrouvent au niveau de l'apparence des gels « glissants » dans les différents solvants. La **publication N°2** (cf. § 3.3.) soulignait l'augmentation de l'opacité des gels avec le taux de réticulation. Un gel possédant une faible densité de réticulation était un gel translucide alors que pour des plus hautes densités le gel est un gel opaque. Dans le DMSO, les gels opaques dans l'eau deviennent translucides comme le montre la Figure 3.22.



**Figure 3.22** : photographie du même gel « glissant » dans l'eau (gel opaque) et dans le DMSO (gel translucide).

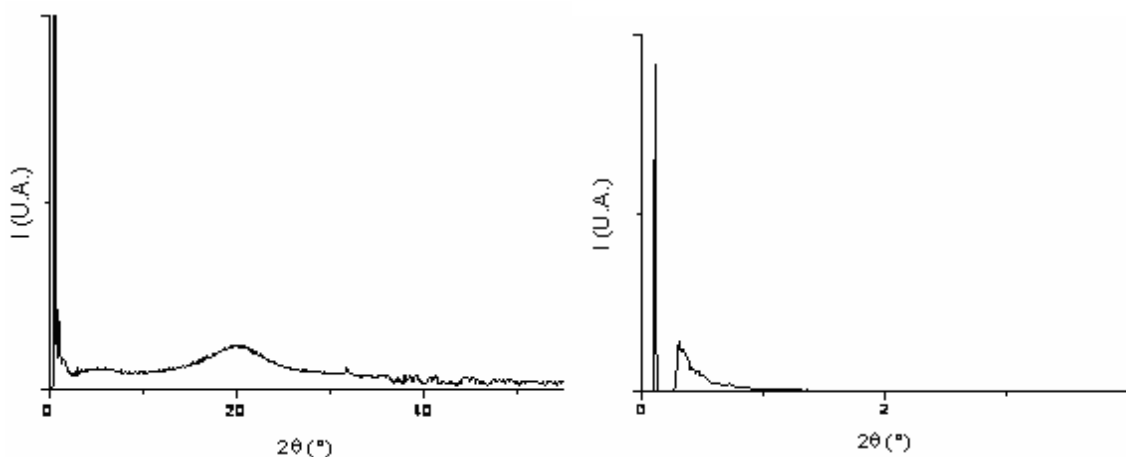
Cette observation simple permet de mesurer l'influence du solvant sur les propriétés des gels « glissants ». Ces différentes constatations seront rapprochées ultérieurement des caractérisations rhéologiques et structurales.

### **3.4.3 Caractérisation structurale des gels « glissants »**

La caractérisation structurale des gels « glissants » a été entreprise dans le but de comprendre l'organisation du gel au niveau microscopique. Pour cela nous avons utilisé plusieurs techniques permettant d'accéder à différentes échelles d'organisation dans nos gels.

#### **3.4.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X**

Dans un premier temps, des échantillons de gels « glissants » ont été caractérisés à température ambiante par diffraction des RX aux grands et aux petits angles afin d'avoir accès à une éventuelle structure cristalline présente au sein du gel. Les deux spectres RX présentés ci-dessous correspondent à un gel synthétisé à partir de polyrotaxane contenant 70  $\alpha$ -CDs par chaîne pour une densité de réticulation K évaluée à 3.8.



**Figure 3.23** : spectres RX d'un gel « glissant » sec formé à partir d'un polyrotaxane avec  $N=70$ .

Sur ces différents spectres, on constate que le pic à  $2\theta = 20^\circ$  est toujours présent. Cependant on n'observe pas de structure à plus grande échelle comme le confirme le spectre obtenu aux petits angles. Cette structure amorphe à grande échelle confirme une nouvelle fois l'absence de cristallisation des chaînes de BA-PEG lorsqu'elles sont complexées par les macrocycles de CDs. [29]. Le pic à  $2\theta = 20^\circ$  correspond toujours à la structure tunnel déjà observée sur les pseudo-polyrotaxanes et polyrotaxanes (cf. § 2.4.2. et § 2.4.3.). Cependant ce pic est beaucoup plus étalé et il nous informe de la destruction partielle de cette structure lors de la réaction intermoléculaire de réticulation. La structure présentée par ces spectres révèle toutefois le caractère fortement amorphe de ces gels.

### 3.4.3.2 Etude structurale de gels « glissants » par DNPA

L'étude en DNPA des gels « glissants » a été conduite dans deux principales gammes de vecteurs de diffusion  $q$  nous permettant d'avoir accès à deux échelles d'organisation.

#### **Etude des gels « glissants » dans le domaine intermédiaire :**

Les gels « glissants » ont également été caractérisés par DNPA afin d'accéder à leurs structures locales. Dans une première série de mesures réalisées au LLB dans le domaine de  $q$  intermédiaire ( $0.005$  à  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ ), des gels « glissants » formés à partir de polyrotaxanes contenant 70  $\alpha$ -CDs (PR70) par chaîne ont été caractérisés en fonction de leur densité de réticulation. On donne ci-dessous le tableau rappelant les différentes caractéristiques des gels testés sur le diffractomètre PAXY.

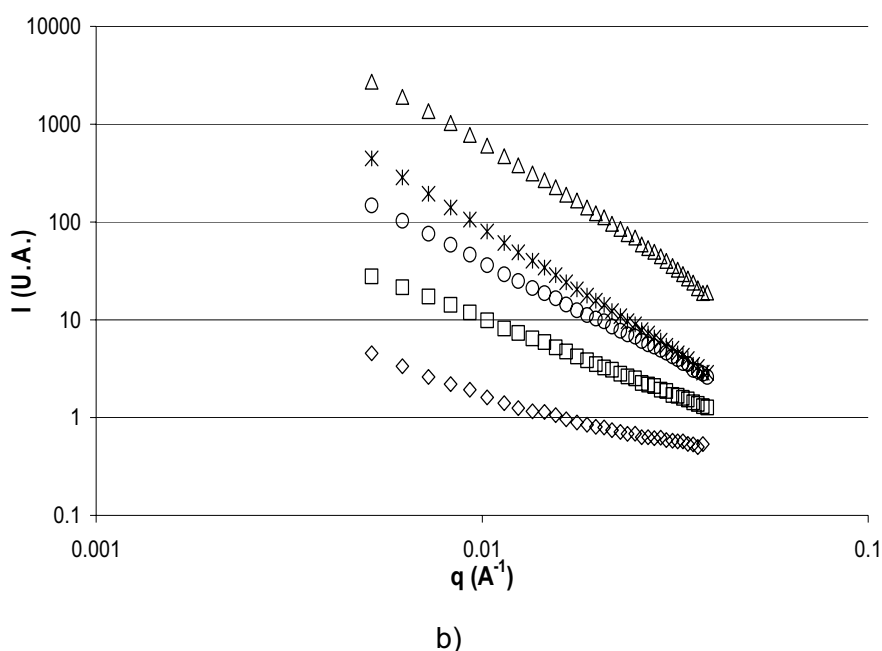


	<b>N</b>	<b>m<sub>PR</sub> (mg)</b>	<b>V (μL)</b>	<b>n<sub>c</sub> (mmol)</b>	<b>S (%)</b>
<i>G70R45</i>	70	150	45	0.45	510
<i>G70R50</i>	70	150	50	0.5	435
<i>G70R60</i>	70	150	60	0.59	382
<i>G70R70</i>	70	150	70	0.68	295
<i>G70R100</i>	70	150	100	0.95	230

**Table 3.4** : caractéristiques des gels « glissants » utilisés sur PAXY.

La longueur d'onde utilisée durant ces expériences de DNPA a été fixée à  $\lambda = 8 \text{ \AA}$  et la distance échantillon / détecteur a été portée au maximum des possibilités offertes sur le diffractomètre PAXY c'est-à-dire à 12 m. Ces paramètres ont été choisis afin d'avoir accès à des structures de l'ordre de la centaine d'Angstrom. Les mesures ont été conduites dans l'eau deutérée ( $D_2O$ ) à l'équilibre de gonflement ; les gels étant placés entre deux fines lames de quartz. L'ensemble des résultats a été traité afin de tenir compte de la sensibilité du détecteur, du bruit de fond incohérent et de la diffusion du solvant. Par ailleurs les gels « glissants » utilisés lors des mesures sur PAXY ont été testés dans un état de gonflement isotrope proche du maximum de gonflement.

Les résultats obtenus sont exposés en Figure 3.24.



**Figure 3.24** : courbes de DNPA obtenues pour la famille de gels « glissants » G70 pour différentes densité de réticulation.  $\diamond$  : G70R45,  $\square$  : G70R50,  $\circ$  : G70R60,  $\ast$  : G70R70  $\triangle$  : G70R100.

On constate sur la Figure 3.24 que les courbes de DNPA s'ordonnent bien en fonction du nombre de moles de réticulant introduit dans les solutions de pré-gels. Ainsi le gel G70R45 qui possède la plus faible densité de réticulation, montre une intensité diffusée nettement inférieure à celle du gel G70R100 le plus réticulé.

L'étude d'hydrogels possédant une forte propension au gonflement par des techniques de diffusion est très souvent rapprochée de celles de solutions de polymères semi-diluées. Ainsi pour un gel « idéal » (voir paragraphe théo), le facteur de forme utilisé pour caractériser sa structure est celui utilisé dans le cas des solutions semi-diluées de polymères. L'intensité diffusée  $I(q)$  peut alors s'exprimer selon une fonction de type Orstein-Zernicke dont on rappelle l'expression ci-dessous :

$$I(q) = \frac{I(0)}{(1 + q^2 \xi^2)} \quad (29)$$

$I(0)$  : intensité diffusée pour  $q=0$ .

$\xi$  : longueur de persistance.

En partant de l'hypothèse que les solutions semi-diluées de polymères sont des liquides pures, le facteur  $I(0)$  peut s'exprimer sous la forme :

$$I(0) = \frac{b_v k_B T \Phi^2}{K_{os}} \quad (30)$$

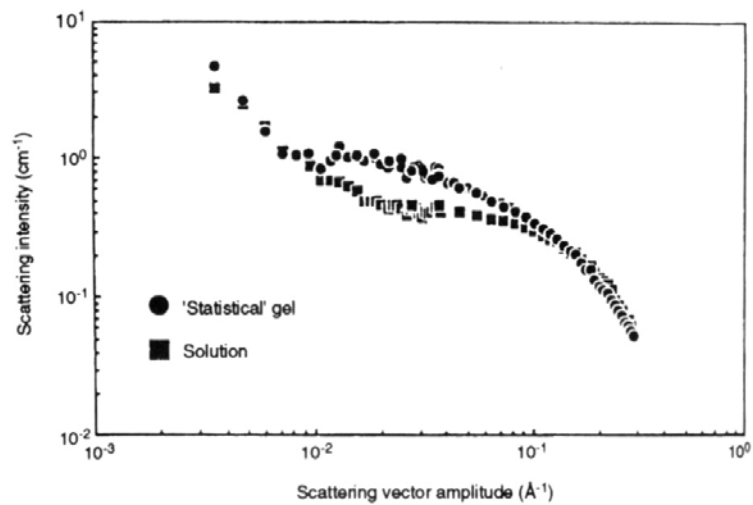
$b_v$  : facteur de contraste.

$\Phi$  : fraction volumique.

$K_{os}$  : module osmotique et  $K_{os} = \Phi \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \Phi} \right)_T$  où  $\Pi$  est la pression osmotique.

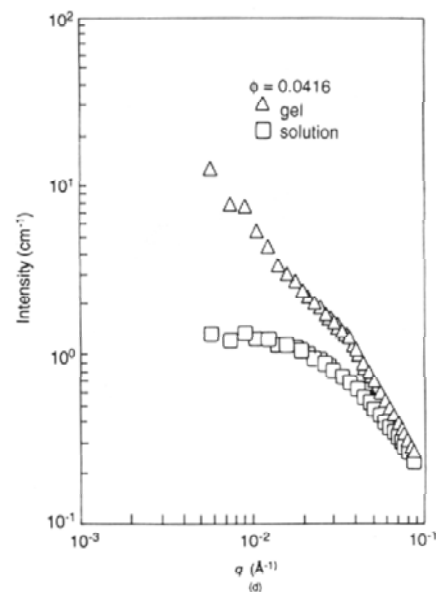
Cependant dans de nombreux cas, cette analyse ne permet pas de corrélérer correctement les données de DNPA obtenues expérimentalement avec la théorie. En effet on observe très souvent pour des faibles vecteurs d'onde  $q$  une augmentation très importante de l'intensité diffusée pour les systèmes gélifiés. Cette observation a été observée pour la première fois par Benoît et Picot en 1969 [30] et est aujourd'hui dénommée par le terme d'effet de Benoît-

Picot. La Figure 3.25 donne une illustration de l'effet de Benoît-Picot d'après les travaux de Mendes *et al.* [13].



**Figure 3.25 :** illustration de l'effet de Benoît-Picot pour un gel à l'équilibre de gonflement et la solution semi diluée de précurseurs pour une même fraction volumique d'après la référence [13].

Ce phénomène inattendu a depuis été relié à des fluctuations de concentration à grande échelle. Néanmoins le fait que la courbe de diffusion du gel rejoigne celle de la solution semi-diluée pour des faibles  $q$  est encore aujourd'hui controversé. En effet pour de nombreux systèmes gélifiés [13], l'excès de diffusion à faible  $q$  persiste comme on peut l'observer sur la Figure 3.26.



**Figure 3.26 :** courbes de diffusion obtenues par Mendes *et al.* pour un gel de polystyrène et la solution de polymère semi diluée associée.

Afin de tenir compte de ces fluctuations de concentration à grande échelle, Korbenstein *et al.* [32] ont construit une nouvelle expression pour l'intensité diffusée de tels systèmes sous la forme de deux termes. Au premier terme de forme lorentzienne, correspondant aux solutions semi-diluées, est additionné un second terme représentatif des fluctuations de concentration à grande échelle qu'on nomme terme de Debye-Bueche. Ce second terme est associé à la présence d'hétérogénéités dans la structure du gel à grande échelle. On donne ci-dessous l'expression de l'intensité diffusée proposée par Korbenstein *et al.* :

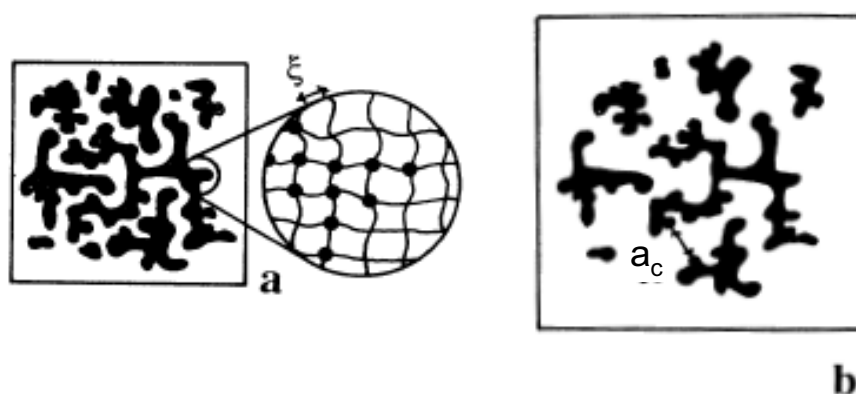
$$I(q) = \frac{I_{SD}(0)}{(1 + q^2 \xi^2)} + \frac{K' a_c^3}{(1 + q^2 a_c^2)^2} \quad (31)$$

$I_{SD}(0)$  : intensité d'un gel idéal ou de la solution semi-diluée associée pour  $q \rightarrow 0$  .

$K'$  : facteur proportionnelle aux fluctuations de concentration à grande échelle.

$a_c$  : longueur de corrélation associée aux hétérogénéités à grande échelle.

L'explication de ces fluctuations de concentrations à grande échelle est à rechercher dans la structure des gels gonflés qui présentent dans la plupart des cas des agrégats. Ces agrégats sont en fait des zones de forte concentration en chaînes polymères donc des zones où une réticulation importante a eu lieu pendant la formation du gel. Une représentation appropriée de la structure d'un gel gonflé présentant de nombreuses hétérogénéités a ainsi été donnée par Mendes *et al.* [33] et est retranscrite en Figure 3.27.



**Figure 3.27** : représentation schématique de la structure d'un gel dans son état de préparation (a) et à l'équilibre de gonflement (b) d'après la référence [33].

Dans le cas de nos systèmes, nous avons opté pour une construction du facteur de forme légèrement différente de celle proposée par Korbenstein *et al.* En effet nos courbes de DNPA montrent une double courbure (présence d'un point d'inflexion) faiblement prononcée observée auparavant dans de nombreuses études sur des gels au maximum de gonflement [34, 35, 36]. Cette construction de l'intensité diffusée est cependant une expression phénoménologique dont on donne la forme ci-dessous :

$$I(q) = \frac{I_{SD}(0)}{(1 + q^2 \xi^2)} + I_s(0) \exp\left(- (q\Xi)^p\right) \quad (32)$$

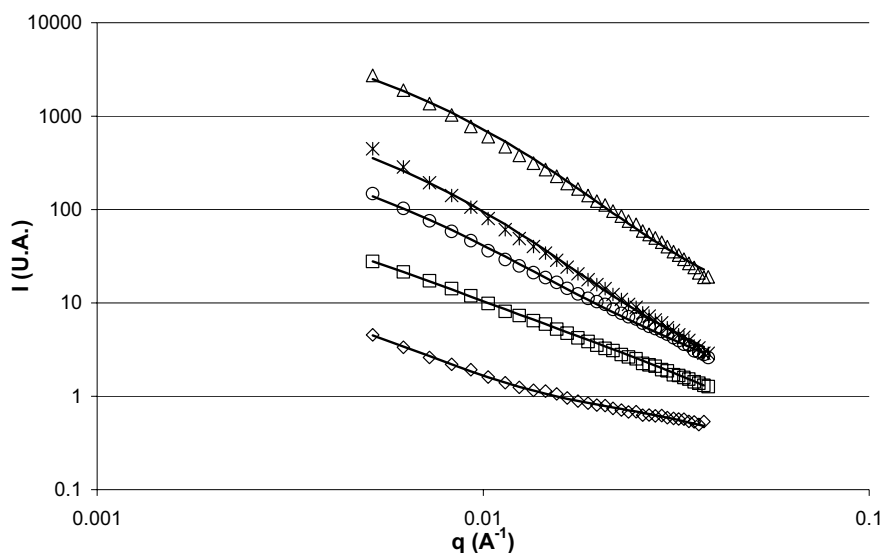
$I_s(0)$  : préfacteur correspondant à la contribution des fluctuations de concentration à grande échelle due aux hétérogénéités.

$\Xi$  : longueur de corrélation associée aux hétérogénéités. Elle est à rapprocher de la longueur  $a_c$  dans le facteur de forme proposé par Korbenstein *et al.*

$p$  : facteur relevant de la distribution des hétérogénéités dans le gel. Une valeur de 2 correspond ainsi à une distribution gaussienne des hétérogénéités dans le gel.

Le premier terme est à rapprocher de l'intensité diffusée d'une solution semi-diluée (forme Lorentzienne) tandis que le terme en exponentiel doit permettre de tenir compte de l'excès de diffusion aux faibles valeurs de  $q$ . Dans le cas des gels « glissants », la réticulation des solutions de pré-gels est une réticulation qu'on peut qualifier d'aléatoire. Ainsi la distribution des hétérogénéités apparaît comme nettement plus large qu'une distribution gaussienne. Horkay *et al.* [35] rapportent ainsi que pour des tels systèmes, une valeur plus faible du facteur  $p$  doit être utilisée. Dans la suite de cette étude, nous avons choisi de fixer le facteur  $p$  à la valeur 0,7 ce qui nous a permis d'obtenir une bonne corrélation entre la modélisation et les données expérimentales.

On donne ci-dessous les résultats des modélisations obtenues sur cette série de gels (Figure 3.28) et les différentes valeurs de longueurs de corrélation découlant de ces modélisations (Table 3.5).



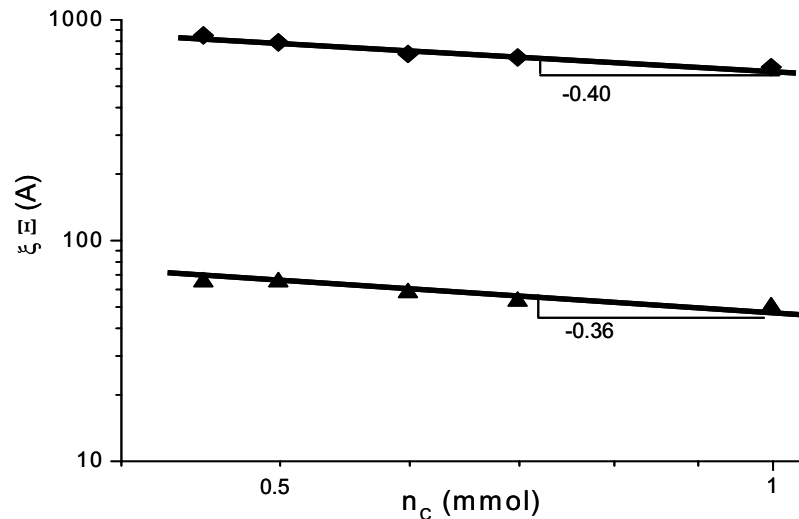
**Figure 3.28** : résultats des modélisations sur les gels « glissants » de la famille G70. .  $\diamond$  : G70R45,  $\square$  : G70R50,  $\circ$  : G70R60,  $\ast$  : G70R70  $\triangle$  : G70R100.

	$\xi$ (Å)	$\Xi$ (Å)
G70R45	65	850
G70R50	65	790
G70R60	58	700
G70R70	53	675
G70R100	50	610

**Table 3.5** : longueurs de corrélation déterminées à partir de l'expression de l'intensité diffusée donnée par l'équation 32.

On constate que les deux longueurs de corrélation diminuent avec la densité de réticulation du gel. Cette observation apparaît comme tout à fait attendue et confirme un contrôle de la densité de réticulation dans nos systèmes grâce à l'emploi de la DVS. La longueur de corrélation  $\xi$  a été allouée à la longueur statistique du réseau (cf. Figure 3.27) alors que  $\Xi$  représente la longueur de corrélation entre les différents agrégats. Ces derniers sont formés par un amas de chaînes fortement réticulées. On remarque de plus que l'intensité diffusée à faibles  $q$  augmente très fortement avec la densité de réticulation. Ce phénomène est à corréler avec l'augmentation des fluctuations de concentrations (augmentation en dimension et en nombre des agrégats) qui est amplifiée par l'introduction plus importante de réticulants.

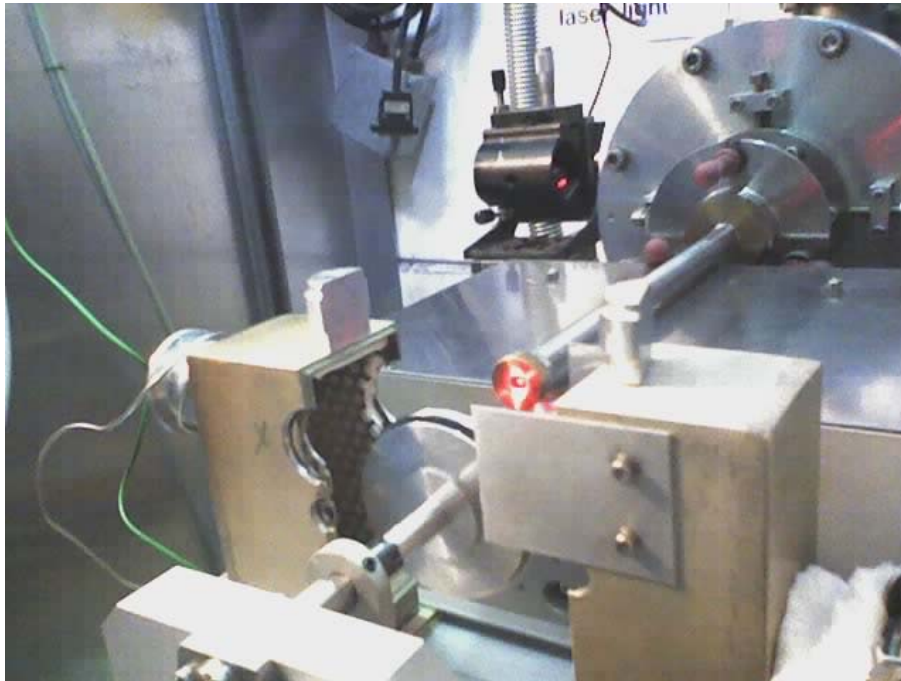
On note toutefois que les variations entre la densité de réticulation exprimée par l'intermédiaire du nombre de moles de réticulant introduit vis-à-vis des longueurs de corrélation  $\xi$  et  $\Xi$  sont à peu de choses près les mêmes (Figure 3.29).



**Figure 3.29** : évolution des longueurs de corrélation  $\xi$  et  $\Xi$  en fonction du nombre de moles de réticulant introduit dans les solutions de pré-gels.

Nous avons également envisagé d'étudier en DNPA les solutions de pré-gels afin de pouvoir observer les différences entre les deux comportements. Malheureusement les polyrotaxanes sont insolubles dans l'eau. Cependant cette étude sera menée ultérieurement dans le DMSO et pourra ainsi compléter de manière très intéressante les résultats déjà obtenus.

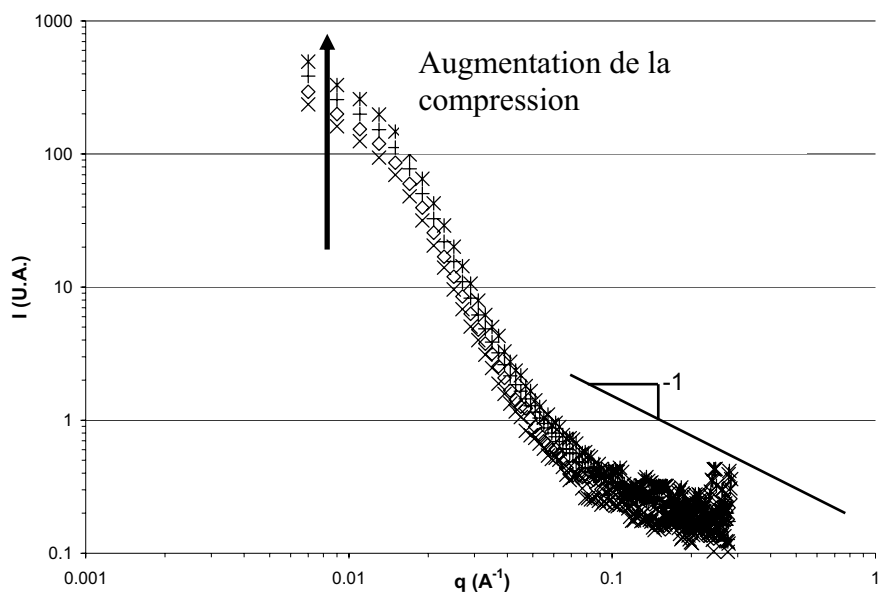
Une deuxième série d'expériences a été conduite au laboratoire Rutherford Appleton (ISIS-Oxford) sur le diffractomètre LOQ. L'optique de ces expériences était de solliciter les gels « glissants » en cisaillement oscillatoire tout en conduisant des expériences de DNPA sur l'échantillon. On donne ci-dessous une photographie du montage expérimental.



**Figure 3.30** : photographie du rhéomètre disponible sur le diffractomètre LOQ.

Devant l'impossibilité de conduire les expériences dans le solvant de gonflement (les plateaux du rhéomètre sont en position verticale), les gels « glissants » utilisés pendant ces mesures ont été des gels très réticulés dont la nature se rapproche plus des élastomères que des hydrogels. Ils ont été synthétisés à partir du précurseur PR120 pour une forte densité de réticulation (G120R100). Malheureusement le rhéomètre disponible sur le diffractomètre LOQ a très vite montré ses limites : il a en effet été impossible de conduire de mesures en mode oscillatoire et le contrôle des paramètres de mesures (déformation imposée, fréquence) est apparu comme assez aléatoire. Devant ces complications, nous avons opté pour la conduite de mesures statiques sur les gels « glissants » entre les deux plateaux du rhéomètre. Toutefois nous avons effectué des mesures à différents stades de compression sur le gel « glissant » G120R100. On donne ci-dessous les résultats obtenus pour différents ratios de déformation.





**Figure 3.31** : courbes de DNPA obtenues sur le gel « glissant » G120R100 pour différentes compressions de l'échantillon. X : G120R100 relaxé, ◇ : G120R100  $\Lambda=17\%$ , + : G120R100  $\Lambda=33\%$ , \* : G120R100  $\Lambda=50\%$ .

Les courbes présentent la même allure caractéristique que celles obtenues sur le diffractomètre PAXY et montrent toujours un important excès de diffusion à faible  $q$ . Nous avons utilisé le même modèle (cf. équation 32) que précédemment afin de visualiser l'influence de la compression sur la structure du gel. Néanmoins les données obtenues sur LOQ couvrent un plus grand domaine de  $q$  et le facteur de forme utilisé auparavant ne permet pas de reproduire le comportement pour les  $q$  importants. On constate d'ailleurs dans ce domaine un brusque changement de courbure (au environ de  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) où la pente de la courbe se rapproche très fortement de l'unité. Ce phénomène est peut être à associer à la formation par réticulation intramoléculaire de tubes composés de quelques unités de cyclodextrines le long de la chaîne « squelette ». En effet les gels « glissants » utilisés pendant cette série de mesures étaient très fortement réticulés et la probabilité de réaction intramoléculaire est donc augmentée très fortement. Un tableau récapitulatif de cette série d'expériences est donné ci-dessous et regroupe les longueurs de corrélation  $\xi$  et  $\Xi$  ainsi que le ratio de déformation en compression imposé à l'échantillon.

	ratio de déformation $\Lambda$ (%)	$\xi$ (Å)	$\Xi$ (Å)
G120R100	50 %	32	440
G120R100	33%	35	470
G120R100	17%	40	515
G120R100	non déformé	45	550

**Table 3.6 :** longueurs de corrélation pour le gel G120R120 à différents ratios de compression déterminées à partir de l'expression de l'intensité diffusée donnée par l'équation 32.

On retrouve dans le cas du gel non déformé des valeurs de  $\xi$  et  $\Xi$  assez proches de celles obtenues sur PAXY. Néanmoins elles apparaissent comme légèrement plus faibles et cette observation peut être corrélée avec un fort degré de complexation du polyrotaxane précurseur pour cette série de gels. De plus les mesures de DNPA ont été effectuées à l'air libre et non dans le solvant de gonflement ce qui a sûrement conduit à un séchage relatif de l'échantillon. Ces deux constatations permettent d'expliquer de façon cohérente les valeurs légèrement plus faibles des longueurs de corrélation pour ce gel. On constate par ailleurs que l'intensité diffusée augmente avec la compression de l'échantillon. En effet la compression du gel conduit à une augmentation de la densité du gel et donc par conséquence de l'intensité diffusée.

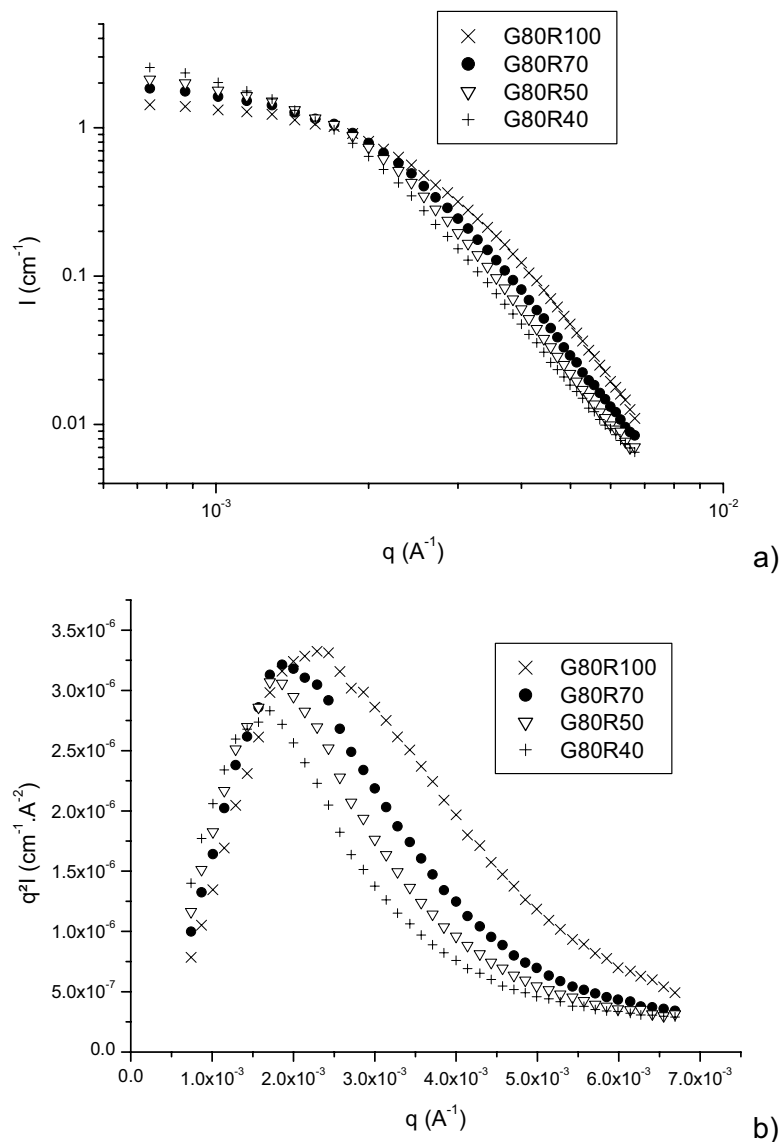
Aucune anisotropie n'a été observée sur les clichés de diffusion lors de l'application de la compression sur les gels. La direction de la force de compression et celle du flux de neutrons sont en effet colinéaires de part le dispositif expérimental utilisé. L'effet de la compression aurait été plus visible si la direction de la force de compression et celle du flux de neutrons avaient été perpendiculaires.

### **Etude des gels « glissants » à grandes échelles :**

Au vu des résultats précédemment exposés dans ce chapitre, nous avons voulu recueillir de plus amples informations sur les hétérogénéités présentes dans les gels « glissants ». C'est ainsi qu'une troisième série d'expériences a été réalisée à l'institut Laue-Langevin de Grenoble et plus particulièrement sur le diffractomètre D11. L'intérêt principal de conduire des mesures de DNPA sur D11 est la possibilité pour l'expérimentateur d'explorer des très faibles valeurs de  $q$  et donc d'avoir accès à des structures de grandes tailles. D11 a été

développé dans cette optique et la distance échantillon détecteur peut ainsi être portée jusqu'à 36,7 m. Un choix adéquat de la longueur d'onde utilisée pendant ces expériences ( $\lambda = 12 \text{ \AA}$ ) nous a donc permis de réaliser ces expériences dans la gamme de vecteurs d'onde  $7,4 \cdot 10^{-4} - 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ .

Les expériences ont été conduites dans le  $D_2O$  sur une série de gels formés à partir du précurseur PR80 possédant différentes densités de réticulation. Les résultats ont été traités en tenant compte de la sensibilité du détecteur, du bruit de fond incohérent et de la diffusion du solvant. Ces données ont été également normalisées par rapport à la diffusion d'un échantillon d'eau hydrogénée afin d'obtenir les intensités diffusées en unité absolue ( $\text{cm}^{-1}$ ). On donne ci-dessous les résultats tout à fait surprenants obtenus pour cette série de gels « glissants ».



**Figure 3.32** : courbes de DNPA obtenues sur la famille de gels « glissants » G80. a)  $I(q)=f(q)$ , b) tracé de Kratky.

On retrouve les résultats obtenus au LLB pour les plus grands vecteurs d'onde vis-à-vis de la densité de réticulation : les gels « glissants » les plus réticulés montrent une intensité diffusée plus importante. Cependant on constate que pour les plus faibles vecteurs d'onde ce classement est inversé. De plus il apparaît que les différentes courbes de DNPA se croisent en un point unique aux alentours de  $q = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Nous reviendrons ultérieurement sur la signification de ce point de croisement commun. La position du pic dans le tracé de Kratky (Figure 3.32b) permet de mettre en évidence une longueur de corrélation caractéristique de nos systèmes clairement dépendante du taux de réticulation. On définit ainsi  $q_{MAX}$  qui n'est autre que la valeur de  $q$  pour laquelle on obtient le maximum dans le tracé de Kratky. Elle se déplace ainsi vers les plus grandes valeurs de  $q$  avec l'augmentation de la densité de réticulation. Cette observation apparaît cohérente puisque plus le système est réticulé plus la distance entre noeuds va être faible donc  $q_{MAX}$  grand.

Cependant il a été très difficile d'employer pour cette série de mesure le facteur de forme utilisé auparavant. En effet, au vu des très faibles valeurs de  $q$ , la composante lorentzienne du facteur de forme est très difficile à déterminer. Nous avons donc opté pour une autre approche dérivée des travaux de Guinier et Fournet [36] et basée sur l'organisation de particules dans un réseau déformé de type cubique face centrée. Ce traitement a depuis été utilisé dans de nombreux travaux [37, 38, 39] et permet d'obtenir une approximation de la taille des particules constituant le système. La distance moyenne entre les centres des particules est alors corrélée avec la position de  $q_{MAX}$  selon l'équation ci-dessous :

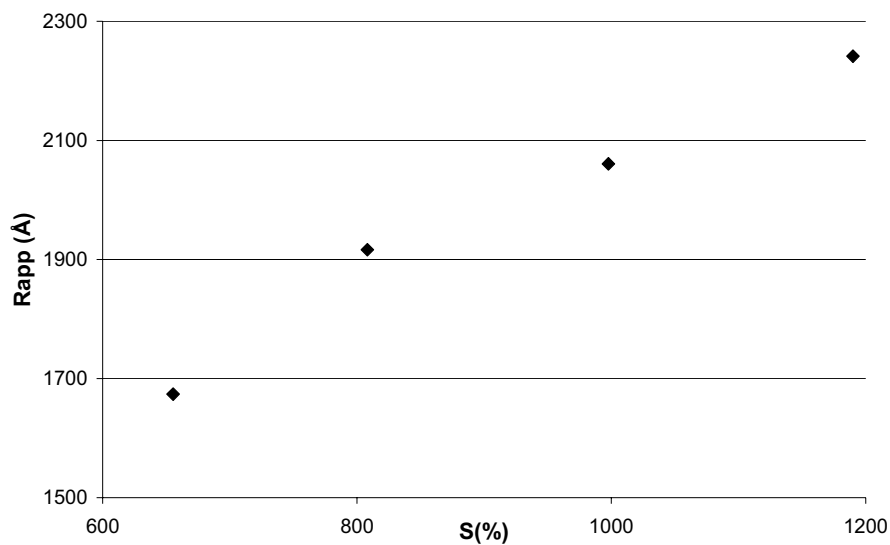
$$D_{app} = 1.22 \left( \frac{2\pi}{q_{MAX}} \right) \quad (33)$$

On donne dans la Table 3.7 les valeurs de  $D_{app}$  déterminées à partir des pics de corrélation obtenus dans le tracé de Kratky. Il est alors possible d'obtenir une approximation du rayon des particules  $R_{app}$  considérant leur rayon comme égal à  $D_{app}/2$ .

	$q_{MAX} (\text{\AA}^{-1})$	$D_{app} (\text{\AA})$	$R_{app} (\text{\AA})$
G80R40	$2,29 \cdot 10^{-3}$	4480	2240
G80R50	$2 \cdot 10^{-3}$	4120	2060
G80R70	$1,86 \cdot 10^{-3}$	3830	1915
G80R100	$1,71 \cdot 10^{-3}$	3350	1875

**Table 3.7 :** longueurs de corrélation des gels « glissants » de la famille G80.

Les résultats obtenus mettent en évidence la présence dans nos systèmes de particules de très grandes dimensions. Une hypothèse permettant d'expliquer la présence de telles particules est de relier le rayon  $R_{app}$  au rayon des hétérogénéités (clusters formés par des amas de chaînes fortement réticulées) présentes dans notre système comme le montre la Figure 3.27. Cette interprétation permettrait également d'expliquer la diminution de  $R_{app}$  avec l'augmentation de la densité de réticulation. En effet plus la densité de réticulation est importante moins ces clusters peuvent être gonflés par le solvant. On donne ainsi en Figure 3.33 la variation de  $R_{app}$  en fonction du taux de gonflement des gels « glissants » étudiés.



**Figure 3.33** : variation de  $R_{app}$  en fonction du taux de gonflement des gels « glissants ».

On constate bien une corrélation entre les mesures macroscopiques de degré de gonflement et les mesures microscopiques de  $R_{app}$  même si le faible nombre de points expérimentaux ne permet pas d'obtenir de façon certaine la loi de variation de  $R_{app} = f(S)$ .

Une deuxième constatation marquante est à effectuer sur les courbes de DNPA présentées en Figure 3.32a. On observe en effet un point d'intersection commun à toutes les courbes. Ce point de croisement se situe à une valeur de  $q$  proche de  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Les courbes de DNPA se classent toujours en fonction de la densité de réticulation du gel « glissant » mais au niveau de ce point, il y a inversion de cet ordre. Ce sont ainsi les gels les moins réticulés qui présentent l'intensité diffusée la plus importante pour les plus faibles valeurs de  $q$ . Au-delà de  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , on retrouve l'ordre inverse déjà observé sur les

expériences de diffusion réalisées à plus petites échelles sur les diffractomètres PAXY ou LOQ. Ce phénomène est à rapprocher de l'évolution du degré de gonflement des gels « glissants » en fonction de la densité de réticulation. Bastide *et al.* [40] ont montré que l'intensité diffusée pour  $q \rightarrow 0$ , dans le cas de systèmes gonflés comprenant de nombreuses hétérogénéités, est directement reliée à la concentration volumique en motifs élémentaires dans le système et aux différence de concentration entre les parties fortement réticulées et la matrice homogène. L'effet de dilution des hétérogénéités produit par l'augmentation du degré de gonflement conduit ainsi à l'augmentation des fluctuations de concentrations entre les agrégats (« frozen blobs ») et la matrice homogène constituant le réseau. Ces fluctuations sont accrues avec le degré de gonflement et permettent d'expliquer le plus haut niveau d'intensité diffusée à  $q \rightarrow 0$  pour les gels « glissants » exhibant le degré de gonflement le plus important. Un deuxième facteur est également à prendre en compte : il se produit un écrantage des corrélations spatiales au fur et à mesure que l'échelle d'observation s'accroît réduisant la part due aux hétérogénéités dans l'intensité diffusée.

Une loi d'échelle a été proposée afin de corréliser le degré de gonflement (ou la concentration volumique en monomère) avec l'intensité diffusée pour  $q \rightarrow 0$  et a été exprimée sous la forme suivante :

$$I(q \rightarrow 0) \propto \Phi^{-t} \propto Q^t$$

$I(q \rightarrow 0)$  : intensité diffusée pour  $q \rightarrow 0$ .

$\Phi$  : concentration volumique en motifs élémentaires.

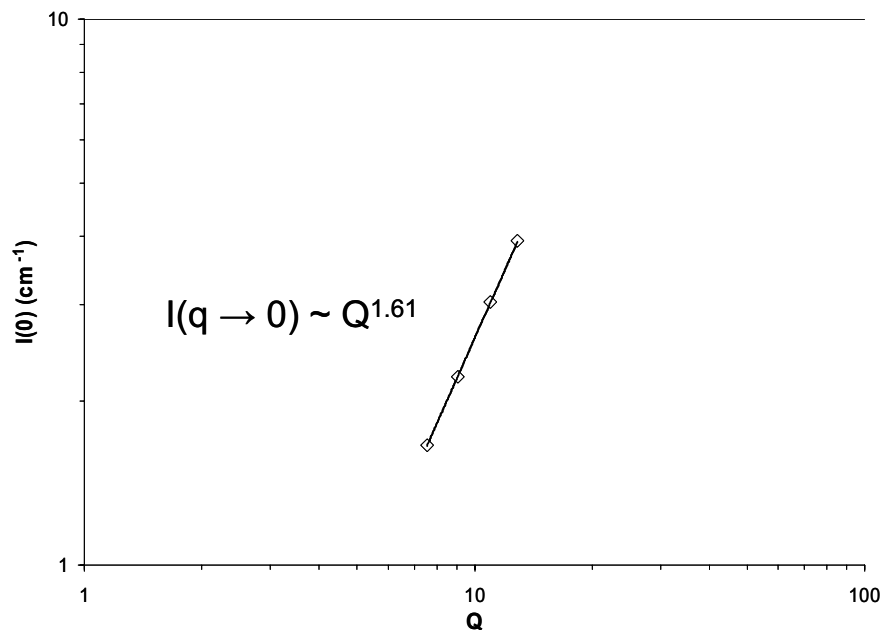
$Q$  : degré de gonflement exprimé en volume tels que  $Q = \frac{V_{\text{gonflé}}}{V_{\text{sec}}}$ .

On rappelle ci dessous les caractéristiques des gels « glissants » caractérisés lors de ces expériences de DNPA.

	$n_c$ (mmol)	$I(q \rightarrow 0)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$Q$
G80R40	0.4	3.92	12.90
G80R50	0.5	3.03	10.97
G80R70	0.68	2.21	9.08
G80R100	0.95	1.66	7.55

**Table 3.7** : caractéristiques des gels « glissants » de la famille G80.

On donne en Figure 3.34 la variation de l'intensité diffusée  $I(q \rightarrow 0)$  en fonction de  $Q$ .



**Figure 3.34** : évolution de l'intensité  $I(q \rightarrow 0)$  en fonction du degré de gonflement.

On retrouve ici une variation de l'intensité diffusée en fonction du taux de gonflement comparable avec les résultats déjà observés dans la littérature [6, 40]. La valeur élevée de cet exposant révèle l'importance des effets de dilution dans la diffusion à faibles  $q$  dans les systèmes gonflés.

### 3.4.3.3 Conclusion

Ces différentes études menées aussi bien en DNPA qu'en diffraction des rayons X nous ont permis de mieux appréhender la structure des gels « glissants ». A partir des résultats obtenus en diffraction des rayons X et de l'étude en DSC, il a été montré que les gels « glissants » ne présentent pas de structure de type cristalline. Tout comme dans le cas des polyrotaxanes, l'inclusion des cyclodextrines sur la chaîne polymère conduit à la disparition des parties cristallines présentes notamment au sein du polymère de départ. Les spectres RX ne montrent aucune organisation périodique au sein de ces systèmes ce qui révèle leurs caractères fortement amorphes.

L'étude en DNPA a permis de caractériser plus précisément la structure de nos gels. Deux longueurs de corrélation ont pu être mis en évidence à partir des différents clichés. Elles ont été respectivement reliées à la longueur caractéristique du réseau entre deux points de réticulation et à la présence d'hétérogénéités à plus grande échelle. Une étude précise des ces hétérogénéités a permis de mesurer leur importance au sein de la structure du gels et d'obtenir un idée approximative de leur taille fortement dépendante de la densité de réticulation du gel. Enfin le degré de gonflement des gels « glissants » a pu être corrélé de manière satisfaisante avec les expériences de diffusion réalisées.

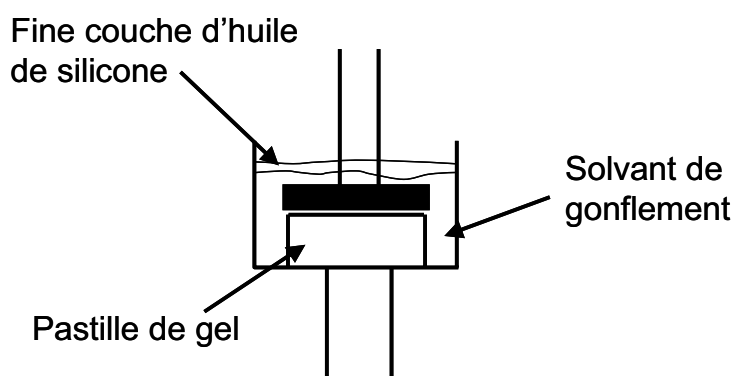


### 3.4.4 Etude viscoélastique des gels « glissants »

L'exploration des propriétés originales des gels « glissants » a également été menée par des méthodes rhéologiques. L'intérêt de ces méthodes est de pouvoir relier des mesures macroscopiques à la dynamique moléculaire du réseau et donc de visualiser plus simplement les effets de l'architecture des gels « glissants ».

#### 3.4.4.1 Spectrométrie mécanique dans l'eau

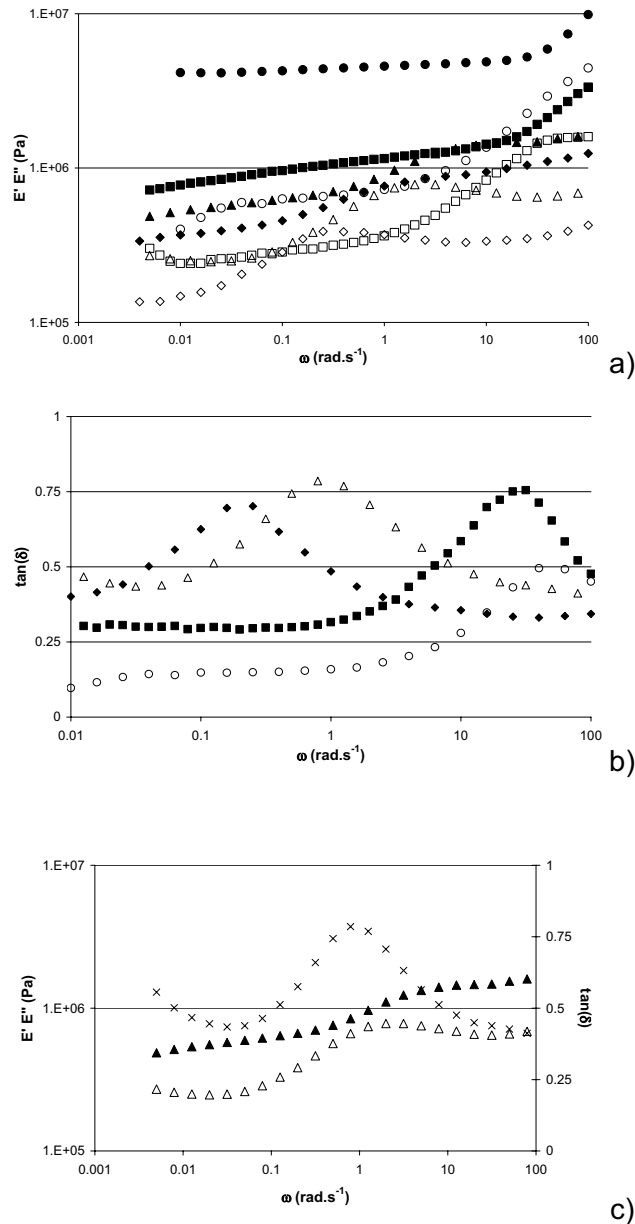
Après les résultats prometteurs décrits dans l'article *Polymer*, une étude systématique des gels synthétisés a été entreprise. C'est ainsi que la plupart des gels « glissants » dont les caractéristiques sont données en Table 3.2 ont été testés en compression oscillatoire. Les paramètres des balayages en fréquences ont été définis pour l'ensemble de l'étude ; la déformation imposée pendant le balayage a été fixée à 2,5% et la température du test à  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ . La gamme de fréquences balayées s'étend quand à elle pour la plupart des tests de  $5.10^{-3} \text{ rad.s}^{-1}$  à  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ . Par ailleurs, afin de s'assurer que les gels « glissants » sont toujours contraints en compression au cours des balayages, une pré-déformation de 5% a été appliquée avant chaque mesure. Il a fallu également tenir compte des problèmes de dessèchement de l'échantillon au cours des tests et c'est pourquoi les gels « glissants » ont été plongés durant toute la manipulation dans leur solvant de gonflement (eau ou DMSO) comme le montre la Figure 3.34. Dans le cas de l'eau, une fine couche d'huile de silicone a été ajoutée afin d'éviter l'évaporation du solvant due à la thermorégulation.



**Figure 3.34** : représentation schématique du dispositif expérimental utilisé lors des tests en compression.

### Influence du taux de réticulation :

La Figure 3.35 montre ainsi l'évolution des modules complexes et de la tangente de l'angle de pertes pour les gels « glissants » de la famille G60 en fonction de la pulsation  $\omega$ . On donne en particulier pour plus de lisibilité en Figure 67c le spectre correspondant au gel « glissant » G60R70.



**Figure 3.35 :** résultats des balayages en fréquences obtenus sur la famille de gels G60 pour différentes densités de réticulation.

a) ● :  $E'(G60R100)$ , ○ :  $E''(G60R100)$ , ■ :  $E'(G60R80)$ , □ :  $E''(G60R80)$ , ▲ :  $E'(G60R70)$ , △ :  $E''(G60R70)$ , ◆ :  $E'(G60R60)$ , ◇ :  $E''(G60R60)$ .

b) ○ :  $\tan(\delta)(G60R100)$ , ■ :  $\tan(\delta)(G60R80)$ , △ :  $\tan(\delta)(G60R70)$ , ◆ :  $\tan(\delta)(G60R60)$ .

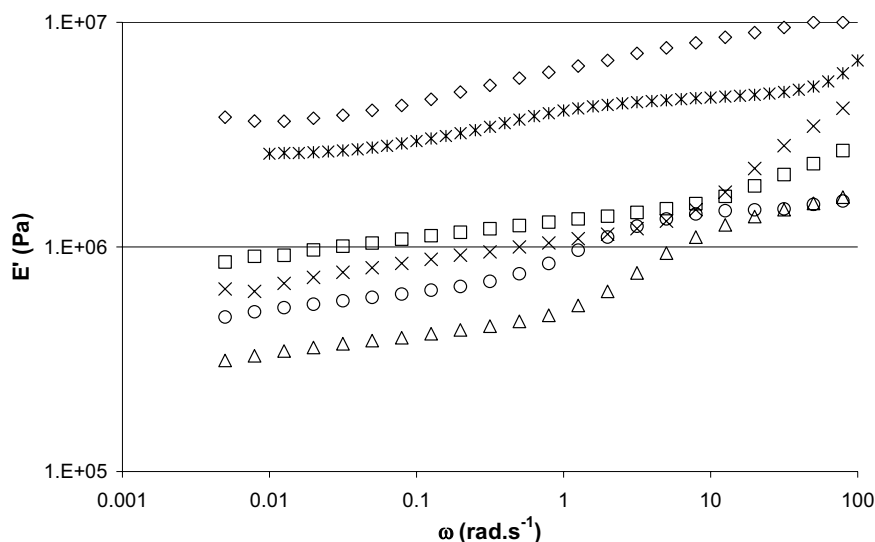
c) ▲ :  $E'(G60R70)$ , △ :  $E''(G60R70)$ , x :  $\tan(\delta)(G60R70)$ .

On constate que les niveaux de modules sont bien dépendants du nombre de moles de réticulant ajouté et que celui-ci permet un contrôle des propriétés mécaniques de nos gels. L'ensemble des résultats obtenus sur les spectres mécaniques montre également la présence de deux plateaux pour le module élastique. Ainsi, contrairement aux réseaux chimiques covalents, nos produits montrent une dépendance prononcée du module élastique vis-à-vis de la fréquence. La transition marquant le passage entre les deux niveaux de modules élastiques est clairement déterminée par le pic de  $\tan(\delta)$  comme le montre la Figure 3.35c. Cette transition apparaît comme clairement dépendante de la densité de réticulation. La Figure 3.35b permet de visualiser l'influence du taux de réticulation sur cette transition. On constate que plus la densité de réticulation est faible plus cette transition est dirigée vers les basses fréquences. Elle se situe ainsi aux alentours de  $50 \text{ rad.s}^{-1}$  pour le gel G60R100 alors qu'elle apparaît aux alentours de  $0.2 \text{ rad.s}^{-1}$  pour le gel G60R60. Ces différentes constatations ont été retrouvées pour l'ensemble des gels testés.

Néanmoins la variation de la position du pic de  $\tan(\delta)$  avec l'augmentation du taux de réticulation apparaît comme surprenante. En effet, ce type de transition se réfère, dans la plupart des cas, à une modification de la dynamique moléculaire du réseau et de la mobilité des chaînons élastiques le constituant. Le même type d'observations est couramment observé au passage de la température de transition vitreuse dans les matériaux élastomères. Cependant une diminution de la mobilité des chaînes, produite par exemple par un taux de réticulation plus important, conduit à des temps de relaxation plus longs. La transition du pic en  $\tan(\delta)$  sera alors déplacée vers les basses fréquences. Le décalage produit sur la position de la transition par l'augmentation de la densité de réticulation dans les cas des gels « glissants » apparaît dès lors difficilement conciliable avec l'augmentation du module élastique au passage de cette transition. Nous reviendrons sur ce point lors de l'étude comparative dans l'eau et le DMSO des propriétés viscoélastiques des gels « glissants » (cf. §

#### **Influence du degré de complexation :**

Nous nous sommes également attaché à visualiser l'influence du degré de complexation sur les différentes propriétés viscoélastiques. On donne ainsi en Figure 3.36 les modules élastiques  $E'$  de gels « glissants » formés à partir de différents précurseurs pour un nombre de moles de réticulant introduit constant ( $n_c = 0.68 \text{ mmol}$ ).



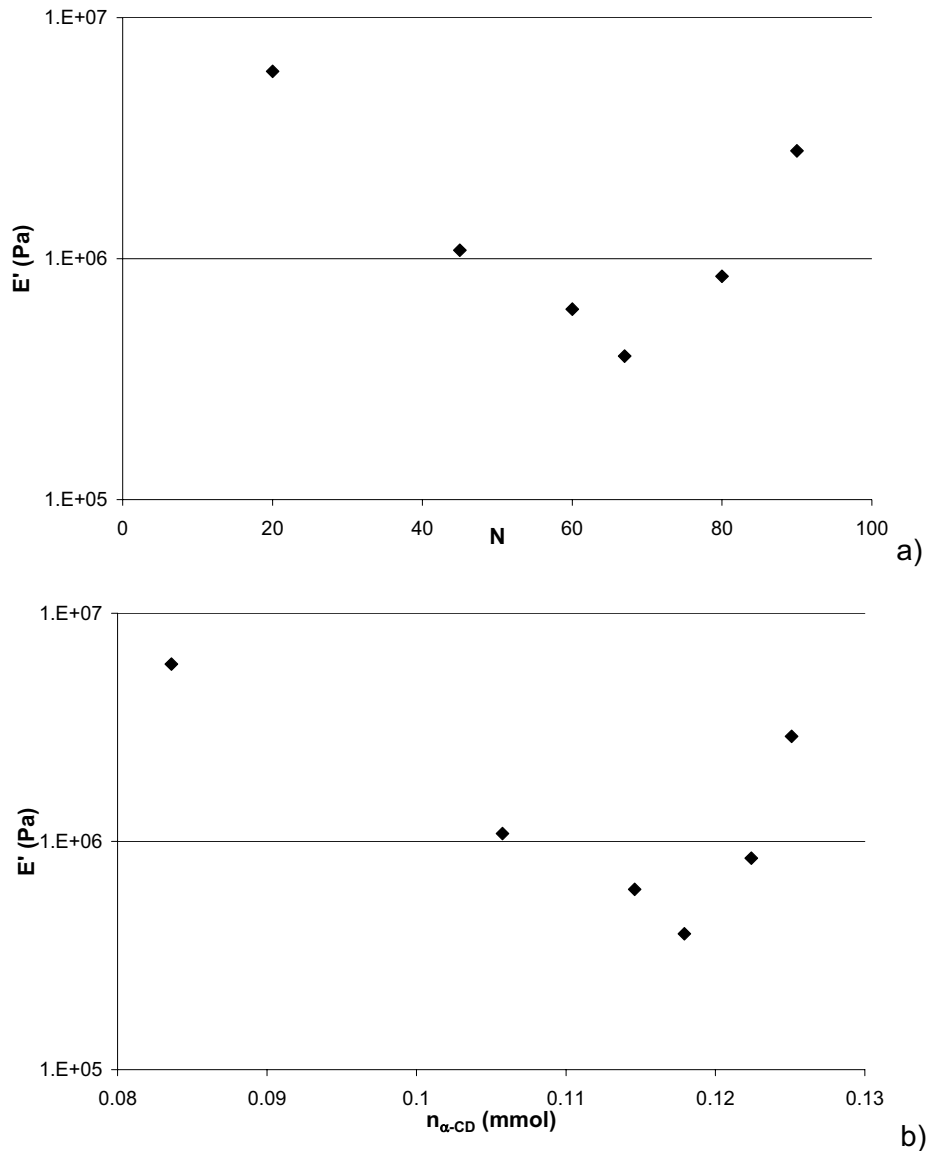
**Figure 3.36** :  $E'$  en fonction de la pulsation  $\omega$  pour les gels « glissants » G22R70 ( $\diamond$ ), G45R70 ( $\square$ ), G60R70 ( $\circ$ ), G67R70 ( $\triangle$ ), G80R70 ( $\times$ ), G90R70 ( $\ast$ ).

Ainsi on observe, qu'à nombre de moles de réticulant introduit égal, les modules élastiques  $E'$  des différents gels « glissants » ne s'ordonnent pas selon une classification monotone. En effet on constate rapidement que le module le plus élevé est obtenu pour le gel G22R70 alors que le plus faible est obtenu pour le gel G67R70. La dépendance du module élastique vis à vis du degré de complexation n'est donc pas aussi triviale que nous l'avions pensé au premier abord. Il paraissait plausible que le module élastique crût monotonement avec le degré de complexation. En effet, l'augmentation du nombre de cyclodextrines par chaîne nous apparaissaient aller de paire avec une augmentation de la probabilité d'une réticulation intermoléculaire effective entre deux cyclodextrines.

Cependant ce concept premier s'est avéré trop simpliste. Les  $\alpha$ -CDs possèdent de fait 18 fonctions hydroxyles par molécule et il faut donc tenir compte d'une possible augmentation de la fonctionnalité du réseau avec la diminution du nombre d' $\alpha$ -CDs par chaîne « squelette ».

A contrario un degré de complexation important favorise la probabilité de réaction de réticulation intramoléculaire entre les  $\alpha$ -CDs présentes sur la même chaîne. Ce phénomène conduit alors à une rigidification de la chaîne pouvant influencer fortement sur la valeur des modules. On constate d'ailleurs que l'ordre obtenu pour un large gamme de basses fréquences est modifié aux plus hautes fréquences. La transition entre les deux plateaux de modules élastiques  $E'$  apparaît ainsi plus importante pour les hauts degré de complexation. C'est ainsi que  $E'(G67R70)$  rejoint  $E'(G60R70)$  et que  $E'(G80R70)$  devient nettement supérieur à  $E'(G45R70)$  pour les plus hautes fréquences.

Afin de mieux visualiser la dépendance du module élastique vis-à-vis du degré de complexation on donne en Figure 3.37 la variation du module élastique  $E'$  pour une pulsation déterminée de  $0,079 \text{ rad.s}^{-1}$  en fonction du degré de complexation des précurseurs des gels déterminé par RMN- $^1\text{H}$ . Cette pulsation a été choisie car la transition entre les deux niveaux de modules élastiques apparaît pour tous les gels après cette valeur.



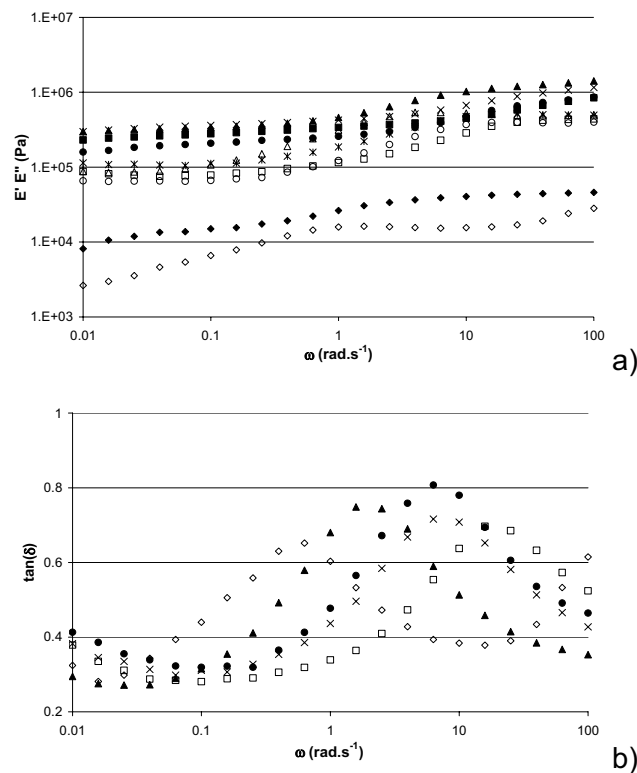
**Figure 3.37** : évolution du module élastique  $E'(\omega=0.079 \text{ rad.s}^{-1})$  en fonction du degré de complexation  $N$  (a) et du nombre de moles d' $\alpha$ -CDs dans le système (b).

On constate que le module élastique des gels « glissants » dépend fortement du degré de complexation (Figure 3.37a). De façon assez surprenante c'est le gel G22R70 qui possède le module élastique le plus important. Un minimum est obtenu pour le gel G67R70 puis le

niveau de module remonte ensuite avec le degré de complexation. Les mêmes constatations sont obtenues sur la Figure 3.37b. Ces observations montrent le caractère complexe de la réticulation dans les gels « glissants ». Le niveau de module dépend en effet fortement de la fonctionnalité moyenne du réseau et des possibles réactions intramoléculaires parasites entre deux cyclodextrines.

### Influence de la fraction massique en polyrotaxanes :

Nous avons également voulu visualiser l'influence de la fraction massique en précurseurs sur les propriétés viscoélastiques des gels « glissants ». Cette étude a plus particulièrement été menée sur les gels de la famille G67. Le nombre de moles de réticulant introduit dans les solutions de pré-gels a été conservé constant pendant toute l'étude. La Figure 3.38 montre l'évolution des modules complexes de ces systèmes dont les paramètres de synthèse sont donnés dans la Table 3.3.



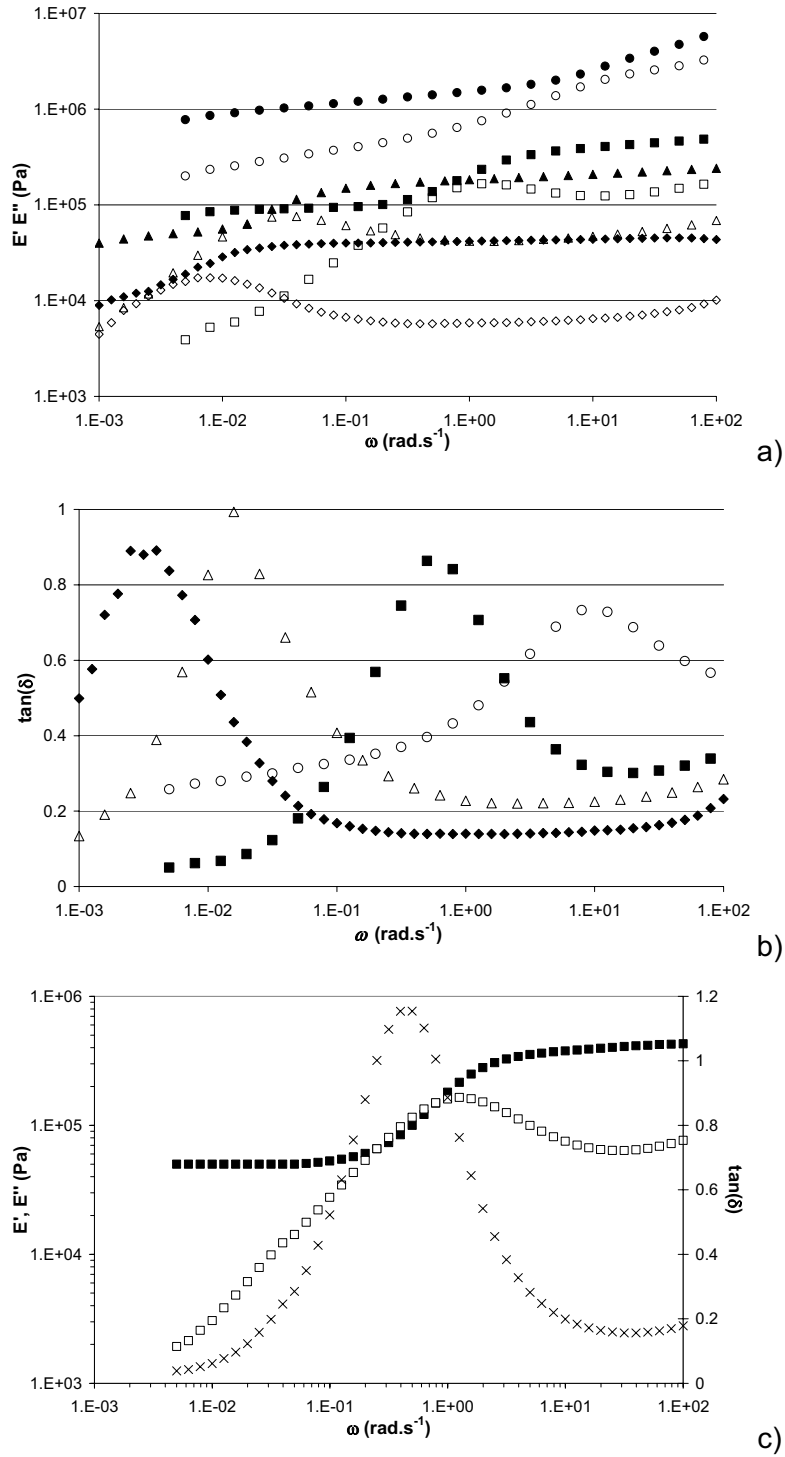
**Figure 3.38** : évolution des modules complexes et de la tangente de l'angle de perte en fonction de la pulsation pour des gels « glissants » formés à partir de différentes fractions massiques.

- a) ▲ :  $E'(G67M150)$ , △ :  $E''(G67M150)$ , × :  $E'(G67M125)$ , ✕ :  $E''(G67M125)$ , ● :  $E'(G67M100)$ , ○ :  $E''(G67M100)$ , ■ :  $E'(G67M75)$ , □ :  $E''(G67M75)$ , ◆ :  $E'(G67M50)$ , ◇ :  $E''(G67M50)$ .
- b) ▲ :  $\tan(\delta)(G67M150)$ , × :  $\tan(\delta)(G67M125)$ , ● :  $\tan(\delta)(G67M100)$ , □ :  $\tan(\delta)(G67M75)$ , ◇ :  $\tan(\delta)(G67M50)$ .

On constate que pour des fractions massiques comprises entre 0.075 et 0.15 les niveaux de modules sont à peu de choses près équivalents pour un nombre de moles de réticulant introduit constant. Encore une fois ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de la fonctionnalité du réseau avec la diminution de la fraction massique en précurseurs. On constate tout de même que pour une fraction massique égale à 0.05, les modules complexes sont largement inférieurs à ceux des autres gels

#### **3.4.4.2 Spectroscopie mécanique dans le DMSO**

Dans le but de mieux appréhender la dynamique moléculaire du réseau topologique constituant les gels « glissants », une étude viscoélastique comparable a été menée dans le DMSO. L'emploi du DMSO comme solvant de gonflement permet en effet, comme l'ont montré les mesures de gonflement, de modifier fortement à la fois l'aspect des gels et leurs propriétés. Cette étude a été plus particulièrement conduite sur la série de gels G60 et on donne ci-dessous les balayages en fréquence obtenus sur ces gels « glissants ». Le protocole de mesures a bien entendu été conservé entre les deux séries de mesures. On donne également pour plus de clarté en Figure 3.39c le spectre viscoélastique obtenu pour le gel G60R80.



**Figure 3.39** : évolution des modules complexes et de la tangente de l'angle de pertes dans le DMSO pour les gels « glissants » de la famille G60

- a) ● :  $E'(G60R100)$ , ○ :  $E''(G60R100)$ , ■ :  $E'(G6R80)$ , □ :  $E''(G60R80)$ , ▲ :  $E'(G60R70)$ , △ :  $E''(G60R70)$ , ◆ :  $E'(G60R60)$ , ◇ :  $E''(G60R60)$ .
- b) ○ :  $\tan(\delta)(G60R100)$ , ■ :  $\tan(\delta)(G60R80)$ , △ :  $\tan(\delta)(G60R70)$ , ◆ :  $\tan(\delta)(G60R60)$ .
- c) ■ :  $E'(G60R80)$ , □ :  $E''(G60R80)$ , × :  $\tan(\delta)(G60R80)$ .

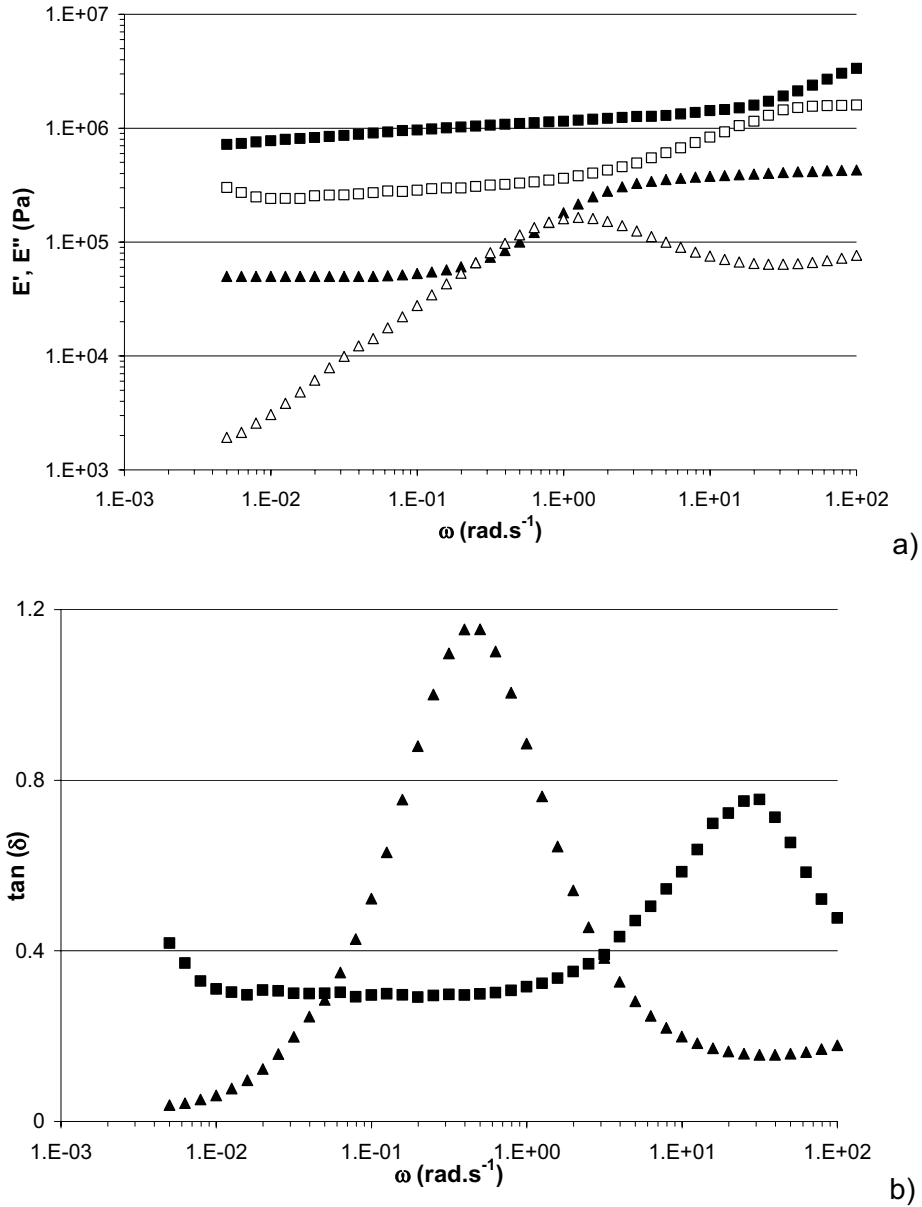


On retrouve toujours les deux plateaux de  $E'$  comme dans l'eau mais l'allure des modules de pertes  $E''$  est nettement différente entre les deux solvants. La transition, déterminée par le pic de  $\tan(\delta)$ , apparaît toujours fortement dépendante du taux de réticulation mais est déplacée vers les basses fréquences par rapport à celle observée dans l'eau. Les niveaux de module élastique sont environ plus faibles d'une décade par rapport à ceux déterminés dans l'eau pour la même densité de réticulation. On remarque par ailleurs que la pente du module de pertes avant la transition est très proche de l'unité pour les gels G60R60, G60R70 et G60R80.

Par ailleurs le décalage de la position de la transition avec l'augmentation du taux de réticulation se fait toujours vers les hautes fréquences. Ce résultat surprenant est comparable avec celui obtenu dans l'eau.

#### **3.4.4.3 Etude comparative dans l'eau et le DMSO : vers le concept de dynamique moléculaire des gels « glissants »**

Le paragraphe précédent a mis en exergue le comportement très particulier des gels « glissants » dans le DMSO. Afin de mieux appréhender les différences de comportement viscoélastique entre les gels « glissants » dans l'eau et le DMSO, une étude comparative a été plus particulièrement menée sur le gel « glissant » G60R80. On définit ainsi pour la suite de ce paragraphe  $G_{\text{DMSO}}$  et  $G_{\text{H}_2\text{O}}$  respectivement pour le gel G60R80 dans le DMSO et dans l'eau. Les mêmes notations seront utilisées pour désigner leurs modules complexes respectifs. On donne en Figure 3.40 l'évolution des modules complexes et de la tangente de l'angle de pertes pour ce gel dans l'eau et le DMSO.



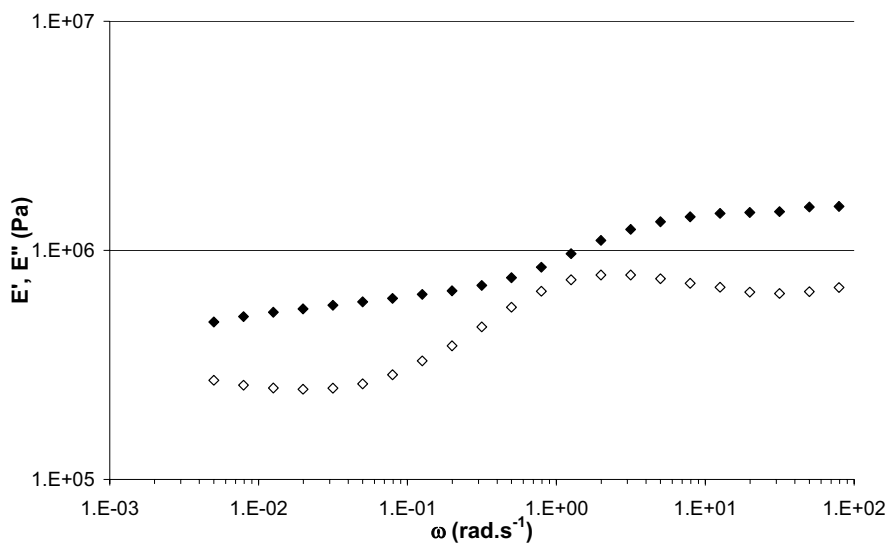
**Figure 3.40 :** évolution des modules complexes pour le gel « glissant » G60R80.  
a)  $E'$  et  $E''$  en fonction de  $\omega$  à  $T=25^\circ\text{C}$ .  $\blacktriangle$  :  $E'(G_{\text{DMSO}})$ ,  $\triangle$  :  $E''(G_{\text{DMSO}})$ ,  $\blacksquare$  :  $E'(G_{\text{H}_2\text{O}})$ ,  $\square$  :  $E''(G_{\text{H}_2\text{O}})$ .  
b)  $\tan(\delta)$  en fonction de  $\omega$  à  $T=25^\circ\text{C}$ .  $\blacktriangle$  :  $\tan(\delta)(G_{\text{DMSO}})$ ,  $\blacksquare$  :  $\tan(\delta)(G_{\text{H}_2\text{O}})$ .

Il apparaît clairement en Figure 3.40 que le comportement viscoélastique du gel « glissant » dépend fortement de la nature du solvant et de ses propriétés intrinsèques (polarité, solvant structurant...). Bien que les allures des modules élastiques dans l'eau et le DMSO soient semblables, le module élastique est plus élevé d'une décade dans l'eau. Le rapport entre les

modules élastiques  $\frac{E'_{\text{H}_2\text{O}}}{E'_{\text{DMSO}}}$  déterminé à faibles fréquences est d'environ 15.

Cependant on retrouve le même type de comportement caractéristique des gels

« glissants ». Sur une large gamme de basses fréquences, la dépendance du module élastique vis-à-vis de la pulsation est faible et, après une pulsation spécifique dépendant du solvant, le module élastique  $E'$  augmente fortement jusqu'à un second plateau clairement visible dans le cas de  $G_{\text{DMSO}}$ . Ce second plateau n'est pas très prononcé dans le cas de  $G_{\text{H}_2\text{O}}$  car la transition entre les deux plateaux n'est pas encore achevée aux plus hautes fréquences accessibles pour le rhéomètre utilisé. Cependant il a été visualisé à de nombreuses reprises et notamment pour le gel G60R70 dans l'eau pour lequel la transition apparaît à de plus faibles fréquences (Figure 3.41).



**Figure 3.41** : évolution des modules complexes pour le gel G60R70 dans l'eau.

◆ :  $E'(G60R70)$ , ◇ :  $E''(G60R70)$ .

Les différences entre les modules de pertes dues au changement de solvant sont nettement plus prononcées. Dans l'eau, le module de pertes  $E''_{\text{H}_2\text{O}}$  montre un plateau pour les faibles fréquences tandis que  $E''_{\text{DMSO}}$  croît dans le DMSO jusqu'à un maximum qui coïncide avec la transition entre les deux plateaux en  $E'$ . Dans la gamme de fréquences comprises entre 1 et 100  $\text{rad.s}^{-1}$ ,  $E''_{\text{DMSO}}$  commence par décroître jusque pour une pulsation de 30  $\text{rad.s}^{-1}$  avant une remontée finale pour les plus hautes fréquences.

Par ailleurs la transition entre les deux plateaux de modules élastiques est facilement observable sur la Figure 3.40b où  $\tan(\delta)$  montre un maximum à une pulsation spécifique marquant cette transition. On constate d'autre part que cette pulsation est déplacée vers les faibles fréquences dans le DMSO par rapport à l'eau (respectivement 0.4  $\text{rad.s}^{-1}$  et 30  $\text{rad.s}^{-1}$  pour  $G_{\text{DMSO}}$  et  $G_{\text{H}_2\text{O}}$ ).

Cette transition est semblable, de part ces manifestations phénoménologiques, à une transition vitreuse très couramment observée dans les matériaux élastomères [23]. Au niveau de la dynamique moléculaire, la transition vitreuse est due à une diminution de la mobilité des chaînes constitutives du réseau avec l'augmentation de la fréquence (respectivement la diminution de la température). Cependant dans le cas des gels « glissants », cette transition ne peut pas être allouée à une transition vitreuse. En effet la structure chimique et la plastification par le solvant de gonflement des gels « glissants » apparaissent comme des éléments incompatibles avec la survenue d'une transition vitreuse dans cette gamme de fréquences à température ambiante.

Le module élastique d'un gel gonflé peut être relié aux caractéristiques intrinsèques du matériau grâce à la théorie de l'élasticité caoutchoutique d'après la relation ci-dessous [8, 44]. Cette formulation simple du module élastique pour un hydrogel nous permettra de mieux appréhender la dynamique du réseau topologique.

$$E \propto RT \left( \frac{v}{V_0} \right) v_2^{1/3} \quad (34)$$

E : module élastique (Pa).

$v/V_0$  : nombre de chaînons élastiques effectifs par unité de volume à l'état sec.

R : constante des gaz ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

T : température absolue (K).

$v_2$  : concentration en polymère à l'équilibre de gonflement (inverse du degré de gonflement en volume à l'équilibre Q).

La variation de la concentration en polymère à l'équilibre de gonflement, estimée à partir des mesures de degré gonflement, ne permet pas d'expliquer à elle seule la différence de modules entre les deux solvants. Pour ce gel, les degrés de gonflement dans l'eau et le DMSO ont été respectivement déterminés à 635 % et 1010 %. Ces valeurs ne permettent pas d'envisager à elles seules une différence de plus d'une décade entre les modules élastiques dans l'eau et le DMSO.

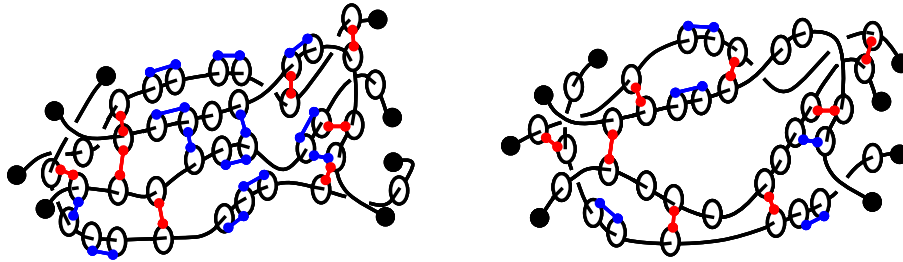
La variation du degré de gonflement est aussi liée à l'affinité entre les polyrotaxanes et le solvant de gonflement et aux caractéristiques intrinsèques du solvant. La structuration

du solvant (réseau de liaisons hydrogène dans l'eau) et la possibilité pour les molécules de solvant d'établir des liaisons hydrogène avec les polyrotaxanes jouent ainsi un rôle très important dans la propension du gel au gonflement. Les polyrotaxanes montrent une très faible solubilité dans l'eau lorsque le degré de complexation  $N$  devient trop important. Ainsi dans le cas du PR60, précurseur de ce gel « glissant », le polyrotaxane est insoluble dans l'eau (pH entre 6 et 7). A l'opposé, le DMSO est un bon solvant des polyrotaxanes et la solubilité du PR60 a été évaluée à  $200 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Ces simples constatations expérimentales permettent de mieux appréhender la différence entre les degrés de gonflement dans l'eau et le DMSO.

Cependant tous les autres paramètres de la relation **34** ont été gardés constants. En particulier la masse moléculaire moyenne entre les points de réticulation topologiques (représentée par le terme  $v/V_0$  dans l'équation **34**) est la même que cela soit dans l'eau ou le DMSO. Ainsi l'explication des deux comportements viscoélastiques est à corrélérer avec une dynamique moléculaire et supramoléculaire du réseau différente dans les deux solvants qui s'explique par l'affinité des constituants du réseau avec le solvant.

L'eau est un solvant structurant dont les molécules établissent une « cage » autour des chaînes de polyrotaxanes [41]. Ce phénomène permet donc la création de liaisons hydrogène inter- ou intra- moléculaires entre les cyclodextrines des chaînes de polyrotaxanes. A contrario, le DMSO est un solvant dissociant souvent utilisé afin de « briser » des agrégats [42] et il défavorise donc les interactions inter- ou intra- moléculaires entre les  $\alpha$ -CDs. Cette structuration différente du réseau établie par l'intermédiaire des solvants de gonflement a pour conséquence de modifier la longueur de persistance des polyrotaxanes. Dans l'eau, les interactions intramoléculaires entre  $\alpha$ -CDs conduisent à une rigidification de la chaîne de polyrotaxane et donc à une augmentation de la longueur de persistance. Cette variation de la longueur de persistance de la chaîne de polyrotaxane est alors à même d'expliquer en partie les modules plus élevés dans l'eau que dans le DMSO.

Un autre phénomène est également à prendre en compte et est, quant à lui, directement relié aux interactions intermoléculaires entre  $\alpha$ -CDs. Ces interactions sont à la base d'un deuxième réseau physique entre les chaînes de polyrotaxanes modifiant ainsi la masse moléculaire moyenne entre points de réticulation qu'ils soient topologiques (nœuds glissants) ou physiques (liaisons hydrogène entre les  $\alpha$ -CDs). Une représentation schématique de ce concept est donnée en Figure 3.42.



**Figure 3.42** : représentation schématique de l'organisation interne du réseau en fonction du solvant de gonflement. Les noeuds de réticulation glissants sont représentés en rouge tandis que les liaisons physiques de type liaisons hydrogène sont en bleu.

Ces différentes constatations sont à rapprocher des études DNPA sur les polyrotaxanes de haute masse moléculaire. La conformation des polyrotaxanes est fortement influencée par le degré de complexation (cf. § 2.3.) mais aussi par les caractéristiques physiques du solvant [43]. Des mesures de DNPA réalisées dans NaOD ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont montré que la conformation d'un polyrotaxane dans ce solvant se rapproche de celle d'une chaîne gaussienne. En effet, ce solvant est très fortement dissociant de part l'introduction de charges dans le système. Le pKa des fonctions hydroxyles des  $\alpha$ -CDs étant de 12.33, les  $\alpha$ -CDs sont alors des porteuses de charge. Ce phénomène entraîne une forte répulsion entre les  $\alpha$ -CDs présentes sur une même chaîne de polyrotaxane et ne permet plus l'établissement de liaisons hydrogènes entre les  $\alpha$ -CDs. Le même polyrotaxane, solubilisé dans le DMSO- $d_6$ , a montré une conformation de type bâtonnet promue par les interactions entre les  $\alpha$ -CDs. Dans le cas de l'eau, ces interactions seront encore plus importantes puisque ce solvant est un mauvais solvant des polyrotaxanes et favorisent donc la création de zones fortement concentrées en polyrotaxanes.

### Conceptualisation de la transition du module élastique

La position de la transition entre les deux plateaux de module élastique peut également nous renseigner quant à la dynamique moléculaire du réseau. Elle apparaît ainsi à plus basses fréquences dans le DMSO que dans l'eau. Ce phénomène peut être rapproché à l'effet de la densité de réticulation sur la position du pic en  $\tan(\delta)$  (cf. § 3.4.4.1 et § 3.4.4.2). On constate ainsi que le changement de solvant (du DMSO à l'eau) produit le même effet qu'une augmentation de la densité de réticulation. L'introduction d'un nombre de moles plus important de réticulant a pour conséquence de réduire la masse moléculaire moyenne entre points de réticulation ou d'augmenter la fonctionnalité du réseau. Par analogie, on peut donc

penser que la même explication est valable dans le cas du changement de solvant. La densité de réticulation apparente est plus importante dans l'eau que dans le DMSO. Cette différence est directement reliée aux interactions intermoléculaires entre les  $\alpha$ -CDs qui créent de nouveaux points de réticulation physiques et permet également d'expliquer en partie les niveaux de modules plus élevés dans l'eau.

Cependant l'évolution de la position du pic en  $\tan(\delta)$  sur le spectre de fréquences reste encore aujourd'hui une question ouverte. En effet, le pic de  $\tan(\delta)$  est déplacé vers les hautes fréquences aussi bien dans le cas d'une augmentation du taux de réticulation que dans du passage du DMSO à l'eau. Ces deux phénomènes conduisent à une augmentation des niveaux de modules et donc à une diminution de la mobilité des chaînes constitutives du réseau. Au premier abord, la diminution de la mobilité des chaînes devrait conduire à une évolution vers les faibles fréquences de la position du pic de  $\tan(\delta)$ . Néanmoins l'ensemble des constatations expérimentales a montré une évolution du pic de  $\tan(\delta)$  vers les hautes fréquences que cela soit avec l'augmentation du taux de réticulation qu'avec le passage du DMSO à l'eau en tant que solvant de gonflement.

Plusieurs hypothèses ont été formulées afin d'expliquer ce phénomène. La première hypothèse émise a été de relier cette transition au glissement des cyclodextrines le long des chaînes « squelette » (cf. § 3.3.). A basses fréquences, un mouvement d'ensembles des segments de polyrotaxanes est rendu possible par l'intermédiaire des nœuds de réticulation glissants mais aussi par une réorganisation des  $\alpha$ -CDs localisées le long des segments. Le glissement des nœuds de réticulation entraînerait une modification de la distribution de la masse moléculaire entre points de réticulation tandis que la réorganisation des  $\alpha$ -CDs localisées le long des segments permettrait une diminution de la longueur de persistance des segments de polyrotaxanes. Cette dynamique de relaxation est stoppée à partir d'une pulsation correspondant au pic de  $\tan(\delta)$ ; la fréquence de sollicitation devenant trop importante par rapport au temps caractéristique de cette relaxation. Cette hypothèse permet d'expliquer les deux plateaux de modules élastiques. Néanmoins elle ne permet pas de comprendre le décalage du pic de  $\tan(\delta)$  vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la densité de réticulation.

La deuxième hypothèse envisagée afin d'expliquer cette évolution est liée au second réseau d'origine physique. En modifiant les caractéristiques de ce réseau par l'intermédiaire du solvant de gonflement, nous espérons mieux appréhender les mécanismes liés à la transition en  $E'$ . Encore une fois, cette hypothèse s'est heurtée au déplacement du pic de

$\tan(\delta)$  vers les hautes fréquences avec l'augmentation apparente de la mobilité des chaînes inhérente au changement de solvant, de l'eau au DMSO.

Une dernière hypothèse a été envisagée et est cette fois-ci reliée à la structure multiphasique des gels « glissants ». Les études de DNPA ont montré la présence d'hétérogénéités de grandes dimensions (de l'ordre de  $0.1 \mu\text{m}$ , cf. 3.4.3.2.). En prolongeant ce concept, on peut imaginer nos systèmes comme composés d'une matrice souple dans laquelle est distribuée aléatoirement des agrégats rigides de plus hauts modules. La contradiction apparente des manifestations phénoménologiques (augmentation de  $E'$  et décalage du pic de  $\tan(\delta)$  vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la densité de réticulation physico-chimique) pourrait alors être expliquée par la présence de deux phases dont l'évolution avec la densité de réticulation serait antagoniste. Malheureusement nous n'avons pas eu le temps d'étudier en profondeur cette hypothèse.

### $G_{\text{DMSO}}$ : un matériau modèle

Par ailleurs, le comportement viscoélastique de  $G_{\text{DMSO}}$  a particulièrement retenu notre attention. En effet, sur le spectre viscoélastique (Figure 3.40a), les deux plateaux en  $E'$  sont très prononcés et la pente du module de pertes  $E''$  est très proche de l'unité pour les basses fréquences. On constate également qu'au niveau de la transition entre les deux plateaux de  $E'$ , le module de pertes  $E''$  devient supérieur au module élastique  $E'$  conduisant à des valeurs de  $\tan(\delta)$  supérieures à l'unité. Ce comportement original pour un hydrogel correspond précisément avec les caractéristiques d'un modèle Zener dont on donne une représentation schématique en Figure 3.43.

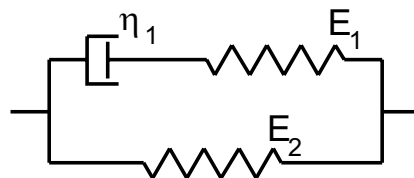
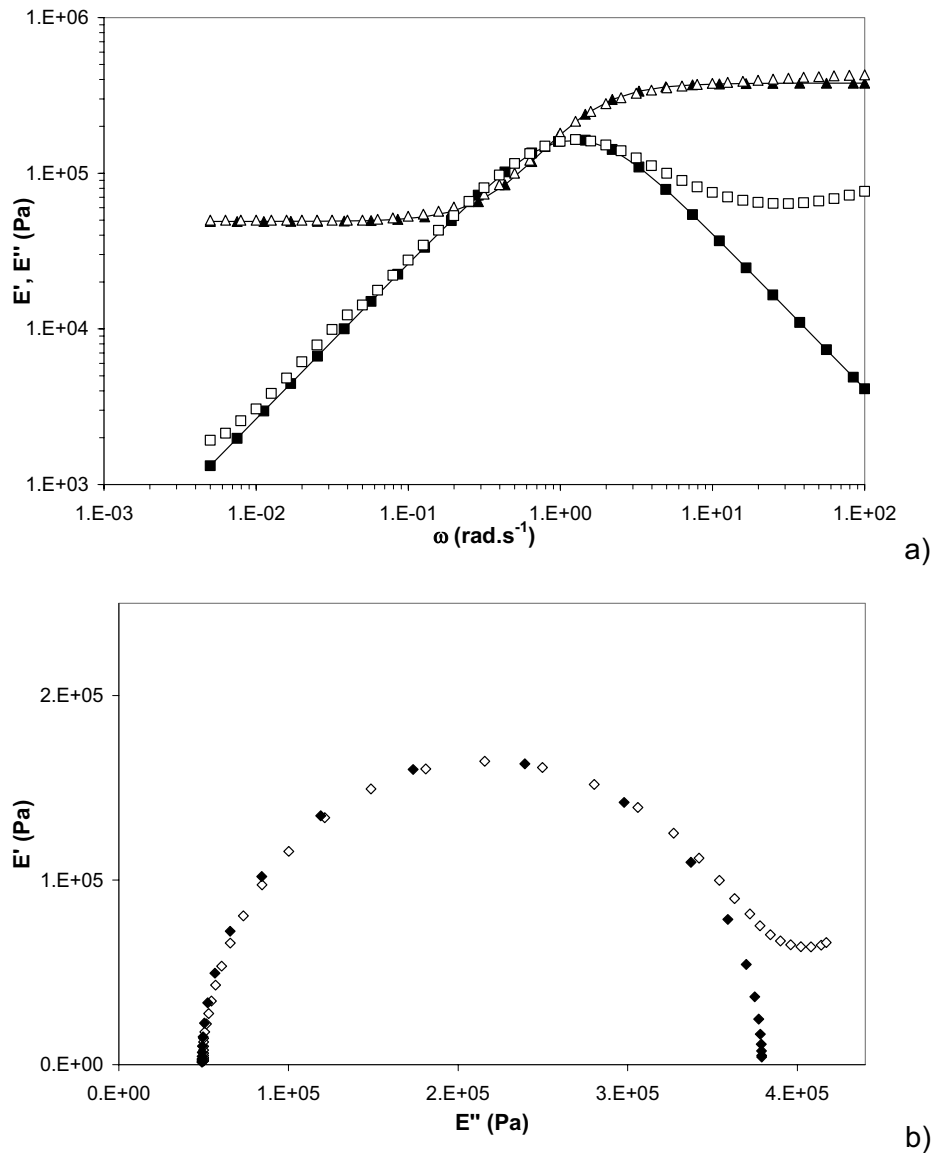


Figure 3.43 : représentation schématique du modèle de Zener  
 $E_1$  et  $E_2$  : module d'Young des ressorts 1 et 2,  $\eta_1$  : viscosité de l'amortisseur 1.



Les résultats de la modélisation des données viscoélastiques par le modèle de Zener sont donnés en Figure 3.44. Le modèle permet d'obtenir une bonne concordance entre les données expérimentales et calculées.



**Figure 3.44** : résultats de la modélisation des données viscoélastiques de  $G_{DMSO}$  par le modèle de Zener.

$$E_1 = 3.3 \cdot 10^5 \text{ Pa}, E_2 = 4.9 \cdot 10^4 \text{ Pa}, \eta_1 = 2.65 \cdot 10^5 \text{ Pa.s}, \lambda_e = \eta_1/E_1 = 0.8 \text{ s.}$$

a)  $E'$  et  $E''$  en fonction de  $\omega$  et leurs modélisations.  $\triangle$  :  $E'(G_{DMSO})$ ,  $\blacktriangle$  :  $E'_{th}$ ,  $\square$  :  $E''(G_{DMSO})$ ,  $\blacksquare$  :  $E''_{th}$ .

b) diagrammes Cole-Cole pour  $G_{DMSO}$ .  $\diamond$  : données expérimentales,  $\blacklozenge$  : modèle Zener.

Le modèle Zener permet de modéliser parfaitement le module élastique de  $G_{DMSO}$  avec les deux plateaux  $E_1$  et  $E_2$  respectivement à  $3.3 \cdot 10^5$  Pa et  $4.9 \cdot 10^4$  Pa. Pour le module de pertes  $E''$ , le modèle Zener concorde avec les données expérimentales à basses fréquences. On

constate une légère déviation pour les plus faibles fréquences mais on retrouve la pente de 1, caractéristique de très faibles dissipations visqueuses. Les gels « glissants » gonflés dans le DMSO exhibent ainsi un comportement élastique exceptionnel à faibles fréquences inhérent à l'architecture originale de ces réseaux topologiques. Il apparaît ainsi que pour des faibles fréquences la réponse du matériau à une sollicitation est purement élastique. Cette constatation nous amène à envisager le rôle fondamental de la mobilité des segments de polyrotaxanes due au réarrangement par glissement des  $\alpha$ -CDs localisées aux points de réticulation et le long des chaînons ( $\alpha$ -CDs ne participant pas au réseau). Ce réarrangement permettrait d'expliquer la faible dissipation d'énergie sous forme visqueuse dans le DMSO.

Le contraste marqué entre les spectres viscoélastiques de  $G_{\text{DMSO}}$  et  $G_{\text{H}_2\text{O}}$  semble montrer que ce phénomène n'est toutefois possible que sous certaines conditions directement reliées à l'affinité des polyrotaxanes pour le solvant de gonflement. Les nombreuses interactions entre chaînes de polyrotaxanes dans l'eau (réseau dense de liaisons hydrogène inter et intra moléculaires) empêchent de ce fait une réorganisation optimale des  $\alpha$ -CDs.

#### **3.4.4.4 Conclusion de l'étude viscoélastique**

L'étude viscoélastique des gels « glissants » s'est révélée essentielle pour une meilleure compréhension de ces systèmes. L'emploi de la DVS comme agent réticulant a permis d'obtenir un contrôle des propriétés mécaniques qui a été vérifié lors des expériences de spectrométrie. Les gels « glissants » ont exhibé des propriétés viscoélastiques très originales : présence de deux plateaux de module élastique, transition marquée par un pic de  $\tan(\delta)$  entre ces deux plateaux. L'influence de différents paramètres de synthèse (degré de complexation  $N$  et densité de réticulation) des gels « glissants » a également été étudiée.

L'effet du degré de complexation sur les propriétés viscoélastiques est apparu plus limité. Toutefois, pour un nombre de moles constant de réticulant introduit, la courbe d'évolution des modules en fonction du degré de complexation passe par un minimum déterminé expérimentalement à  $N = 67$ . La présence d'un minimum est à relier à deux effets antagonistes. Le premier fait intervenir l'augmentation de la fonctionnalité du réseau promue par une diminution du degré de complexation. Le deuxième effet est inhérent aux réactions

intramoléculaires entre les  $\alpha$ -CDs dont la probabilité augmente avec  $N$  et conduisant à une augmentation des niveaux de modules.

L'augmentation de la densité de réticulation a un effet très marqué sur les propriétés viscoélastiques des gels « glissants ». Elle conduit à une augmentation des niveaux de modules. On retrouve également sur tous les spectres les deux plateaux en module élastique. Le niveau des modules est relié à la diminution de la masse entre points de réticulation, à l'augmentation de la fonctionnalité moyenne du réseau et à l'augmentation de la probabilité de réactions intramoléculaires. Par ailleurs la position du pic en  $\tan(\delta)$  dépend fortement de la densité de réticulation dont l'augmentation conduit à un décalage de cette transition vers les hautes fréquences.

L'étude comparative de gels « glissants » dans l'eau et le DMSO nous a permis de mieux appréhender l'influence du solvant de gonflement sur les propriétés des gels « glissants ». Les évolutions et niveaux de modules différents entre les deux solvants ont été reliés à la fois avec la variation de degré de gonflement avec le solvant mais aussi avec la présence d'un deuxième réseau physique modifiant la densité de réticulation apparente et la longueur de persistance des segments de polyrotaxanes du réseau. Dans l'eau, la forte augmentation des interactions physiques entre  $\alpha$ -CDs entraîne un décalage du pic en  $\tan(\delta)$  vers les hautes fréquences. Cette augmentation de la densité apparente de réticulation produit le même effet que celui observé lors d'une réticulation chimique plus importante. Cependant une compréhension complète de la dynamique des gels à points de réticulation glissants n'a pas été possible devant l'évolution surprenante du décalage du pic de  $\tan(\delta)$  vers les hautes fréquences.

Le comportement fortement élastique de ces systèmes dans le DMSO a démontré leur forte habilité à relaxer les contraintes. Ce comportement nous a amené à considérer le rôle fondamental des  $\alpha$ -CDs dans la réponse viscoélastique du matériau. Une réorganisation rapide du réseau est ainsi facilitée par la mobilité accrue des chaînons de polyrotaxanes. Ce mécanisme permet aux chaînons des mouvements d'ensemble de plus grandes amplitudes à même de relaxer rapidement le réseau. Par ailleurs, il est apparu que le gel dans le DMSO présente les caractéristiques d'un matériau modèle de type Zener.

### **3.5 Conclusion de l'étude des gels « glissants »**

Lors de ce travail de thèse, la synthèse de gels à points de réticulation « glissants » a été conduite à partir de polyrotaxanes de haute masse moléculaire. Le travail effectué sur la synthèse et le contrôle du degré de complexation  $N$  des polyrotaxanes précurseurs a permis d'étudier systématiquement l'influence de  $N$  sur les propriétés des gels. L'emploi de la DVS en tant qu'agent réticulant a, quant à lui, permis d'obtenir un contrôle de la densité de réticulation. Les propriétés mécaniques des gels « glissants » ont ainsi pu être modulées de l'hydrogel très souple au matériau élastomère.

La caractérisation des gels « glissants » a permis de mieux appréhender leur structure et leurs propriétés. L'étude de l'évolution du degré de gonflement en fonction du degré de complexation  $N$  et de la densité de réticulation a été menée dans l'eau et le DMSO. Elle a montré la forte propension au gonflement des gels « glissants » dans les deux solvants. La densité de réticulation a ainsi une influence très importante sur le degré de gonflement alors que celle de  $N$  est nettement plus limitée. Deux types de comportements ont été visualisés lors de cette étude. Dans l'eau, le taux de gonflement décroît dans un premier temps avec la densité de réticulation jusqu'à atteindre un plateau. A contrario dans le DMSO, le taux de gonflement décroît avec la densité de réticulation même lorsque l'évolution du degré de gonflement des mêmes gels dans l'eau était caractérisée par un plateau. Les mécanismes expliquant ces deux comportements ont été rapprochés de l'affinité des polyrotaxanes avec le solvant de gonflement et d'une structure plus dense du réseau dans l'eau de part la présence de liaisons physiques.

L'étude des gels « glissants » par des techniques de diffusion de neutrons et de rayons X a révélé leur structure complexe. Le processus aléatoire de réticulation est à la base de la formation de nombreuses hétérogénéités pendant cette étape. La structure du gel peut alors être décrite à l'aide de deux longueurs de corrélation  $\xi$  et  $\Xi$  respectivement allouées à la maille du réseau et à la distance entre les hétérogénéités. L'influence de la densité de réticulation sur cette structure a été explorée lors des mesures de DNPA dans le  $D_2O$  : les deux longueurs de corrélation décroissent ainsi faiblement avec l'augmentation de la densité de réticulation. Par ailleurs l'analyse en diffraction des RX n'a pas révélé de structures cristallines importantes même si la signature correspondant à la structure « tube » des  $\alpha$ -CDs semble être toujours présente sur les spectres de gels « glissants ». Une étude par DNPA des gels « glissants » à plus grande échelle a permis de visualiser l'importance

des agrégats dans la structure de nos systèmes et d'obtenir une idée de leur taille de l'ordre de 0.1  $\mu\text{m}$ .

La caractérisation rhéologique des gels « glissants » a permis, quant à elle, de mieux appréhender les relations structure / propriétés dans les gels « glissants ». L'influence du degré de complexation, de la densité de réticulation et de la fraction massique en polyrotaxanes a été étudiée dans l'optique d'une meilleure compréhension des mécanismes de relaxation dans ces systèmes. Les spectres viscoélastiques ont montré une certaine originalité avec la présence de deux niveaux de modules élastiques. La transition entre ces deux plateaux est marquée par un pic de  $\tan(\delta)$ . L'évolution de la position de ce pic sur la gamme de fréquence n'a cependant pas pu être explicitée complètement. En effet les évolutions observées, notamment en fonction de la densité de réticulation des gels « glissants », nous sont apparues comme contradictoires avec le concept de mobilité des chaînons du réseau : l'augmentation globale de la rigidité du gel conduisant à un décalage de la transition vers les hautes fréquences.

Une étude comparative des gels « glissants » dans l'eau et le DMSO a permis d'obtenir de plus amples informations sur la structuration du réseau dans les deux solvants. En plus du réseau formé par les points de réticulation glissants, un second réseau physique semble tenir un rôle important dans les relations structure / propriétés des gels « glissants ». Ce réseau et les changements de conformation des chaînes de polyrotaxanes entre les deux solvants sont alors à même d'expliquer les différences de comportement viscoélastique des gels entre les deux solvants. Une nouvelle fois l'augmentation de la densité de réticulation apparente du gel conduit à un décalage de la transition vers les hautes fréquences.

Par ailleurs, les gels « glissants » ont présenté dans le DMSO les caractéristiques d'un matériau modèle de type Zener. Le comportement viscoélastique se caractérise alors par l'importance de la composante élastique à basses fréquences. Ce phénomène nous a conduit à envisager le glissement effectif des nœuds de réticulation et une mobilité accrue des segments de polyrotaxanes afin d'expliquer ce comportement inattendu pour un gel gonflé. Pour de faibles fréquences, la redistribution des nœuds « glissants » et la relaxation des segments de polyrotaxanes permettent ainsi de diminuer très fortement la dissipation visqueuse.

Dans cette seconde partie de ce travail de thèse, la synthèse et la caractérisation des gels « glissants » ont donc été conduites avec un certain succès. La formation de gels « glissants » aux propriétés mécaniques contrôlées a été obtenue grâce à l'utilisation de la

DVS et du contrôle des paramètres de synthèse. Quelques approches originales, dont la synthèse de microbilles de gels « glissants », ont été envisagées afin mieux appréhender de nouveaux potentiels de développements de ces matériaux.

## **3.6 Partie expérimentale**

### **3.6.1 Solvants et réactifs**

Les produits chimiques et solvants utilisés lors des synthèses de gels « glissants » par l'intermédiaire de la DVS sont répertoriés dans la Publication N°2 (cf. 3.3.) pour les synthèses des gels « glissants ». Les autres produits chimiques utilisés lors des essais de réticulation des polyrotaxanes ont été achetés soit chez Lancaster, Sigma ou Aldrich.

### **3.6.2 Méthodes de caractérisation**

Les méthodes de caractérisation telles que la DNPA et la RMN-<sup>1</sup>H ont précédemment été exposées dans le paragraphe § 2.7. Nous nous limiterons donc à la description des rhéomètres.

Rhéologie : Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé deux rhéomètres à déformation imposée de *Rheometrics*. Pour les essais en compression, un rhéomètre de type RSA II a été employé et est équipé d'un transducteur capable de mesurer des forces axiales dans la gamme 0,001-10 N. Cet appareil est muni d'un four à air comprimé avec un dispositif de refroidissement à l'azote liquide capable de réguler la température entre -150°C et 600°C. Le moteur STD du RSA II est capable d'imposer des déformations avec une sensibilité de 0,05 µm dans une gamme de fréquence allant de 10<sup>-3</sup> à 100 rad.s<sup>-1</sup>.

Pour les essais en cisaillement ou en configuration de Couette, un rhéomètre de type ARES, équipé de deux transducteurs capables de mesurer des couples dans la gamme 0,002-200 10<sup>-3</sup> N.m, est utilisé. Un four à air comprimé permet de couvrir le même domaine de température que pour le RSA II et le moteur de l'ARES est un moteur STD capable d'appliquer des déformations d'amplitudes comprises entre 0,05 et 500 mrad sur une gamme de fréquence de 10<sup>-5</sup> à 100 rad.s<sup>-1</sup>.

### **3.6.3 Synthèse des gels « glissants »**

La synthèse des gels « glissants » a été principalement contrainte par l'efficacité de la réaction de réticulation intermoléculaire entre les cyclodextrines. La synthèse finale adoptée est retranscrite dans la Publication N°2 (cf. § 2.3.).

#### **3.6.3.1 Essai de réticulation avec le 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (1)**

150 mg de polyrotaxanes sont dissous à 5°C dans 0.75 mL d'une solution molaire d'hydroxyde de sodium. Une quantité variable de 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine comprise entre 5 et 50 mg est dissoute dans 0.2 mL de cette même solution à 5°C. Après dissolution complète des produits (très difficile pour le 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine), les deux solutions sont mélangés vigoureusement et après plus de 10 heures de réaction, il est possible d'obtenir un hydrogel souple dans le cas des plus hautes valeurs en 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine mais cette synthèse est entachée de nombreux problèmes de reproductibilité.

#### **3.6.3.2 Essai de réticulation avec le chlorure de succinyle (2)**

150 mg de polyrotaxanes sont dissous sous atmosphère inerte (Ar) à température ambiante dans une solution contenant 0.75 mL de DMSO sec et 0.3 mL de triéthylamine. Une quantité variable de réticulant comprise entre 5 µL et 50 µL est alors ajoutée à la solution de polyrotaxanes. Un important dégagement gazeux est observé. Cette synthèse ne permet pas la gélification des polyrotaxanes sous la forme d'un hydrogel. Elle conduit le plus souvent à l'obtention d'une masse noirâtre de viscosité élevée consécutive de la destruction de nos systèmes due aux conditions expérimentales trop sévères.

#### **3.6.3.3 Essai de réticulation avec la N,N'-carbonyldiimidazol (3)**

150 mg de polyrotaxanes sont dissous dans 0.75 mL de DMF distillé sous atmosphère inerte (Ar). 50 mg de N,N'-carbonyldiimidazol, préalablement dissout dans 0.1 mL de DMF sont ajoutés à la solution de polyrotaxane. La solution résultante est mélangée vigoureusement pendant 1 min. Le système est alors laissé au repos. Aucune gélification n'est observée.



### 3.6.3.4 Essai de réticulation avec une chaîne de PEG ditosyles (4)

50 mg de polyrotaxanes sont dissous dans 0.25 mL d'une solution molaire d'hydroxyde de sodium. Une solution d'hydroxyde de sodium molaire comprenant 10 mg de PEG bitosyls ( $M_n = 400 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est ajoutée à la solution de polyrotaxane sous forte agitation. Après 1 min l'agitation est stoppée afin de permettre la gélification. Aucune gélification n'a cependant été observée.

### 3.6.4 Synthèse de microbilles de gel « glissants ».

La synthèse de billes de gels « glissants » a été conduite en micro suspension en phase inverse dans le cyclohexane en utilisant comme précurseur un polyrotaxane dont la chaîne « squelette » à une masse moléculaire de  $2000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Les fractions massiques  $\varphi$  des constituants de la suspension sont rapportées dans la Table 3.8 et les différents constituants ont tout d'abord été mélangés dans trois solutions différentes afin d'obtenir un bon contrôle de la synthèse. Afin de stabiliser la dispersion, deux tensioactifs (Span 20 et Twin 80) ont été utilisés.

		$\varphi$ (%)	m (g)
Solution 1	cyclohexane	66.9	15
	Span 20	1.4	0.3
	Twin 80	0.4	0.1
Solution 2	PR	4.5	1
	NaOH ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ )	18.5	4.15
Solution 3	DVS	3.79	0.85
	H <sub>2</sub> O	4.5	1

Les solutions 1 et 2 sont alors mélangées et agitées par l'intermédiaire d'une ancre à une vitesse de 800 tr/min. Après homogénéisation du système, la solution 3 est ajoutée au milieu réactionnel afin de conduire à la formation des billes de gels « glissants ». L'agitation est maintenue pendant 6 heures à température ambiante et les billes de gels ont ensuite été récupérées par précipitation dans le méthanol et centrifugation (6000 rpm). La purification du produit résultant a été effectuée par lavages successifs des billes dans l'eau et le méthanol.

### Références du Chapitre III :

- [1] Shah K. R., *Polymer*, **1987**, 28, 1212-1216.
- [2] de Gennes P. G., *Physica A*, **1999**, 271, 231-237.
- [3] Okumura Y., Ito K., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 485-487.
- [4] Okumura Y., Ito K., *Polymer Preprints*, **2003**, 44, 614-615.
- [5] Okumura Y., Ito K., *Macromol. Symp.*, **2003**, 201, 103-110.
- [6] Adam M., Bastide J., Candau S. J., Cohen Addad J. P., Joanny J. F., Lairez D., Oppermann W., Schröder U. P., *Physical Properties of Polymeric Gels*, **1996**, John Wiley & Sons, New York (US).
- [7] Wall F. T., *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, 132-134.
- [8] Flory J. P., Rehner J., *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11, 521-526.
- [9] Dušek K., Prins W., *Adv. Polym. Sci.*, **1969**, 6, 1-102.
- [10] Horkay F., Hecht A. M., Geissler E., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 2706-2711.
- [11] Bastide J., Duplessix R., Picot R., Candau S. J., *Macromolecules*, **1984**, 17, 83-93.
- [12] Ilavski M., Bouchal K., Dušek K., *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 883.
- [13] de Gennes P. G., *Scaling Concept in Polymer Physics*, **1979**, Cornell University Press, Ithaca.
- [14] Doi M., Edwards S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, **1986**, Oxford Science Publications, Oxford.
- [15] des Cloizeaux J., Jannink G., *Les polymères en solution : leur modélisation et leur structure*, 1987, Editions de Physique Orsay.

- [16] Huggins M.L., *J. Phys. Chem.*, **1942**, 46, 1961.
- [17] Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, **1973**, Cornell University Press, Ithaca.
- [18] Mandelbroj B., *The fractal Geometry of Nature*, **1982**, Freeman, San Francisco.
- [19] des Cloizeaux, *J. Physique*, **1975**, 36, 281.
- [20] Frenkel J., *Acta Physicochimica*, **1938**, 9, 235-245.
- [21] Bastide J., Herz J., Boué F., *J. Physique*, 1985, 46, 1967.
- [22] Ferry J. D., *Viscoelastic properties of polymers*, **1980**, 3rd Ed. Wiley, New York.
- [23] Bruchard W., Ross-Murphy S.B., *Physical Networks – Polymers and Gels*, **1990**, Ed. Elsevier, London.
- [24] Harada A., Li J., Kamachi M., *Nature*, **1992**, 359, 325-327.
- [25] Harada A., Li J., Kamachi M., *Nature*, **1993**, 364, 516-518.
- [26] Harada A., Li J., Kamashi M., *Macromolecules*, **1993**, 26, 5698-5703.
- [27] Girardeau T. E.; Zhao T.; Leisen J.; Beckham H. W.; Bucknall D. G., *Macromolecules*, **2005**, 38, 2261-2270.
- [28] a) Prilezhaeva E. N., Shapiro E. S., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1967**, 6, 1345-1348.  
b) Liu S., Weaver J. V. M., Save M., Armes S. P., *Langmuir*, **2002**, 18, 8350-8357.
- [29] Dong T., He Y., Zhu B., Shin K. M., Inoue Y., *Macromolecules*, **2005**, 38, 7736-7744.
- [30] Benoît H., Picot C., *Pure Appl. Chem.*, **1966**, 12, 545-561.
- [31] Mendes E, Thèse **1991**, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- [32] Korbenstein J. T., Picot C., Benoît H., *Polymer*, **1985**, 26, 673-

- [33] Mendes E., Lindner P., Buzier M., Boué F., Bastide J., *Phys. Rev. Letters*, **1991**, 66, 1595-1598.
- [34] Mallam S., Hecht, A. M., Geissler E., Pruvost P., *J. Chem. Phys*, **1989**, 91, 6447-6454.
- [35] Horkay F., Hecht, A. M., Mallam S., Geissler E., Rennie A. R., *Macromolecules*, **1991**, 24, 2896-2902.
- [36] Hecht, A. M., Guillermo A., Horkay F., Mallam S., Legrand J. F., Geissler E., *Macromolecules*, **1992**, 25, 3677-3684.
- [36] Guinier A.; Fournet G., *Small Angle Scattering of X- Rays*; **1955**, John Wiley and Sons, London.
- [37] Ramsi A., Scherrenberg R., Brackman J., Joosten J., Mortensen K., *Macromolecules*, **1998**, 31, 1621-1626.
- [38] Topp A, Bauer B. J., Prosa T. J., Scherrenberg R., Amis E. J., *Macromolecules*, **1999**, 32, 8923-8931.
- [39] Plentz-Meneghetti S., Kress J., Peruch F., Lapp A., Duval M., Muller R., Lutz P. J., *Polymer*, **2005**, 46, 8813-8825.
- [40] Bastide J., Leibler L., Prost J., *Macromolecules*, **1990**, 23, 1821-1825.
- [41] Müller-Plathe F., *Macromolecules*, **1998**, 31, 6721-6723.
- [42] Jenks W. P., *Catalysis in chemistry and enzymology*, **1987**, McGraw-Hill Book Compagny, New York (US).
- [43] Karino T.; Okumura Y.; Ito K.; Shibayama M., *Macromolecules*, **2004**, 37, 6177-6182.
- [44] Hild G., *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1019-1149.



# Conclusion et perspectives

## Objectifs et résultats majeurs du travail de thèse

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a principalement été consacré à la synthèse et à l'étude des gels à points de réticulation glissants. Ces gels se démarquent par l'architecture topologique des nœuds de réticulation. Cette structure originale est établie à partir de polyrotaxanes formés du couple  $\alpha$ -cyclodextrine ( $\alpha$ -CD) / poly(éthylène glycol) (BA-PEG). Conceptuellement elle permet d'envisager une relaxation optimisée du réseau par une réorganisation rapide des points de réticulation glissants.

L'objectif premier était de synthétiser des gels « glissants » et d'étudier les relations structure / propriétés inhérente à l'architecture du réseau. Dans le but de travailler sur des systèmes définis, deux facteurs principaux ont ainsi dû être contrôlés :

- le degré de complexation  $N$  des polyrotaxanes précurseurs
- la densité de réticulation du réseau

Ces facteurs ont tout naturellement dirigés cette étude et menés vers une décomposition du travail en deux parties :

- synthèse contrôlée et caractérisation de polyrotaxanes sur une large gamme de  $N$
- synthèse et caractérisation de gels « glissants » aux propriétés variés

Les résultats marquants de ce travail de thèse sont :

- une nouvelle voie de synthèse des polyrotaxanes
- une nouvelle voie de réticulation des gels « glissants »
- une étude systématique des gels « glissants » : mise en exergue de leurs propriétés originales
- les gels glissants : des matériaux modèles

## Synthèse contrôlée et caractérisation de polyrotaxanes sur une large gamme de $N$

Tout d'abord la synthèse et la caractérisation de polyrotaxanes de haute masse moléculaire ont été conduites dans l'optique du contrôle du degré de complexation. Une attention particulière a été portée à la purification des produits de synthèse afin de permettre des caractérisations précises. L'emploi de conditions de synthèse spécifiques a permis l'obtention de polyrotaxanes de haute masse moléculaire dont le degré de complexation s'étend sur une large gamme ( $3 \leq N \leq 125$ ). Les polyrotaxanes précurseurs ont ainsi été synthétisés selon deux voies respectivement dédiées à la synthèse de polyrotaxanes possédant un degré de complexation moyen (voie A :  $20 \leq N \leq 125$ ) et à celle de polyrotaxanes très faiblement complexés (voie B :  $N \leq 10$ ).

Le contrôle de  $N$  a permis l'étude du mécanisme de complexation qui est caractérisé par deux étapes majeures : une étape de germination et une étape de propagation. L'étape de germination conduit à l'inclusion de quelques unités d' $\alpha$ -CDs le long de la chaîne « squelette ». Lors de l'étape de propagation (induite par la baisse de la température du milieu réactionnel à 5°C), ces  $\alpha$ -CDs jouent le rôle de germes conduisant à la complexation massive des pseudo-polyrotaxanes.

Les relations structure / propriétés ont ainsi pu être étudiées grâce à l'obtention de polyrotaxanes de degrés de complexation variés. L'analyse structurale des polyrotaxanes a permis d'évaluer l'influence du degré de complexation sur leur conformation. Des mesures de DNPA ont mis en exergue la diminution du rayon de giration de polyrotaxanes très faiblement complexés par rapport à la chaîne « squelette » de BA-PEG. L'ensemble des résultats de DNPA a permis de visualiser l'évolution de la conformation des polyrotaxanes avec l'augmentation du degré de complexation d'une chaîne gaussienne à un bâtonnet rigide (pour  $N \geq 65$ ).

Cette étude nous a permis d'envisager la synthèse et la caractérisation des gels « glissants » tout en exerçant un contrôle sur ses précurseurs. L'obtention d'une très large gamme de degré de complexation nous autorisera ainsi à évaluer l'influence de  $N$  sur les propriétés des gels « glissants ».

## Synthèse et caractérisation de gels « glissants » aux propriétés variés

La deuxième partie de ce travail de thèse a été allouée à la synthèse de gels à points de réticulation « glissants » et à leurs caractérisations. L'emploi de la divinylsulfone en tant qu'agent réticulant a permis d'obtenir une large gamme de densité de réticulation. Les propriétés mécaniques des gels « glissants » ont ainsi pu être modulées de l'hydrogel très souple au matériau élastomère rigide.

L'étude du degré de gonflement dans l'eau et le DMSO en fonction du degré de complexation  $N$  et de la densité de réticulation a montré la forte propension au gonflement de ces systèmes. L'influence du degré de complexation sur cette caractéristique s'est révélée faible alors que c'est la densité de réticulation du gel qui la gouverne principalement. Par ailleurs les gels « glissants » montre un degré de gonflement dans le DMSO plus important que dans l'eau. Les mécanismes expliquant cette différence ont été rapprochés de l'affinité des polyrotaxanes avec le solvant de gonflement et d'une structuration différente du réseau par l'intermédiaire des liaisons hydrogène.

Les techniques de diffusion de neutrons et de rayons X ont, quant à elles, permis de mieux appréhender la structure interne complexe des gels « glissants ». Cette analyse a révélée la présence de nombreuses hétérogénéités dans la structure des gels dont la taille et le nombre dépendent de la densité de réticulation. La structure du gel a pu être décrite à l'aide de deux longueurs de corrélation respectivement déterminées aux alentours de 50 Å (maille du réseau) et 500 Å (distance entre hétérogénéités).

Les relations structure / propriétés ont été explorées lors de l'étude viscoélastique des gels « glissants » dans l'eau et le DMSO. L'influence du degré de complexation du polyrotaxane et de la densité de réticulation a principalement été étudiée dans l'optique d'une meilleure compréhension des mécanismes de relaxation liés à l'architecture topologique du réseau. Les spectres viscoélastiques obtenus ont montré une certaine originalité avec la présence de deux niveaux de module élastique. La transition entre ces deux plateaux est marquée par un pic de  $\tan(\delta)$ . Cependant l'influence des paramètres expérimentaux sur la position de ce pic n'a pas pu être explicitée complètement. En effet les évolutions observées, notamment en fonction de la densité de réticulation des gels « glissants » ou de l'affinité avec le solvant, nous sont apparues comme antagonistes avec le concept de mobilité des chaînons du réseau.



Néanmoins le comportement fortement élastique de ces systèmes dans le DMSO à basses fréquences a validé le concept de points de réticulation glissants. En effet, aux faibles fréquences, la redistribution des nœuds « glissants » permet de diminuer très fortement la dissipation visqueuse caractérisée par le module de pertes. Par ailleurs, les gels « glissants » ont présenté dans le DMSO les caractéristiques d'un matériau viscoélastique modèle de type Zener.

## **Perspectives**

L'étude des gels à points de réticulation glissants apparaît ainsi comme complexe mais ouvre de nombreuses perspectives pour la valorisation de tels systèmes. Des travaux complémentaires sont, bien entendu, nécessaires afin d'affirmer les concepts et résultats liés à cette étude mais une compréhension globale des mécanismes gouvernant les gels « glissants » a pu être poussée assez en avant afin de mieux appréhender les relations entre la structure de ces systèmes et leurs propriétés. L'étude par diffusion de neutrons aux petits angles de la structure du gel dans le DMSO-d<sub>6</sub> et des solutions semi diluées correspondantes de polyrotaxanes permettra sûrement d'obtenir de plus amples informations sur le rôle des hétérogénéités et du réseau physique présents au sein des gels « glissants ». La synthèse de gels « glissants » très faiblement réticulés devra également être mise en place afin d'augmenter le gonflement de nos systèmes mais également le glissement des points de réticulation.

Par ailleurs, les polyrotaxanes de haute masse moléculaire et les gels « glissants » offrent de nombreuses perspectives de développement. On peut citer entre autres le développement de polymère en brosse (polymer brushes) ou de surface greffée par un polymère « glissant » (sliding polymer grafting layers) permis par le contrôle du degré de complexation et l'obtention de polyrotaxanes très faiblement complexés. Les microbilles de gels « glissants » montrent également un fort potentiel comme système de relargage de principes actifs même si leur étude en est restée à ses balbutiements. Une autre voie de développement est, quant à elle, directement liée à la structure chimique du gel. L'emploi de copolymères séquencés en tant que chaîne « squelette » permettra d'avoir accès à des matériaux aux propriétés permutables suivant les caractéristiques des séquences et du milieu. Des travaux futurs pourront ainsi être menés dans ces directions afin d'augmenter le potentiel d'applications des gels à points de réticulation glissants.

## **Annexe : publication N°3**

### Mise en évidence du rôle des points de réticulation glissants dans les réseaux topologiques : effet du solvant de gonflement sur la dynamique de relaxation

Cet article met en exergue le comportement viscoélastique très original des gels à points de réticulation glissants en s'appuyant sur une étude comparative d'un gel « glissant » dans deux solvants de gonflement : l'eau et le DMSO. Il permet notamment de mieux appréhender la dynamique de relaxation du réseau topologique et montrent l'importance des interactions physiques dans la structure interne du gel. L'hypothèse avancée afin d'expliquer les différences de comportements viscoélastiques entre les deux solvants est basée sur la présence de deux effets antagonistes au sein des gels « glissants » : i) l'augmentation globale du nombre de points de réticulation dans l'eau par rapport au DMSO ; ii) la diminution de la longueur de persistance des segments de gel « glissants » dans l'eau par rapport au DMSO.

Fleury G., Schlatter G., Brochon C., Hadziioannou G., *submitted to Advanced Materials*.

**Highlight on the sliding motion in topological networks:  
Effect of the solvent on the relaxation dynamic**

By Guillaume Fleury, Guy Schlatter, Cyril Brochon and Georges Hadzioannou

Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies, UMR 7165, Université Louis Pasteur, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, 25, rue Becquerel, 67000 Strasbourg (F).  
Email: [hadzii@ecpm.u-strasbg.fr](mailto:hadzii@ecpm.u-strasbg.fr)

The polymer hydrogels will promise to an important development thanks to the possibility of these materials to reproduce biological functions [1-4]. Among these materials, a novel type of topological network [5, 6], called "sliding gels", have shown great interest from both theoretical and mechanical points of view due to the supramolecular architecture of the crosslink points. These specific networks are synthesized in two main steps: i) the formation of polyrotaxane precursors where the macrocycles are threaded along a template polymer chain; ii) the intermolecular crosslinking of some macrocycles. The "sliding gels" are expected to have very unusual physical / mechanical properties due to the theoretical ability of the crosslinking points to slide along the polymer chain. Unexpected behaviours, such important swelling degree or strain hardening, have been related in few papers [5-7]. The aim of this work is to have more insight into the original properties of the "sliding" gels. Figure 1 emphasizes more realistically the architecture of the studied gels where some macrocycles participate to the structure of the network and several of them are non-crosslinked. Thus the whole architecture will be taken into account to explain their behaviour. Furthermore the influence of the solvent and their effects on the physical interactions between all constituents of the networks will be discussed. In particular the peculiar viscoelastic properties will be related to the topology of the network and to the intrinsic properties of the solvent.

The polyrotaxane precursor of the sliding gels is obtained by the supramolecular assembly of  $\alpha$ -cyclodextrins ( $\alpha$ -CDs) threaded along a template chain of poly(ethylene-glycol) (PEG). The synthesis of the polyrotaxanes is based on the procedure described by Harada *et al.* [8] modified to control the number of  $\alpha$ -CDs per PEG chain [9]. This synthetic procedure leads to a polyrotaxane with  $60 \pm 5$   $\alpha$ -CDs per chain. The number of  $\alpha$ -CDs per chain was determined per  $^1\text{H-NMR}$  and confirmed by Size Exclusion Chromatography (SEC) measurements in DMSO [9]. The polyrotaxanes used in this study are based on a PEG template chain of  $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  and have a quarter degree of coverage with respect to the full theoretical one [10]. The formation of the sliding gels is obtained by intermolecular crosslinking reactions between divinylsulfone (DVS) and two  $\alpha$ -CDs belonging to different polyrotaxane chains as shown in Figure 1. The sliding gel was prepared from a pregel solution of polyrotaxane chains in sodium hydroxide ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and with 7.5% w/w DVS. The gel was washed several times before use in water solvent.

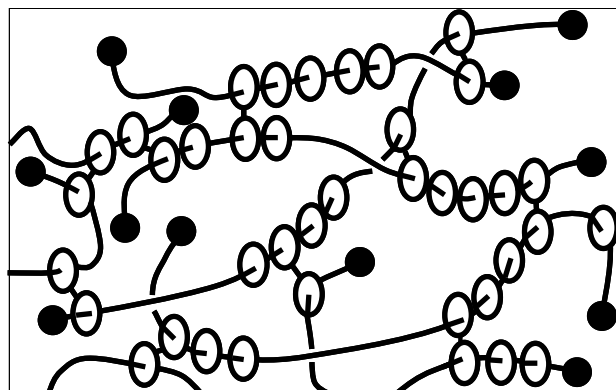


Figure 1: schematic representation of the topology of a "sliding" gel.

The sliding gel was characterized by swelling measurements and mechanical spectroscopy in two different solvents:  $\text{H}_2\text{O}$  and DMSO. Here below  $G_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $G_{\text{DMSO}}$  corresponds respectively to the sliding gel swollen in  $\text{H}_2\text{O}$  and in DMSO. The swelling ratio  $Q$  was determined thanks to the following equation:

$$Q = \frac{V_s}{V_D} \quad (1)$$

Where  $V_s$  and  $V_D$  are respectively the volume of the swollen and dried gel.

The sliding gel shows a high swelling ratio in water ( $Q = 10.2$ ) comparable with those reported in the literature [6] but an even more important in DMSO ( $Q = 17.1$ ) as shown in Figure 2.

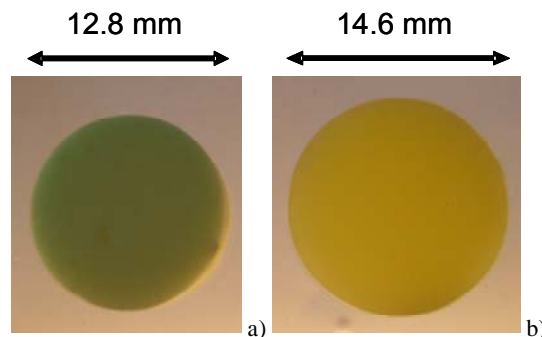


Figure 2: Swollen disks in  $\text{H}_2\text{O}$  (a) and in DMSO (b) of the same "sliding" gel. These results originated from a dry disk of  $35 \text{ mm}^3$  volume.

The difference in the observed swelling behaviour (see Figure 2) can be attributed to the physical properties of the swelling solvents ( $\text{H}_2\text{O}$  or DMSO) and their affinity with the sliding gel. It is important to notice here that in

general the  $\alpha$ -cyclodextrin / poly(ethylene-glycol) polyrotaxanes with high molecular weight template chain show a lower solubility in H<sub>2</sub>O than in DMSO. The polyrotaxane used as precursor for the synthesis of the sliding gel, in this work, was slightly soluble in DMSO (upper limit 200 mg.mL<sup>-1</sup>) while insoluble in H<sub>2</sub>O.

To relate the macroscopic swelling behaviour of the sliding gels with the molecular and supramolecular structure, their viscoelastic properties were characterized with mechanical spectrometry in compression mode. Figure 3 shows the evolution of the storage ( $E'$ ) and loss moduli ( $E''$ ) versus the pulsation  $\omega$  of the gel in H<sub>2</sub>O and DMSO.

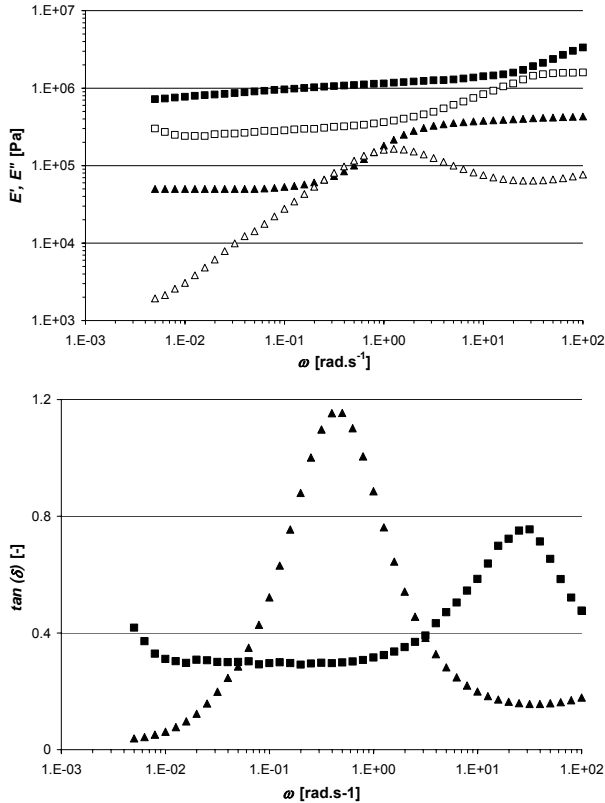


Figure 3: Change in the viscoelastic properties of the "sliding" gel in H<sub>2</sub>O and DMSO.

- a)  $E'$  and  $E''$  versus  $\omega$  at  $T=25^\circ\text{C}$ .  $\blacktriangle$ :  $E'$  of  $G_{DMSO}$ ,  $\triangle$ :  $E''$  of  $G_{DMSO}$ ,  $\blacksquare$ :  $E'$  of  $G_{H_2O}$ ,  $\square$ :  $E''$  of  $G_{H_2O}$ .  
b)  $\tan(\delta)$  versus  $\omega$  at  $T=25^\circ\text{C}$ .  $\blacktriangle$ :  $G_{DMSO}$ ,  $\blacksquare$ :  $G_{H_2O}$ .

The mechanical behaviour of the "sliding gel" depends strongly on the swelling solvent. Although the shape of the storage modulus ( $E'$ ) is the same in DMSO and H<sub>2</sub>O, its relative value is one decade higher in water than in DMSO. The ratio of the storage moduli in H<sub>2</sub>O and in DMSO, as determined at low pulsations, is about 15. The dependence of  $E'$  versus the pulsation is weak at low pulsations. After a characteristic pulsation the storage modulus increases drastically to a second plateau with a value twice as high than the one at low pulsations. The position of this transition between the two plateaus depends on the swelling solvent. This transition is observed at lower pulsations in DMSO than in water. The shape of the loss modulus ( $E''$ ), however, depends strongly on the swelling solvent. In water two plateaus are observed like in the storage modulus. In DMSO the  $E''$  increases monotonically until a maximum

corresponding to the transition between the two plateaus of  $E'$ . In the pulsation range 1-100 rad.s<sup>-1</sup>,  $E''_{DMSO}$  begins to decrease until a minimum for a pulsation  $\omega = 30$  rad.s<sup>-1</sup> before a final levelling off.

The transition between the two plateaus of the elastic modulus is clearly observable in Figure 3b where  $\tan(\delta)$  shows a maximum at a characteristic pulsation. It is noticeable that the transition shifts from a low pulsation in DMSO (0.4 rad.s<sup>-1</sup>) to a higher one in H<sub>2</sub>O (30 rad.s<sup>-1</sup>) even though the values of the moduli are higher in H<sub>2</sub>O. At first sight, these two observations seem counterintuitive. The observed transition between the two plateaus is similar to a rubber-glass transition characteristic for elastomeric materials [11]. At the molecular level, this transition corresponds to a mobility decrease of the strands constitutive of the networks with the increase of the frequency (or decrease of the temperature). However, in the "sliding gels", this transition can not be assigned to a common mobility decrease, as in the case of elastomers, due to the nature of the sliding gel structure and the specific interactions with the swelling solvents.

The expression of storage modulus that is often used to model the behaviour of the gels is [12-14]:

$$E \propto RT \left( \frac{v}{V_0} \right) v_2^{1/3} \quad (2)$$

$E$ : elastic modulus (Pa)

$v/V_0$ : number of elastically effective chains per unit of dry network.

$v_2$ : reciprocal of the equilibrium swelling ratio ( $Q$ ).

$R$ : gas constant (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

$T$ : absolute temperature (K).

Although the number of elastically effective chains per unit volume of dry sliding network, which is related to the average molecular weight between the topological crosslink points, is constant for  $G_{DMSO}$  and  $G_{H_2O}$ , the elastic modulus is two times higher in H<sub>2</sub>O than in DMSO. This difference can not be accounted by the simple fact of the swelling ratio variation between the "sliding gel" in DMSO and H<sub>2</sub>O. The origin of this viscoelastic behaviour of the sliding gels is lying in the specific physical interactions between the sliding gel strands and the swelling solvent. Two types of interactions will be considered in order to explain this behaviour: the intramolecular and intermolecular interactions.

### Effect of intermolecular physical interactions between polyrotaxanes:

First the influence of the intermolecular interactions on the number of effective crosslink points in the sliding network will be considered. These interactions introduce physical crosslinks (hydrogen bonding) beyond the topological ones. Indeed the intermolecular hydrogen bonds between  $\alpha$ -CDs belonging to two different polyrotaxane chains can create a transient physical

network. As DMSO is a better dissociating solvent than H<sub>2</sub>O [16], these physical bonds are favoured in aqueous medium. Thus the total number of effective crosslink points increases in H<sub>2</sub>O with respect to the ones in DMSO leading to an increase of the modulus value in H<sub>2</sub>O.

### Effect of intramolecular physical interactions between $\alpha$ -CDs threaded on the same polyrotaxane:

Second the influence of the swelling solvent on the persistence length of the sliding gel strands on the viscoelastic behaviour should be considered. In H<sub>2</sub>O intramolecular hydrogen bonds can be found between  $\alpha$ -CDs threaded on the same template chain. As a consequence these  $\alpha$ -CDs transient tubes increase the persistence length of the sliding gel strands. A similar effect occurs in DMSO. Indeed Karino *et al.* [17] have shown that the conformation of the polyrotaxane is strongly influenced by the solvent  $\alpha$ -CDs interactions. Small Angle Neutron Scattering (SANS) measurements of a high molecular weight polyrotaxane (with a template polymer chain of 100 kg.mol<sup>-1</sup>) have shown a Gaussian chain conformation in NaOD while in DMSO-d<sub>6</sub> the same polyrotaxane has a rod-like conformation. This difference is explained by the electrostatic repulsions between charged  $\alpha$ -CDs occurring in NaOD which prevent the establishment of  $\alpha$ -CDs transient tubes. Furthermore recent SANS measurements on comparable polyrotaxane as the one used in the present work also have shown rod-like conformation with a high persistence length in DMSO-d<sub>6</sub> [9].

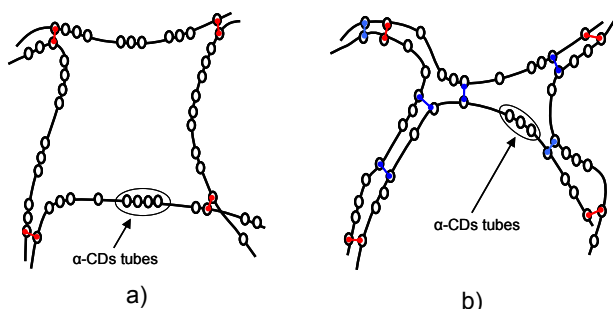


Figure 4: hypothetic internal structure of the sliding gel in DMSO (a) and H<sub>2</sub>O (b). The topological and physical crosslink points are respectively in red and blue.

The transition between the two plateaus of  $E'$  is related to a modification of the network relaxation dynamics. At low pulsations an effective relaxation of the sliding gel strands is possible due to the sliding crosslink points. This relaxation slowed down with the increase of the frequency leading to the second modulus plateau. Furthermore, in order to explain the higher modulus values in H<sub>2</sub>O than the ones in DMSO, two facts must be taken into account. Firstly, the swelling ratio  $Q$  contributes to the increase of the modulus value but it is not sufficient to explain by itself its large increase. The main origin of this increase is attributed rather to the increase of the total number of crosslink points in H<sub>2</sub>O as mentioned above. Moreover the transition between the two plateaus and their position on the frequency range is related to the relaxation dynamics of the sliding gel strands. Besides, this transition is shifted towards the low pulsations in the case of DMSO. This shift can be rationalised if the relaxation dynamics of the strands is lower in DMSO rather than in H<sub>2</sub>O. This statement sounds counterintuitive but it can be explain if the hypothesis of a

higher persistence length in DMSO is propounded. Indeed the lowest number of crosslink points in this solvent leads to longer strands with a more important persistence length due to longer  $\alpha$ -CDs transient tubes on one strand (see Figure 4). Thus the mobility of sliding gel strands in DMSO is lower than the one in H<sub>2</sub>O and then leads to a transition at lower pulsation.

In addition the behaviour of the  $G_{DMSO}$  has particularly retained our attention. Indeed the two plateau of  $E'$  are very pronounced in this gel and the slope of  $E''$  at low pulsations is very close to 1. In the Figure 3, it can be clearly seen that the loss modulus  $E''$  was higher than  $E'$  at the time of the transition which leads to values of  $\tan(\delta)$  higher than 1. At this time, the sliding gel exhibits a more pronounced viscous behaviour and shows the characteristics of a "soft" gel. At higher pulsation,  $E''$  begins to decrease until a minimum for a pulsation  $\omega = 30$  rad.s<sup>-1</sup> before a final increase for the highest pulsations. This unexpected rheological behaviour corresponds fairly with the characteristics of a Zener model which is theoretically represented by the parallel association between a spring and a dash-pot in series and a spring. A schematic representation of the Zener model and the intrinsic characteristics of the different elements are done in Figure 5.

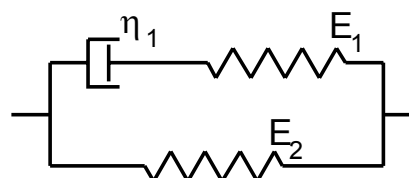


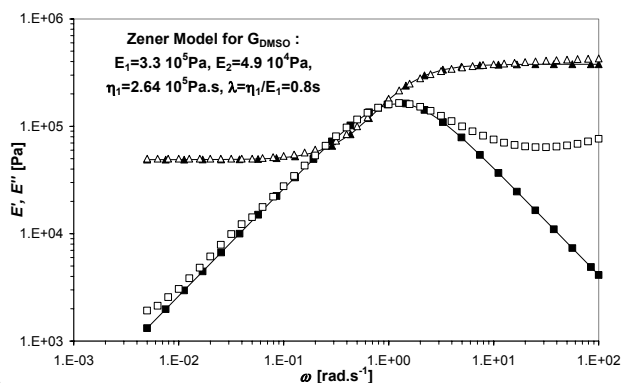
Figure 5: Schematic representation of the Zener model.  $E_1$  and  $E_2$ : Young modulus of the spring 1 and 2,  $\eta_1$ : viscosity of the dash-pot 1.

The results of the fit were shown in Figure 6. This model provides to fit well the storage modulus of the gel with the two plateaus respectively characterized by the two values of the plateau  $E_1$  and  $E_2$  respectively at  $3.3 \cdot 10^5$  Pa and  $4.9 \cdot 10^4$  Pa.

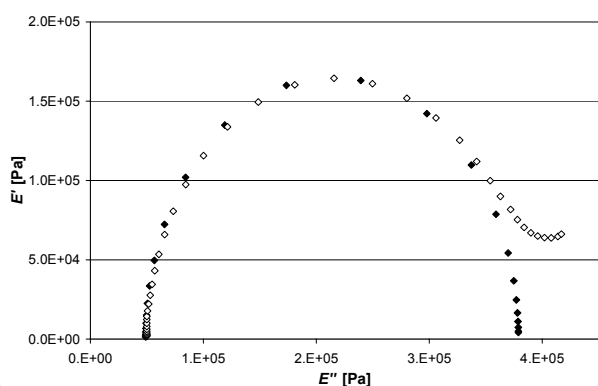
For The loss moduli  $E''$ , the Zener model achieves to fit the experimental data at low pulsations with a good accuracy. We denote a small deviation at very low pulsations but the characteristic slope of 1 is recovered. The loss moduli  $E''$  reaches a maximum for a pulsation of 1 rad.s<sup>-1</sup> before a small decrease until a local minimum for 30 rad.s<sup>-1</sup>. For pulsation higher than 5 rad.s<sup>-1</sup>, the Zener model is not able to fit the behaviour of the "sliding gel". This aspect appears clearly on the Cole-Cole diagram in Figure 6b and underlines the solid behaviour of the sliding gel.

Moreover, the behaviour of  $G_{DMSO}$  and  $G_{H_2O}$  show a particular interest at low pulsations. The viscoelastic behaviour is characterized by a plateau of  $E''$  in H<sub>2</sub>O while in DMSO the variation of  $E''$  with the pulsations is directed by the slope of 1, characteristic of low viscous dispersions. Thus  $G_{DMSO}$  exhibits a purely elastic behaviour at low pulsations which can be related with the sliding motion of the chains constitutive of the networks which are permitted by the topological crosslink

points. This overall motion leads to a fast relaxation of the network in DMSO while this motion is prevented in H<sub>2</sub>O due to the hydrogen bonds.



a)



b)

Figure 6: Zener Model for  $G_{DMSO}$ .  $E_1=3.3 \cdot 10^5$  Pa,  $E_2=4.9 \cdot 10^4$  Pa,  $\eta_1=2.64 \cdot 10^5$  Pa.s,  $\lambda=\eta_1/E_1=0.8$  s

a)  $E'$  and  $E''$  versus  $\omega$  at  $T=25^\circ\text{C}$  and their fitting curves.  $\Delta$ :  $E'$  of  $G_{DMSO}$ ,  $\blacktriangle$ :  $E'_{th}$ ,  $\square$ :  $E''$  of  $G_{DMSO}$ ,  $\blacksquare$ :  $E''_{th}$ .  
b) Cole-Cole diagrams for  $G_{DMSO}$ .  $\diamond$ : experimental Cole-Cole diagram,  $\blacklozenge$ : Zener model.

In summary, the sliding gels show peculiar viscoelastic behaviours strongly depending on the swelling solvent. The interactions of the sliding gel strands with the solvent drastically change, in more of the swelling capacity, the viscoelastic properties of these materials. The different viscoelastic behaviour of the sliding gel in DMSO and H<sub>2</sub>O is correlated with the variations of the number of crosslink points and of the persistence length in the solvents. In H<sub>2</sub>O, the number of crosslink points (topological and physical) increases regarding to DMSO leading to higher modulus values, while the persistence length of the sliding gel strands decreases leading to a shift of the  $\tan(\delta)$  peak towards higher pulsations. Moreover, at low pulsations in DMSO, the original architecture of the crosslink points reveals all its potential. This original behaviour exactly corresponds to the characteristics of a Zener model what underlines the high ability to relax with very low viscous dissipation of this material.

## Supporting information:

### Materials:

Poly(ethylene glycol) (PEG) with a molecular weight of 20 kg.mol<sup>-1</sup> and polydispersity of 1.05 was supplied by Serva Electrophoresis GmbH and dried by an

azeotropic distillation from toluene before use.  $\alpha$ -cyclodextrins ( $\alpha$ -CD) was purchased from Acros and dried over phosphorus pentoxide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) under reduce pressure before use. Dinitrofluorobenzene (DNFB) was purchased from Lancaster and used as received. Triethylamine (from Lancaster) was distilled over potassium hydroxide before use. Divinyl-sulfone (DVS) was purchased from Aldrich and used as received. Dimethylformamide (DMF) (from Fluka) and dimethylsulfoxide (DMSO) (from Acros) were distilled over KOH before use. All other chemicals were purchased from Lancaster, Sigma or Aldrich and used as received.

### Synthesis of polyrotaxanes:

The synthesis of  $\alpha,\omega$ -bis-amine-terminated poly(ethylene glycol) (BA-PEG) was carried out according to an adaptation of the procedure of Mutter [17] and was previously reported in the reference [9]. The preparation of the polyrotaxanes was already reported in the reference [6]. Briefly, solutions of  $\alpha$ -CD (typically 1g for 7 ml H<sub>2</sub>O) and BA-PEG (1g for 5 ml H<sub>2</sub>O) were mixed in the ratio of 60 equivalent of  $\alpha$ -CD per BA-PEG and stirred at 70°C. Pseudo-polyrotaxanes were obtained by inducing the formation and the precipitation of an inclusion complex between  $\alpha$ -CDs and BA-PEG with the decrease of the temperature to 5°C. The dethreading of the  $\alpha$ -CD was prevented by the end-capping of the polymer template chain by the dinitrobenzene stopper groups. The resulting polyrotaxanes were purified by dialysis with a membrane (cut-off of 16000 g.mol<sup>-1</sup>) in distilled water during three weeks to eliminate further the free  $\alpha$ -CD and the non-complexed polymers.

### Synthesis of the "sliding gel":

The "sliding gels" have been synthesized by varying the amount of crosslinking agent (i.e. divinyl-sulfone). The polyrotaxanes were dissolved a molar solution of sodium hydroxide (0.2 w/w) at 5°C. The crosslinking agent was dissolved in 0.2 mL of distilled water at 5°C. After the complete dissolution of the polyrotaxanes, the crosslinker solution was added to the polyrotaxane solution which was vigorously mixed during few seconds. The pregel solution was poured in a cylindrical shaped mould in order to obtain pieces of gel in a cylinder form with a diameter of 12.75 mm and a thickness of 3 mm for compression measurements. After this step, the gel was removed from the mould and washed by changing the water several times during few days in order to eliminate the non-reacted crosslinker, the precursor polyrotaxanes and to establish a pH near to 7 in water. For the rheological experiments in DMSO, the "sliding gels" were plunged in DMSO during 7 days with a change of the solvent two times per day in order to eliminate water.

### <sup>1</sup>H-NMR, swelling and rheological measurements:

<sup>1</sup>H-NMR spectra were recorded in DMSO-d<sub>6</sub> on a Bruker 300 UltrashieldTM 300 MHz with an internal lock on the <sup>2</sup>H-signal of the solvent.

The swelling ratio (Q) was determined both by a volumetric and gravimetric technique and calculated according to the equation 1. These experiments were realized in distilled water and DMSO. The swelling capacity of the gels was measured at room temperature (22°C ± 1). For the measurements of completely swollen gel, the excess of water or DMSO on the surface of the

gel was wiped off with filter papers. The measurements of the dried gels were obtained after 48 hours in an oven at 50°C.

For the rheological measurements, the experimental set-up that was used is composed of a Rheometrics-RSA II. The RSA II rheometer is equipped with one normal force transducer (1kFRT) that can detect normal forces within the range 0.001-10 N. This instrument is equipped with a STD motor having a strain resolution of 0.05  $\mu\text{m}$  and a pulsation range between  $10^{-3}$  to  $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . An air oven with  $\text{N}_2$  cooling allows a temperature range of -150°C and 600°C to be covered. The configuration chosen for mechanical spectrometry was the parallel plates configuration. The samples were immersed in distilled water or DMSO during all the experiments in order to maintain the same state of solvent content in the material avoiding the drying and the deswelling of the samples during the time of the experiments. Mechanical spectrometry was carried out at pulsations from  $0.005 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  up to  $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  with strain amplitude of 2.5 %. A pre-strain of 5 % was applied to the sample before the start of the test and ensure that the sample was always in compression during the experiments.

#### References:

1. Hoffman A. S., *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2002, 43, 3-12.
2. Lee K. Y., Mooney D. J., *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1869.
3. Park K., Shalaby W. S. W., Park H., *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery*, 1993, Technomic, Lancaster.
4. Pillai O., Panchagnula R., *Current Opinion in Chemical Biology* 2001, 5, 447-451.
5. Okumura Y., Ito K., *Adv. Mater.*, 2001, 13, 485-487.
6. Fleury G., Schlatter G., Brochon C., Hadziioannou G., *Polymer* 2005, 46, 8494-8501.
7. Granick S., Rubinstein M., *Nature Materials*, 2004, 3, 586-587.
8. Harada A., Li J., Kamachi M., *Macromolecules*, 1993, 26, 5698-5703.
9. Fleury G., Brochon C., Schlatter G., Bonnet G., Lapp A., Hadziioannou G., *Soft Matter*, 2005, 1, 378-385.
10. Harada A., *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 148, 115-133.
11. Ferry J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 1980, John Wiley and Sons, New York (US).
12. Wall F. T., *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 132-134.
13. Flory J. P., Rehner J., *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 521-526.
14. Hild G., *Prog. Polym. Sci.*, 1998, 23, 1019-1149.
15. Müller-Plathe F., *Macromolecules*, 1998, 31, 6721-6723.
16. Jenks W. P. *Catalysis in chemistry and enzymology*, 1987, McGraw-Hill Book Compagny, New York (US).
17. Karino T.; Okumura Y.; Ito K.; Shibayama M., *Macromolecules*, 2004, 37, 6177-6182.
18. Mütter M., *Tetrahedron Letters*, 1978, 31, 2839-2841.