MODULATION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION DE PHASE DE DERIVES POLYARGININES

Quentin Bievelot a*, Amélie Augé a, Maxime Campori a, Christophe Chassenieux b, Fouzia Boulmedais a, Delphine Chan-Seng a

^a Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, F-67000 Strasbourg, France ^a Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Le Mans Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

* quentin.bievelot@ics-cnrs.unistra.fr

Mots-clés : groupement guanidinium, auto-association, température critique supérieure de solution (UCST), polymère thermorépondant

Résumé:

Les polymères intelligents, ou polymères à réponse stimulable, constituent une classe de matériaux capables de moduler leurs propriétés physico-chimiques en réponse à un stimulus externe tel que la température,[1] le pH,[2] ou encore la lumière.[3] Parmi eux, les polymères thermosensibles se distinguent par un changement de solubilité réversible et se répartissent en deux catégories : ceux à température critique inférieure de solution (LCST) et ceux à température critique supérieure de solution (UCST).

Dans une précédente étude, notre groupe a rapporté la synthèse, par polymérisation RAFT, d'un polyméthacrylate en peigne avec des greffons de pentaarginine (P(MA-hR5)), présentant un comportement thermorépondant de type UCST dans l'eau [4]. La séparation de phase associée au comportement UCST découle de l'empilement coopératif des groupements guanidinium dont la température de transition de phase est modulable par l'ajout de sels ou d'additifs[5]. Il a été rapporté dans la littérature que l'absence de transition de phase macroscopique, mesurée par spectroscopie visible[6], ne traduit pas nécessairement l'absence d'interactions associatives à l'échelle moléculaire.

Ainsi, dans cette étude, nous avons étudié, par diffusion de la lumière, les macromonomères MA- hR_x qui ne présentent pas de caractère thermorépondant apparent en transmittance. Lors du refroidissement des échantillons, nous avons pu suivre une augmentation du rayon hydrodynamique de 1 à 600 nm, indiquant la formation progressive d'agrégats supramoléculaires. Parallèlement, augmentation significative de la lumière diffusée a été observée, confirmant l'existence d'assemblages ordonnés à l'échelle nanométrique en l'absence de séparation de phase visible. Cette agrégation a également été mise en évidence par microscopie optique, révélant la formation d'objets de taille micrométrique présentant un comportement analogue à un phénomène de coacervation, similaire à celui observé pour les polymères à caractère UCST.

Références:

- [1] F.G. Quiroz; A. Chilkoti, Nat Mater, 2015, 14(11), 1164-71
- [2] S. Dai; P. Ravi; K.C. Tam, Soft Matter, 2008 4(3), 435-449
- [3] W. Du; X. Liu; L. Liu; J.W.Y. Lam; B.Z. Tang, ACS Appl Polym Mater, 2021, 3(5), 2290-2309
- [4] N. Zydziak; M.H. Iqbal; A. Chaumont; A. Combes; E. Wasielewski; M. Legros; L. Jierry; P. Lavalle; F. Boulmedais; D. Chan-Seng, *Eur Polym J*, 2020, **125**, 109528
- [5] A. Augé; T. Dorosh; A. Rachdi; Q. Bievelot; A. Chaumont; F. Boulmedais; D. Chan-Seng, *Eur Polym J*, 2025, **238**, 114202
- [6] Z. Osváth; B. Iván, Macromol Chem Phys, 2017, 218(4), 1600470