

OLÉOPOLYOXAZOLINES

Mylène STEMMELN,¹ Vincent LAPINTE,¹ Christophe Travelet,² Redouane Borsali,² Jean-Jacques ROBIN¹

¹: Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM, Equipe «Ingénierie et Architectures Macromoléculaires»
Université Montpellier, CC 1702, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France
²: Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales CERMAV-UPR5301 CNRS-UJF,
Domaine Universitaire de Grenoble, 601 rue de la Chimie, BP 53, 38041 Grenoble cedex 9, France

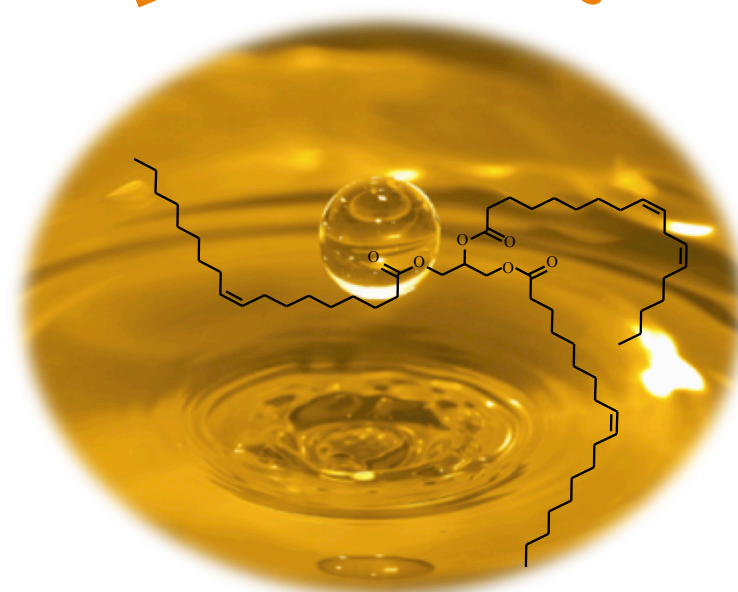
vincent.lapinte@univ-montp2.fr



MARIAGE RÉUSSI !

polyoxazoline

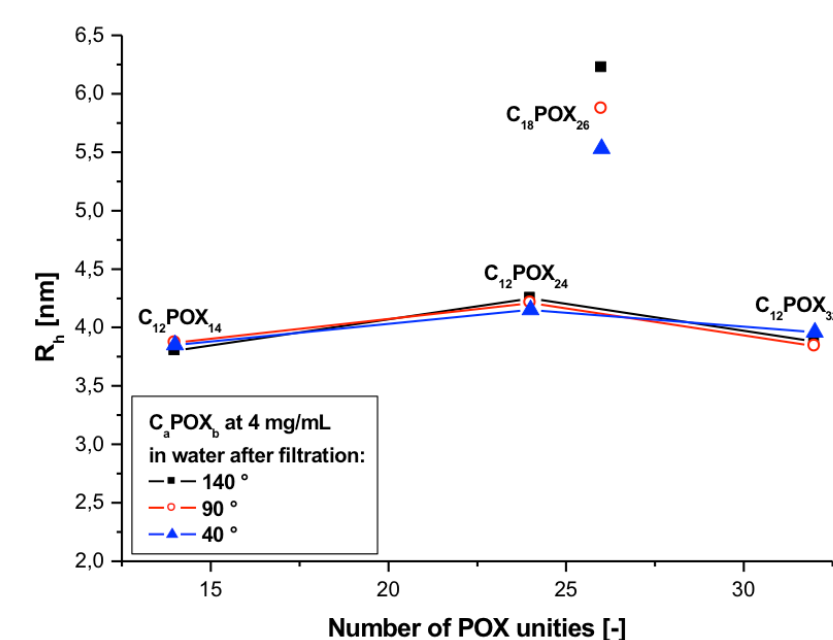
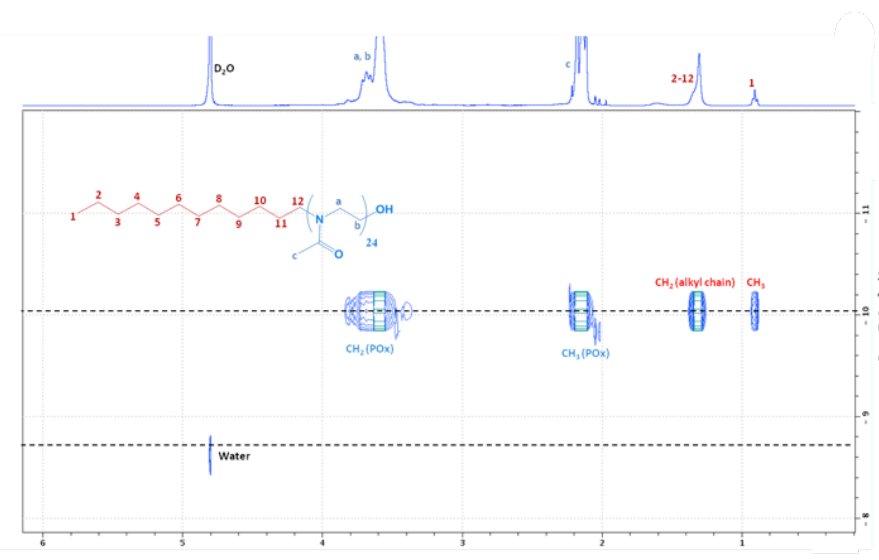
Dérivés lipidiques



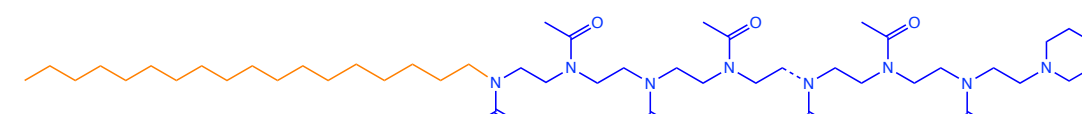
INTRODUCTION

L'engouement autour des copolymères amphiphiles vient de leur capacité d'auto-assemblage en solution et à l'état solide sous des morphologies très diverses telles que des sphères, des vésicules, des micelles, des nanofibres ou encore des nanotubes. Leurs applications sont vastes allant des systèmes d'encapsulation de principes actifs dans le domaine de la santé à la structuration de nanotemplates dans le domaine de la catalyse. L'ambition de ce poster est de montrer les nombreuses possibilités de combinaison entre les dérivés lipidiques et les polyoxazolines, nommés ici OléoPolyoxazolines (OléoPOx). La polyvalence de la polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) des oxazolines est montrée ici à travers l'élaboration de polymères amphiphiles linéaires ou en étoile à partir d'alcools gras ou d'huiles végétales (structure triacylglycéride), respectivement.

De nombreux OléoPOx ont été synthétisés par polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) de la 2-méthyl-2-oxazoline (MOx) via des dérivés iodés ou tosylés issus d'alcools gras en C12 ou C18. Ces polymères amphiphiles OléoPOx, de balance HLB variée, ont été parfaitement caractérisés (DOSY, Mald-Tof...) avant d'être étudiés en solution.



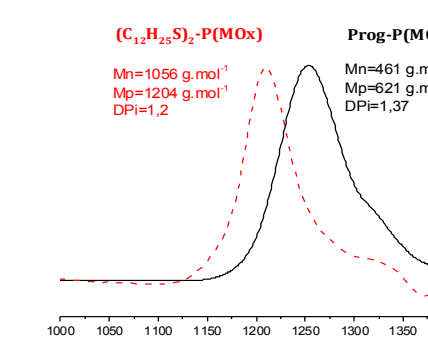
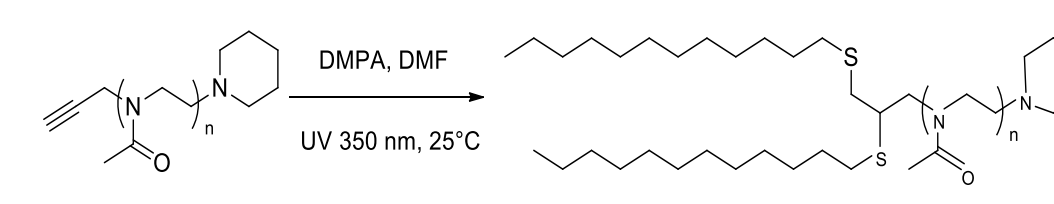
POX ET LES ALCOOLS GRAS



Durant l'étude de l'auto-assemblage de ces polymères amphiphiles linéaires dans l'eau, leur capacité à former des micelles sphériques à cœur lipidique dense ont été mises en évidence. Ces micelles sont de l'ordre de 8 nm de diamètre et cette taille est peu dépendante de la longueur de la chaîne POx. Un cœur laurique (C12) est préférable à celui stéarique (C18) en terme de taille et de disparité d'objets.

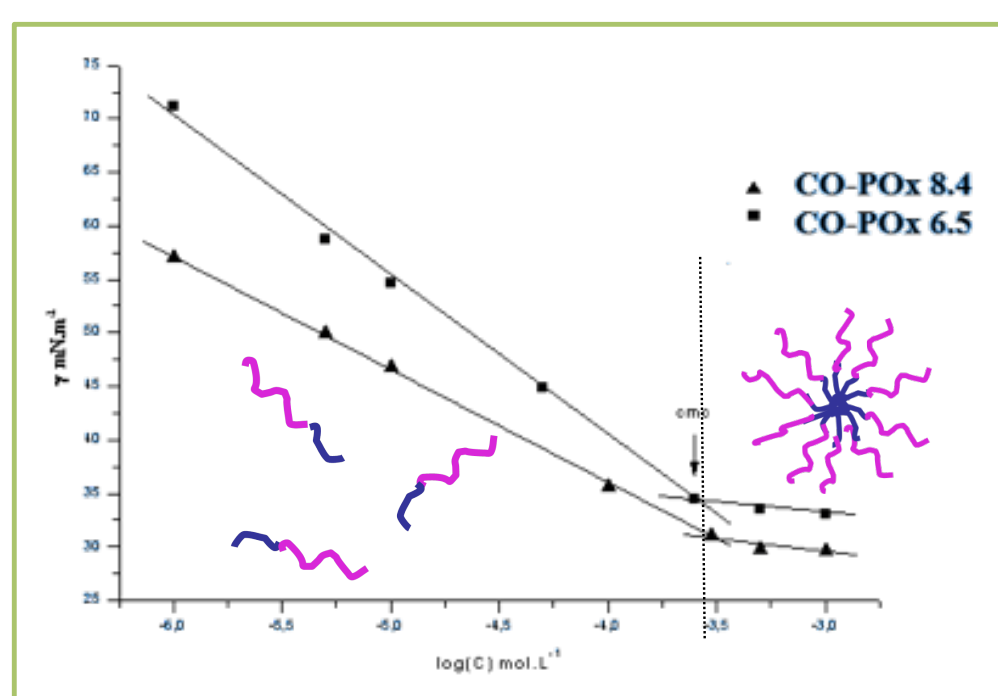
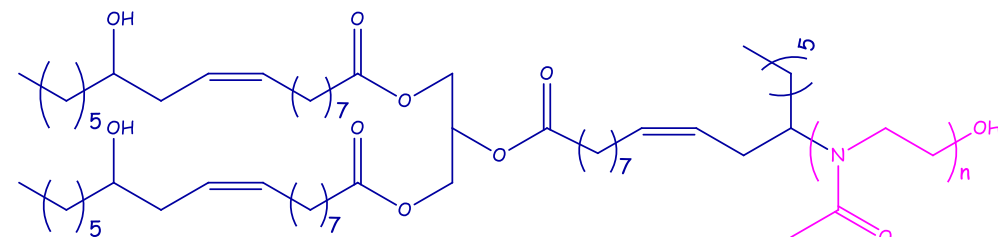
Alternative aux structures linéaires !

Par réaction Thiol-Yne (TYC : *Thiol-Yne Coupling*) entre une chaîne grasse linéaire en C12 ou C18 et une POx à extrémité de chaîne propargylique, des copolymères amphiphiles étoile à trois branches ont été synthétisés. Cette stratégie permet une exaltation de la partie phobe et l'obtention de polymères amphiphiles à HLB plus faibles.

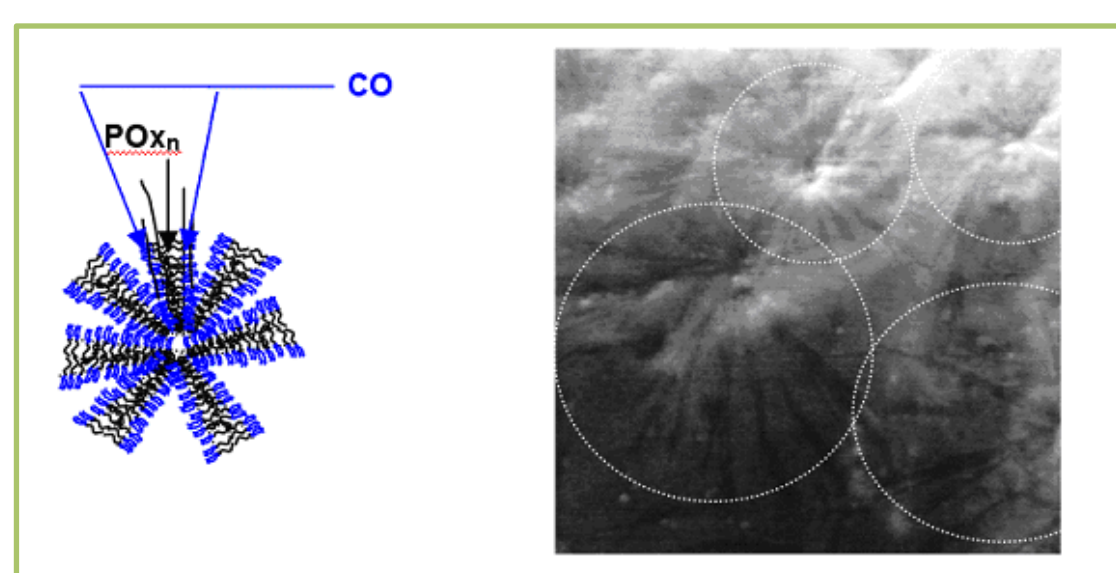


L'huile de ricin et les POx !

L'huile de ricin est une huile singulière par la présence d'une fonction réactive alcool le long de la chaîne grasse insaturée, après tosylation. Elle permet ici l'amorçage de la chaîne POx. Les OléoPOx ainsi synthétisés ont montré des propriétés tensioactives dans l'eau et structurantes à l'état solide.



Lame de Wilhelmy (CO-POx, à 398K)



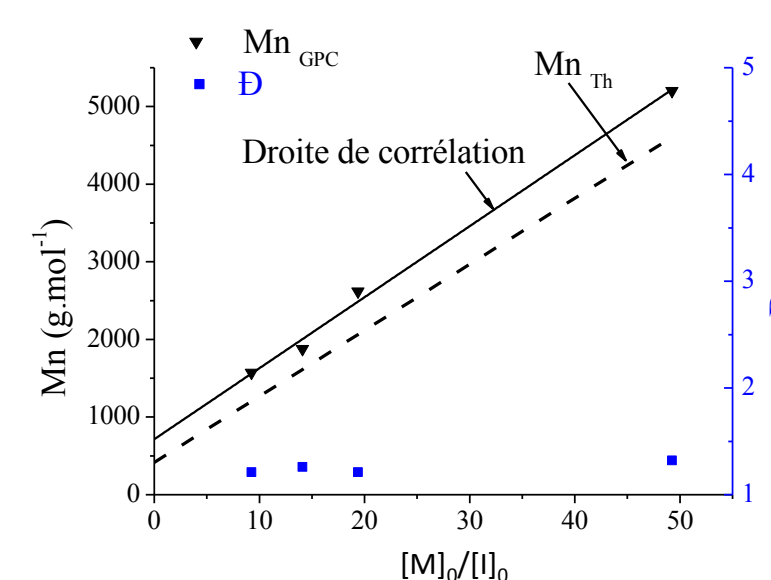
Images ESEM de CO-POx_{8.4} à l'état solide

POX ET LES HUILES VÉGÉTALES



CROP d'oxazolines sur l'huile de pépins de raisin : OléoPOx²

La polymérisation cationique par ouverture de cycle de la MOx a été réalisée sur l'oléate de méthyle et sur l'huile de pépins de raisin après réaction thiol-ène entre les insaturations des chaînes grasses et le mercaptoéthanol puis la conversion des groupements alcool en chlorure après réaction du chlorure de chloroacétyle. Un contrôle des masses a été observé dans le cas de l'oléate.

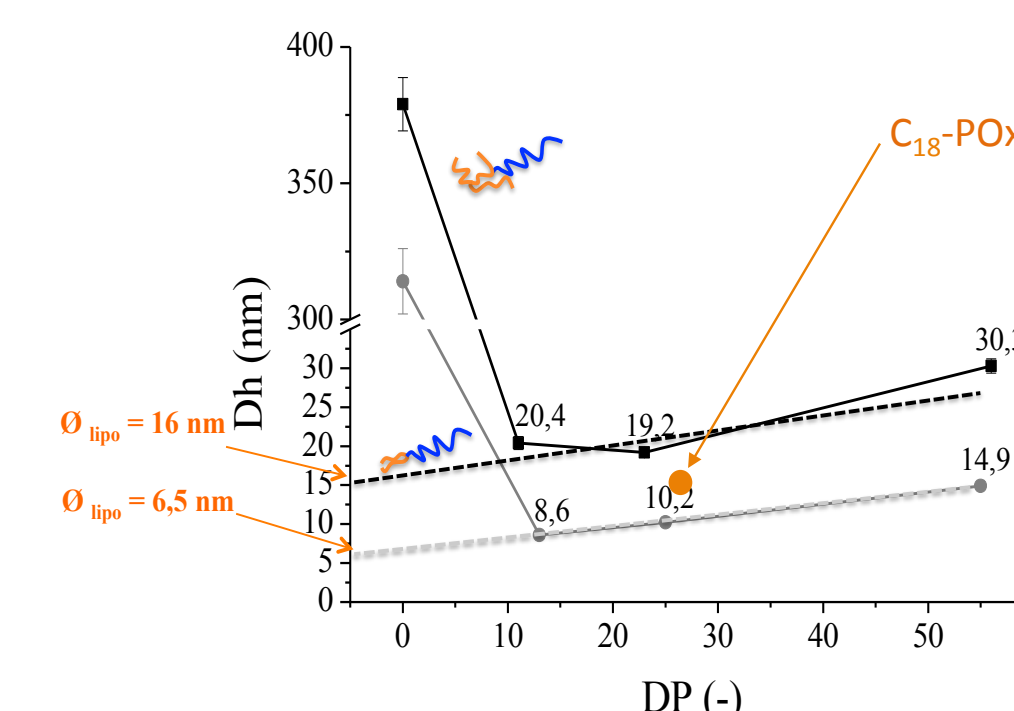


Des copolymères amphiphiles étoile de balance HLB variée ont ainsi été synthétisés avec un indice de polydispersité de l'ordre de 1,2-1,4 pour des masses comprises entre 1,5 et 5,8 kDa.

M _n (GPC) (kDa)	DP _{POx} (GPC)	f _{HLB} (POx) (%)	D
1570	13	74	1,21
1880	19	78	1,26
2620	25	84	1,21
3550	36	88	1,11
4430	46	91	1,26
5190	55	92	1,31
2060	11	51	1,47
3020	23	67	1,31
3770	32	73	1,28
4760	43	79	1,21
5840	56	83	1,32

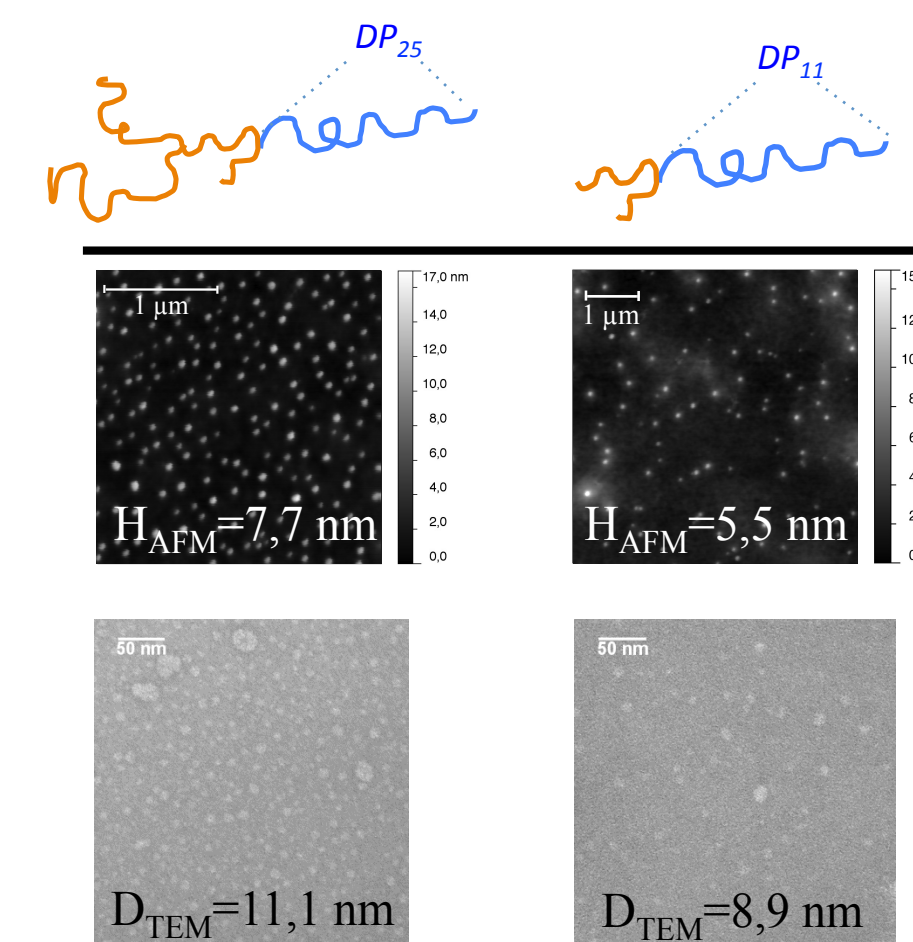
Auto-assemblage en solution des OléoPOx en étoile³

L'auto-assemblage dans l'eau de ces OléoPOx a été étudié par DLS. A partir de l'oléate et en fonction du DP_n de la chaîne POx, des nano-objets de 9 à 15 nm ont été observés avec un cœur lipidique estimé à 6,5 nm. Parallèlement, à partir de l'huile, des micelles de 20 à 30 nm ont été détectées avec un cœur lipidique estimé à 16 nm. On note des dimensions intermédiaires pour le polymère linéaire par rapport aux deux structures en étoile, pour une DP_n équivalent. L'étude des micelles a également montré que la dimension du cœur n'est pas proportionnelle à la taille de la partie lipidique. En effet, le cœur n'est pas trois fois plus important pour un triglycéride que pour une chaîne grasse.



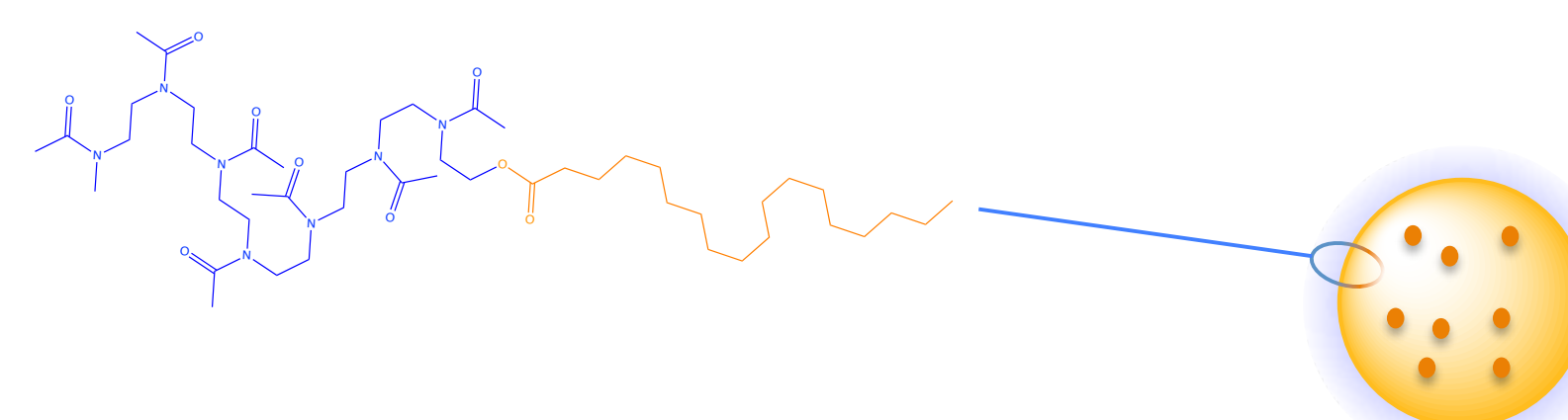
Morphologie des OléoPOx étoile

La morphologie sphérique des micelles formées à partir des différents OléoPOx étoile a été observée aussi bien par AFM que TEM. Leurs dimensions sont sensiblement voisines de celles obtenues dans l'eau par DLS.



CONCLUSION

- La diversité des structures lipidiques et la polyvalence de la polymérisation des oxazolines montrent l'étendue de l'association **Lipide-POx** pour élaborer des polymères amphiphiles d'architectures variées.
- Le contraste entre l'hydrophilie des POx et l'hydrophobie des dérivés lipidiques est tel qu'il permet un auto-assemblage spontané sous la forme de nano-objets de l'ordre de 10 nm.
- On cherche maintenant à démontrer la potentialité de ces OléoPOx linéaires comme tensioactifs structurants, contrôleurs de cristallisation de nanoparticules lipidiques solides (projet interCarnot Balard-PolyNat 2015).



REFERENCES :

- [1] Giardi C., Lapinte V., Charnay C., Robin J.-J., *React. Funct. Polym.* **2009**, 69, 643-649
- [2] Stemmlen M., Lapinte V., Travelet C., Borsali R., Robin J.J. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 1445-1458
- [4] Travelet C., Stemmlen M., Lapinte V., Robin J.-J., Dubreuil F., Borsali R. *J. Nanopart. Res.* **2013**, 15, 1626-1641