



HAL
open science

Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs

Catherine Esquenet

► **To cite this version:**

Catherine Esquenet. Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT: . tel-00005468

HAL Id: tel-00005468

<https://theses.hal.science/tel-00005468>

Submitted on 25 Mar 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
SCIENCES & GEOGRAPHIE

Thèse pour obtenir le grade de docteur de
l' Université Joseph Fourier

(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et du 30 Mars 1992)

Discipline : Chimie Physique Moléculaire et Structurale

Catherine ESQUENET

**PROPRIETES STRUCTURALES ET
DYNAMIQUES DES SOLUTIONS DE
POLYELECTROLYTES RIGIDES ET SEMI-
RIGIDES ET DE POLYSACCHARIDES
ASSOCIATIFS**

Thèse dirigée par : M. Eric BUHLER

Thèse soutenue le 26 Novembre 2003 devant la Commission d'Examen composée de:

M. F. BOUE
M. J.P. MUNCH
M. E. BUHLER
M. J.F. LEGRAND
M. S. PEREZ
M. M. RAWISO

Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes et de Recherches sur les MAcromolécules Végétales associé à l'Université Joseph Fourier de Grenoble dirigé par Monsieur S. Pérez, Directeur de Recherche au CNRS. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir accueillie dès lors de mon DEA.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur E. Buhler, Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier, pour avoir dirigé cette thèse. Lors de ces trois années, j'ai beaucoup appris dans les domaines de la matière molle et de la diffusion du rayonnement. Je voudrais le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée dès mon DEA. Sa rigueur, son dynamisme et son dévouement ont été de puissants facteurs de motivation et sa grande culture scientifique a permis une critique constructive pour l'analyse des résultats obtenus pendant ces trois années. Sa grande disponibilité, son aide permanente et son soutien m'ont permis de mener à bien cette recherche.

Monsieur J.-P. Munch, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, et Monsieur F. Boué, Directeur de Recherche au CNRS, ont bien voulu juger ce travail et honorer de leur participation cette soutenance de thèse. Je les en remercie vivement.

De même je remercie Monsieur S. Perez, Directeur de Recherche au CNRS, Monsieur M. Rawiso, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur J.-F. Legrand, Professeur à l'Université Joseph Fourier pour leur participation à cette soutenance de thèse.

Les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA) avec F. Boué, Directeur de Recherche au CNRS. Je tiens à le remercier chaleureusement pour m'avoir initiée à la technique de diffusion des neutrons à Saclay.

Je remercie également Monsieur P. Terech, Directeur de Recherche au CNRS, pour les expériences de rhéologie effectuées au sein du Laboratoire SprAM du CEA de Grenoble. Je le remercie pour son aide dans l'analyse des résultats et le temps qu'il m'a consacré.

Les échanges d'idées avec les membres de l'équipe " Structure et propriétés des glycomatériaux " ont souvent été profitables : je les remercie du temps qu'ils m'ont accordé.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui m'ont aidée lors de la rédaction de cette thèse.

Enfin un grand merci à Christophe et à ma famille pour leur soutien tout au long de ces trois années.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

LISTE DES SYMBOLES	5
INTRODUCTION GENERALE.....	10
CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS DE POLYMERES, DE POLYELECTROLYTES ET DE POLYMERES ASSOCIATIFS.....	14
INTRODUCTION.....	14
I. COMPORTEMENT DES POLYMERES NEUTRES EN SOLUTION....	15
I.1. L'effet de volume exclu	15
I.2. Dimensions des chaînes en solution	17
I.3. Solutions semi-diluées	18
I.4. Loi d'échelle de P.G. de Gennes	19
II. GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES	20
<i>II.1. Longueurs caractéristiques.....</i>	<i>21</i>
<i>II.1.1. Longueur de Bjerrum.....</i>	<i>21</i>
<i>II.1.2. Loi limite de Debye-Hückel : notion d' " écrantage " électrostatique</i>	<i>21</i>
<i>II.1.3. Paramètre de charge</i>	<i>23</i>
<i>II.1.4. Notion de blob électrostatique et blob thermique</i>	<i>25</i>
II.2. Longueurs de persistance intrinsèques et électrostatiques.....	27
II.3. Rayon de giration R_G	28
III. LES POLYMERES ASSOCIATIFS.....	28
III.1. L'interaction hydrophobe	29
III.2. Paramètres influençant les phénomènes d'auto-association.....	30
<i>III.2.1. La concentration en polymère</i>	<i>30</i>
<i>III.2.2. Le gradient de cisaillement.....</i>	<i>32</i>
<i>III.2.3. Influence de la force ionique</i>	<i>33</i>
III.3. Les différentes classes de systèmes associatifs.....	33
<i>III.3.1. Les polymères de type " téléchélique ".....</i>	<i>33</i>
<i>III.3.2. Les polymères associatifs de type " peigne ".....</i>	<i>35</i>

III.4. Processus d'agrégation des polymères associatifs	35
III.4.1. Energie libre d'une chaîne " attachée " sur une surface plane	35
III.4.2. Micellisation de copolymères diblocs en solvant sélectif.....	36
CONCLUSION.....	38

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES MATERIAUX

ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES 40

INTRODUCTION..... 40

I. CARACTERISATION DES DIFFERENTS SYSTEMES ETUDIES 41

I.1. Polysaccharides rigides et semi-rigides 41

I.1.1. Le chitosane non modifié 41

I.1.1.1. Description du système.....41

I.1.1.2. Conditions expérimentales.....42

I.1.1.3. Caractérisation du chitosane par RMN.....43

I.1.2. Le Hyaluronane 45

I.1.2.1. Description du système.....45

I.1.2.2. Conditions expérimentales.....46

I.1.3. Le xanthane 46

I.1.3.1. Description du système.....46

I.1.3.2. Conditions expérimentales.....47

I.1.3.3. Caractérisation du xanthane par RMN.....48

I.2. Systèmes polyélectrolytes associatifs 50

I.2.1. Le chitosane alkylé..... 50

I.2.1.1. Description du système.....50

I.2.1.2. Modification chimique du chitosane51

I.2.1.3. Caractérisation du chitosane alkylé par RMN du proton.....52

II. LA DIFFUSION DU RAYONNEMENT 53

II.1. Le vecteur d'onde de transfert 54

II.2. Facteur de structure et facteur de forme 55

II.2.1. Amplitude diffusée par N diffuseurs élémentaires..... 55

II.2.2. Intensité diffusée par une solution macromoléculaire..... 56

II.3. La diffusion statique ou élastique de la lumière 58

II.3.1. Intensité diffusée..... 58

II.3.2. Facteur de Rayleigh..... 59

II.3.3. Paramètres moléculaires et thermodynamiques obtenus par diffusion élastique de la lumière	60
II.4. La diffusion quasi-élastique ou dynamique de la lumière	62
II.4.1. Le mouvement brownien et les fonctions d'autocorrélation temporelles	62
II.4.2. Fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique diffusé.....	63
II.5. Appareillage	64
II.6. Diffusion des neutrons aux petits angles	65
III. ANALYSE DES FONCTIONS D'AUTOCORRELATION.....	67
III.1. Méthode d'analyse " Contin "	67
III.2. Méthode d'analyse des cumulants	68
III.3. Analyse des temps caractéristiques des modes de relaxation et des amplitudes correspondantes	68
III.3.1. Simple mono-exponentielle : solution idéale monodispersée	68
III.3.2. Facteur de structure dynamique bimodal.....	70
III.3.3. Relaxations de type exponentielles étirées.....	71
III.3.4. Modes lents q-indépendants.....	72
IV. RHEOLOGIE	73
IV.1. Régime dynamique	74
IV.1.1. Viscoélasticité linéaire.....	74
IV.1.2. Réponse à une sollicitation sinusoïdale (régime dynamique).....	74
IV.1.3. Viscosité complexe.....	75
IV.1.4. Liquide de Maxwell	75
IV.1.5. Appareillages	76

CHAPITRE III : COMPORTEMENT DES SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES RIGIDES ET SEMI-RIGIDES EN PRESENCE D'UN EXCES DE SEL

77

INTRODUCTION.....

77

I. ETUDE D'UN POLYSACCHARIDE SEMI-RIGIDE MODELE : LE HYALURONANE.....

78

I.1. Etude en régime dilué

79

I.1.1. Diffusion statique de la lumière : Régime de Guinier

79

I.1.2. Détermination de la longueur de persistance intrinsèque : diffusion des neutrons aux petits angles.....	81
I.1.3. Propriétés dynamiques.....	82
I.2. Comportement en régime semi-dilué.....	83
I.2.1. Facteur de structure dynamique et intensité diffusée	83
I.2.2. Origine du mode de relaxation rapide.....	87
I.2.3. Origine du mode de relaxation lent	89
II. ETUDE D'UN POLYELECTROLYTE RIGIDE MODELE : LE XANTHANE.....	91
II.1. Comportement en régime dilué.....	92
II.1.1. Détermination de la concentration critique de recouvrement c^*	92
II.1.2. Détermination de la longueur de persistance intrinsèque L_0	93
II.1.3. Propriétés dynamiques	94
II.2. Comportement en régime semi-dilué	95
II.2.1. Présence de deux modes de relaxation.....	95
II.2.2. Origine du mode rapide.....	98
II.2.3. Origine du mode lent	99
CONCLUSION : ORIGINE DES ASSOCIATIONS	99

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT DE PHASE DE SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES ASSOCIATIFS : PROCESSUS D'AGREGATION ET STRUCTURE MICELLAIRE EN REGIME DILUE	102
INTRODUCTION.....	102
I. DIAGRAMME DE PHASE DU CHITOSANE ALKYLE	104
I.1. Comportement de phase.....	104
I.2. Détermination de la concentration d'agrégation critique, c.a.c.	107
II. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE.....	108
II.1. Phase du surnageant : $c < c.a.c.$	108
II.2. Phase diluée des micelles : $c.a.c. < c < c^*$	110
II.2.1. Facteur de structure dynamique.....	110
II.2.2. Mode rapide	111
II.2.3. Mode lent	112

III. PROCESSUS D'AGREGATION DES MICELLES EN REGIME	
DILUE : C.A.C.<C<C*	114
III.1. Détermination des concentrations des deux espèces présentes dans la solution	114
III.2. Détermination du degré d'agrégation des micelles.....	116
IV. DISCUSSION : STRUCTURE DES MICELLES DANS LE REGIME	
C.A.C.<C<C*	117
CONCLUSION	119
CHAPITRE V : PROPRIETES STRUCTURALES ET	
RHEOLOGIQUES DES RESEAUX DE POLYELECTROLYTES	
POLYSACCHARIDES ASSOCIATIFS	121
INTRODUCTION	121
I. DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIERE ET DES NEUTRONS AUX	
PETITS ANGLES	124
II. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE	127
II.1. Fonction d'autocorrélation temporelle	127
II.2. Etude du mode lent.....	128
II.3. Etude du mode rapide.....	131
III. PROPRIETES RHEOLOGIQUES	132
IV. DISCUSSION ET CONCLUSIONS	136
IV.1. Régime micellaire c.a.c.<c<c*	136
IV.2. Régime $c > c^*$	137
IV.2.1. <i>Effet de la concentration</i>	137
IV.2.2. <i>Dynamique des chaînes et des micelles dans le régime $c > c^*$</i>	138
IV.2.3. <i>Comportement rhéoépaississant</i>	140
IV.2.4. <i>Comportement rhéofluidifiant : forts gradients de cisaillement</i>	141
IV.3. Origine de la séparation de phase : $c_1 < c < c_2$	143
CONCLUSION GENERALE	144
REFERENCES	147

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES SYMBOLES

a	Taille d'un monomère
L_c	Longueur de contour
N	Nombre d'unités monomères constituant une chaîne
ξ_T	Taille du blob thermique
ξ_e	Taille du blob électrostatique
$\langle h \rangle$	Distance moyenne bout à bout
R_G	Rayon de giration des chaînes de polymère
ξ	Longueur de corrélation ou taille d'un blob
ν	Exposant de Flory
M	Masse molaire du polymère
m	Masse molaire du monomère
L_0	Longueur de persistance intrinsèque
d	Diamètre de la chaîne
c^*	Concentration critique de recouvrement
ϕ	Fraction volumique
Π	Pression osmotique
f	Taux de charge
b	Distance entre deux charges successives le long de la chaîne
$\zeta=l_B/b$	Paramètre de charge
l_B	Longueur de Bjerrum
I	Force ionique
c_s	Concentration en sel ajouté
Z_i	Charge partielle de la particule i
ϵ	Permittivité du milieu
ϵ_0	Permittivité du vide
$\psi_i(r)$	Potentiel électrostatique
$\rho_e(r)$	Densité locale de charge
$n_j(r)$	Densité locale de l'espèce j
$g(r)$	Fonction de distribution de paires
κ^{-1}	Longueur de Debye-Hückel ou longueur d'écran

c_f	Concentration des ions monovalents libres
c	Concentration en monomères
n_0	Densité moyenne des contre-ions
g	Nombre de monomères par blob électrostatique
L_T	Longueur de persistance totale
L_e	Longueur de persistance électrostatique
$\alpha_{s,el}$	Facteur d'expansion électrostatique
$\dot{\mathbf{g}}$	Gradient de cisaillement
C_p^c	Concentration critique en polymère
C_p	Concentration en polymère
F	Energie libre
R_0	Rayon d'une pelote idéale non perturbée
p	Degré d'agrégation ou d'association des micelles
γ	Tension interfaciale entre le rayon et la couronne d'une micelle
μ	Potentiel chimique
c.a.c.	Concentration d'agrégation critique
DA	Degré d'acétylation
M_w	Masse molaire moyenne en poids ou masse molaire moyenne en masse
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
DS	Degré de substitution
GPC	Chromatographie à phase gazeuse
RMN	Résonance magnétique nucléaire
δ	Déplacement chimique
\vec{k}_i	Vecteur d'onde incident
\vec{k}_d	Vecteur d'onde diffusé
λ_i	Longueur d'onde incidente
λ_d	Longueur d'onde diffusée
n	Indice de réfraction du milieu
\vec{q}	Vecteur d'onde de transfert
θ	Angle de diffusion
A	Amplitude diffusée
$P(q)$	Facteur de forme de la macromolécule

$S(q)$	Facteur de structure de la solution
$\vec{E}_d(q,t)$	Champ électrique diffusé
$I(q)$	Intensité diffusée de la lumière
$R(q)$	Facteur de Rayleigh
N_A	Nombre d'Avogadro
dn/dc	Accroissement de l'indice de réfraction avec la concentration en particules
K	Constante de diffusion (lumière)
A_2	Second coefficient du viriel
$\left(\frac{dS}{d\Omega}\right)_{eau}$	Section efficace de l'eau
$S_1(q)$	Facteur de diffusion intrachaîne
$S_2(q)$	Facteur de diffusion interchaîne
$(\Delta\rho)^2$	Facteur de contraste par unité de volume (neutrons)
$G(\Gamma)$	Distribution des constantes de décroissance normalisée
k_n	Cumulant d'ordre n
$A(t)$	Fonction de distribution temporelle des relaxations
τ	Temps de relaxation caractéristique
D	Coefficient de diffusion apparent
ζ_0	Facteur de frottement hydrodynamique
k	Constante de Boltzmann
η_s	Viscosité du solvant
R_H	Rayon hydrodynamique
k_D	Deuxième coefficient du viriel dynamique
α	Troisième coefficient du viriel dynamique
D_0	Coefficient de diffusion réel (concentration nulle)
$S(q, t)$	Facteur de structure dynamique
γ	Coefficient d'étirement
CTAB	Bromure d'hexacetyltrimethylammonium
σ	Contrainte
γ	Déformation
G'	Module élastique ou module de conservation
G''	Module visqueux ou module de perte
$\tan\delta$	Facteur de perte

χ	Compressibilité osmotique
$g^{(2)}(q,t)$	Fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité diffusée
$g^{(1)}(q,t)$	Fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique diffusé ou des fluctuations de concentration
c^{**}	Concentration de solution concentrée
c_1	Concentration initiale du domaine biphasique
c_2	Concentration finale du domaine biphasique
τ_0	Temps de diffusion d'un pendentif hydrophobe libre
G_0	Module plateau
ν	Densité de chaînes mécaniquement actives
η	Viscosité de la solution
$\eta_{spé}$	Viscosité spécifique
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque de la solution
C_e^*	Concentration à partir de laquelle les enchevêtrements apparaissent
f	Nombre de pendentifs par chaîne
m	Nombre de pendentifs par nodule

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides, ou encore modifiés. En effet, en milieu aqueux, certains polysaccharides (polymères d'origine naturelle) portent des charges positives ou négatives et deviennent ainsi des polyélectrolytes. Il existe plusieurs types de polyélectrolytes que l'on classe selon la valeur de leur longueur de persistance intrinsèque L_0 . Cette longueur caractérise la rigidité naturelle du polymère et correspond à la longueur sur laquelle la chaîne équivalente non chargée est rigide. Pour les polysaccharides chargés, une longueur de persistance d'origine électrostatique, L_e , s'additionne à L_0 . On peut ainsi classer les polyélectrolytes dans différentes catégories : les polyélectrolytes flexibles pour lesquels L_e est facilement supérieure à L_0 dans des conditions salines expérimentales ($L_e \gg L_0$, c'est-à-dire $L_0 \leq 10 \text{Å}$); les polyélectrolytes semi-rigides, ou semi-flexibles (pour lesquels $L_e \sim L_0$, c'est-à-dire $L_0 \sim 100 \text{Å}$), ou encore les polyélectrolytes rigides (pour lesquels $L_0 \gg L_e$; $L_0 \geq 1000 \text{Å}$). L'existence des charges confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles dans l'agro-alimentaire, la médecine, les cosmétiques, l'industrie papetière ou pétrolière...

La première partie de cette thèse porte sur l'étude des propriétés structurales et dynamiques des solutions de polysaccharides polyélectrolytes rigides et semi-rigides en régime dilué et semi-dilué. Toutes les solutions ont été étudiées en présence d'un excès de sel afin d'écranter les charges électrostatiques des chaînes de polyélectrolytes et d'obtenir ainsi des chaînes globalement neutres ayant une rigidité caractérisée uniquement par la longueur de persistance intrinsèque L_0 . Ainsi nous avons principalement étudié les effets de la rigidité intrinsèque L_0 des chaînes sur le comportement des solutions. Les résultats obtenus, à l'aide d'expériences de diffusion de la lumière, de diffusion des neutrons aux petits angles et de rhéologie, sur les solutions de polysaccharides rigides et semi-rigides en présence d'un excès de sel ont ainsi pu être comparés à ceux des polymères neutres flexibles en bon solvant. En effet, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur les polymères flexibles neutres, mais peu d'études expérimentales portent sur les polyélectrolytes rigides et

semi-rigides. Lors de cette étude, notre choix s'est donc porté sur un polyélectrolyte semi-rigide modèle (le hyaluronane) et un polyélectrolyte rigide modèle (le xanthane). La présence d'un excès de sel dans les solutions de ces polyélectrolytes permet d'obtenir des polymères rigides et semi-rigides neutres modèles et d'éviter la présence d'un mode lent polyélectrolyte habituellement observé sur les solutions de polyélectrolytes à faible force ionique dans les régimes dilué et semi-dilué. Le comportement des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides modèles en bon solvant pourra ainsi être comparé à celui des polymères neutres flexibles.

La deuxième partie de cette thèse concerne les polymères modifiés associatifs. Cette nouvelle classe de polymères, obtenue depuis une vingtaine d'années, est due au greffage de pendentifs sur certains polysaccharides semi-rigides chargés. Suivant la nature du polymère, les pendentifs peuvent se greffer soit à chaque extrémité de la chaîne (le polymère est dit téléchélique et le nombre de pendentifs par chaîne, f , est égal à 2), soit sur toute la longueur de la chaîne (le polymère est de type "peigne" et $f \gg 2$). Ces nouveaux systèmes contiennent des groupes apolaires pouvant s'associer en solvant polaire. Ainsi ces systèmes ont des propriétés rhéologiques inhabituelles (propriétés épaississantes voire gélifiantes) dues à des interactions inter et intramoléculaires entre les groupements hydrophobes dans la solution aqueuse donnant ainsi naissance à des microdomaines. Ces auto-associations entre les groupes hydrophobes peuvent se produire au sein d'une simple chaîne unique de polymère, ou entre plusieurs chaînes, ou les deux. En régime dilué, les associations hydrophobes intrapolymères sont favorisées. Par contre, lorsque la concentration augmente, les associations interpolymères apparaissent et entraînent la création d'un réseau associatif. Ainsi les polymères associatifs présentent des diagrammes de phases originaux et complexes. Suivant le type de polymère étudié, les associations interchaînes sont différentes. En effet, les nombreuses études concernant les polymères téléchéliques ($f=2$), montrent que ces polymères s'associent sous forme de micelles de type "fleur". Ces micelles formées par plusieurs chaînes de polymère sont composées d'une couronne hydrophile (la chaîne principale du polymère) et d'un cœur (ou nodule) hydrophobe constitué de $m \gg 1$ pendentifs (m étant le nombre de pendentifs par nodule hydrophobe). Pour les polymères de type "peigne" ($f \gg 2$), les études ont souvent montré que les associations hydrophobes jouent le rôle de points de réticulation (m de l'ordre de la dizaine). Récemment, Rubinstein et Semenov ont décrit un modèle théorique concernant les propriétés structurales et dynamiques de polymères associatifs dans le cas intermédiaire où $f \gg 2$ (polymère de type peigne) et $m \gg 1$ (c'est-à-dire lorsque les pendentifs ont un fort

caractère hydrophobe). Cependant très peu d'études physiques expérimentales ont été réalisées à ce jour dans ces conditions.

Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés à un polysaccharide polyélectrolyte associatif de type peigne. Le polysaccharide associatif étudié dans cette thèse est le chitosane alkylé. En milieu acide, le chitosane est soluble dans l'eau dû à la présence de groupements amines protonés qui vont induire le caractère polyélectrolyte de la chaîne. De plus, la présence de ces groupements amines permet une synthèse relativement simple pour le greffage des pendentifs et un contrôle précis du taux de substitution de ces groupements hydrophobes. Dans notre cas, le chitosane est caractérisé par un taux de substitution de 2% en chaînes alkyles. La longueur de ces chaînes varie entre 6 et 14 atomes de carbone. Nous avons dans un premier temps déterminé le diagramme de phase de ce polymère en fonction de la concentration et de la longueur des chaînons alkyls. Puis nous avons étudié les propriétés structurales et dynamiques des différents domaines observés dans le diagramme de phase à l'aide des techniques de diffusion de la lumière, de diffusion des neutrons aux petits angles et de rhéologie. Le caractère fortement hydrophobe des pendentifs alkyls ainsi que le faible taux de substitution (égal à 2%) entraînent une forte ségrégation entre les parties hydrophiles et hydrophobes. Les associations micellaires formées sont ainsi des fleurs (couronne fortement hydrophile et nodule fortement hydrophobe) interconnectées. Cette structure peu commune appelée "bouquet de fleurs" entraîne des propriétés rhéologiques et dynamiques surprenantes. Lorsque la concentration augmente ces micelles forment un réseau associatif constitué de fleurs reliées par des pontages moléculaires ($m \gg 1$ et $f \gg 1$).

Les cinq chapitres constituant ce mémoire se décomposent de la manière suivante. Le premier chapitre est consacré à un rappel théorique sur les solutions de polymères, de polyélectrolytes et de polymères associatifs. En effet, lors de cette thèse nous avons souvent fait appel aux modèles théoriques obtenus pour les solutions de polymères neutres et chargés flexibles afin de les comparer à nos résultats.

Dans le deuxième chapitre sont présentés les différents systèmes étudiés ainsi que leur synthèse, leur caractérisation et leur méthode de mise en solution. Les différentes techniques expérimentales ainsi que les méthodes d'analyse utilisées lors de cette thèse sont également décrites dans ce chapitre. La principale technique utilisée est la diffusion statique et dynamique de la lumière. Mais nous avons également fait appel à d'autres techniques expérimentales, telles que la diffusion des neutrons aux petits angles, la rhéologie et les techniques d'analyse classiques des polymères.

Le troisième chapitre concerne l'étude du comportement de deux polyélectrolytes en solution : un polyélectrolyte semi-rigide modèle (le hyaluronane) et un polyélectrolyte rigide modèle (le xanthane). Les expériences ont été réalisées sur des solutions aqueuses de polymère en présence de 0,1 M de chlorure de sodium (NaCl). Cette étude permet de comparer le comportement des polymères flexibles neutres avec celui des polyélectrolytes rigides ou semi-rigides en présence de sel en bon solvant.

Les deux derniers chapitres de ce travail concernent l'étude des solutions de polyélectrolytes associatifs (le chitosane alkylé). Le diagramme de phase de ce système a été déterminé pour différentes longueurs de chaînons alkyls en fonction de la concentration en polymère. Les différents domaines de ce diagramme de phase ont été étudiés à l'aide d'expériences conjointes de diffusion de la lumière et des neutrons aux petits angles mais également à partir d'expériences de rhéologie. Cette étude nous a permis de déterminer la structure des micelles en régime dilué ainsi que celle des réseaux associatifs. Les propriétés rhéologiques et dynamiques de ces réseaux font l'objet du dernier chapitre.

Chapitre I



RAPPELS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS DE POLYMERES, DE POLYELECTROLYTES ET DE POLYMERES ASSOCIATIFS

Chapitre I



RAPPELS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS DE POLYMERES, DE POLYELECTROLYTES ET DE POLYMERES ASSOCIATIFS

INTRODUCTION

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne ou animale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides, ou encore modifiés. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux polysaccharides rigides et semi-rigides, qui sont des polyélectrolytes d'origine naturelle. Ces polyélectrolytes semi-flexibles ou rigides sont caractérisés par une grande rigidité intrinsèque qui provient de la conformation de la macromolécule (structure en hélice par exemple). L'existence des charges électrostatiques confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles : propriétés épaississantes et gélifiantes dans l'eau, par exemple. Dans ce travail nous avons notamment comparé le comportement en solution aqueuse de polysaccharides polyélectrolytes semi-rigides et rigides avec celui des polymères neutres et des polyélectrolytes classiques flexibles (synthétiques). L'originalité de l'étude proposée dans cette thèse provient du fait que nous pouvons modifier certains polysaccharides semi-rigides chargés de telle façon à obtenir des polymères modifiés associatifs (le chitosane alkylé dans

notre cas). Les propriétés structurales et dynamiques de ces systèmes associatifs très complexes sont comparées avec celles des solutions de polymères neutres ou chargés flexibles non modifiés. Tous ces systèmes adoptent en solution un comportement qui peut être modulé à l'aide de facteurs ou de paramètres choisis tels que la force ionique de la solution, le taux de charges, le taux de modifications, etc... La diversité des interactions mises en jeu dans ces systèmes, en particulier en régime semi-dilué (où les chaînes sont interpénétrées), se caractérise par une grande quantité de longueurs caractéristiques qui interviennent pour paramétrer les systèmes. Ce chapitre permet, notamment, d'introduire ces longueurs caractéristiques et de décrire leur rôle dans le comportement des solutions de polymères neutres flexibles ou rigides, de polyélectrolytes et de polymères associatifs.

I. COMPORTEMENT DES POLYMERES NEUTRES EN SOLUTION [1, 2]

Les polymères neutres sont déterminés à partir de grandeurs caractéristiques telles que :

- la taille, a , du monomère.
- la longueur de contour $L_c = Na$ (N nombre d'unités monomériques constituant une chaîne), qui représente la longueur de la chaîne.
- la taille ξ_T du blob thermique.
- la taille ξ_e du blob électrostatique (pour les polyélectrolytes).
- la distance moyenne bout à bout $\langle h \rangle$.
- le rayon de giration R_G des chaînes de polymère.

et pour les solutions semi-diluées :

- la longueur de corrélation interchaînes ξ , c'est-à-dire la taille du blob (portée des interactions de type volume exclu).

Selon la structure et la nature du polymère, la qualité du solvant et le régime dans lequel le système se situe, les prédictions théoriques concernant le comportement des chaînes en solution seront décrites avec des lois différentes.

I.1. L'effet de volume exclu

Les interactions entre segments (monomères) proches voisins le long de la chaîne qui sont à l'origine des effets de la rigidité ne sont pas les seules interactions possibles entre segments. Lors d'un repliement de la chaîne lorsqu'elle adopte une configuration de type

pelote statistique (Figure I-1), deux segments éloignés sur la même chaîne peuvent se retrouver dans le même voisinage. Or deux segments ne pouvant occuper exactement la même position, une interaction répulsive à très courte distance va apparaître. Le signe de l'interaction à plus longue distance dépend des valeurs relatives des interactions solvant-segment, segment-segment et solvant-solvant. Pour des interactions de type Van-der-Waals, l'interaction est proportionnelle aux polarisabilités des molécules.

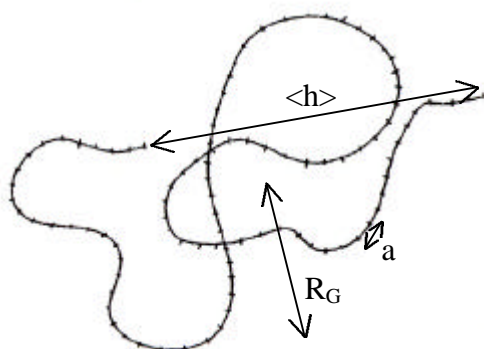


Figure I-1 : Structure vermiforme d'une chaîne de polymère.

L'élément moteur de la mise en solution étant l'entropie de mélange, lorsque celle-ci domine largement les effets de l'attraction énergétique entre les segments on peut parler de bon solvant. Dans ce cadre, la limite du très bon solvant correspond au cas de la chaîne à volume exclu. La chaîne dite à " volume exclu " est soumise à la seule contrainte de ne pas se recouper (Figure I-2). L'espace qui lui est accessible est amputé de son propre volume, d'où son nom.

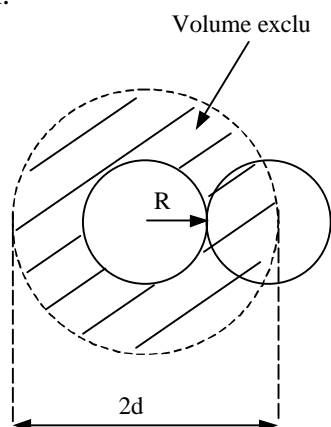


Figure I-2 : Représentation du volume exclu dans le cas de deux sphères de volume identique. Les monomères, ou segments, constituant une chaîne de polymère peuvent être visualisés comme des sphères.

Si on diminue progressivement la qualité du solvant, on augmente l'attraction entre les segments de la chaîne. Le solvant est défini comme θ lorsque l'on ne différencie plus les interactions segment-segment des interactions segment-solvant. On a alors une chaîne gaussienne dite idéale (la chaîne "marche au hasard") et le rayon de giration d'une telle chaîne est décrit comme : $R_G \sim N^{1/2}a$, avec a la longueur d'un segment et N l'indice de polymérisation. On passe dans beaucoup de cas, d'un mauvais solvant à un bon solvant en chauffant la solution, ce qui augmente l'entropie du mélange. D'une manière plus générale,

on relie le rayon de giration R_G au degré de polymérisation N , c'est-à-dire au nombre d'unités élémentaires ou monomères constituant une chaîne (segments), (N suffisamment grand) par la relation :

$$R_G \propto N^{\nu} a \quad (\text{I-1})$$

avec a la longueur d'un segment et ν l'exposant de Flory. ν peut également être évalué à partir des méthodes du groupe de renormalisation. Le résultat le plus récent (décrit par de Gennes) se formule pour une dimension d'espace $d = 3$ de la manière suivante : $\nu = 0,588 \sim 3/5$ en régime de volume exclu, $\nu = 1/2$ en régime de solvant θ (chaîne gaussienne) et $\nu = 1/3$ en régime de mauvais solvant.

I.2. Dimensions des chaînes en solution

Dans le cas des polymères neutres, en absence des effets de volume exclu, (c'est-à-dire cas des chaînes gaussiennes), trois paramètres permettent de caractériser les dimensions des chaînes :

- la longueur de contour de la chaîne (L_c) qui représente la longueur totale entre les extrémités d'une chaîne linéaire. Elle est estimée à partir de la relation simple $L_c = Ma/m$ où M et m sont respectivement les masses molaires du polymère et du monomère et a la longueur du monomère.
- la longueur de persistance (L_0) qui correspond à la longueur au-delà de laquelle l'orientation du $n^{\text{ième}}$ motif ne dépend plus de l'orientation du premier motif. Elle caractérise la rigidité intrinsèque de la chaîne.
- le diamètre de la chaîne (d).

A partir du modèle d'une chaîne " vermiciforme ", Benoît-Doty [3] ont décrit le rayon de giration d'une chaîne dans les conditions θ :

$$\langle R_G^2 \rangle_0 = \frac{L_c L_0}{3} - L_0^2 + 2 \frac{L_0^3}{L_c} - 2 \left(\frac{L_0^4}{L_c^2} \right) \left(1 - e^{-L_c/L_0} \right) \quad (\text{I-2})$$

Le modèle de chaîne " vermiciforme " permet de faire le lien entre un régime de type " bâtons rigides " et un régime de pelotes statistiques.

Pour des chaînes suffisamment longues ($L_c \gg L_0$) et considérées comme des chaînes flexibles, la relation précédente peut être simplifiée et adopter la forme suivante :

$$\langle R_G^2 \rangle_0 = \frac{L_c L_0}{3} \quad (\text{I-3})$$

Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour des chaînes qui ont un comportement identique à celui de bâtons rigides ($L_c \ll L_0$), le rayon de giration sera donné par :

$$\langle R_G^2 \rangle_0 = \frac{L_c^2}{12} \quad (\text{I-4})$$

I.3. Solutions semi-diluées [4-6]

Lorsque les chaînes sont éloignées et isolées les unes par rapport aux autres, les solutions sont dites diluées. Les chaînes sont indépendantes et ont une configuration de pelote statistique $R_G \approx N^\nu a$ ($\nu = 3/5$ en bon solvant, le gonflement de la chaîne est limité par l'élasticité d'origine entropique de la chaîne). Lorsque la concentration augmente, les interactions de type volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration, les chaînes vont se rapprocher jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement c^* , concentration à partir de laquelle les chaînes vont commencer à se recouvrir. La concentration de la solution est alors égale à la concentration à l'intérieur d'une chaîne. c^* peut donc être définie par la relation suivante :

$$c^* \approx \frac{N}{R^3} \quad (\text{I-5})$$

On a donc en régime de bon solvant : $R \propto N^{3/5} a$ et donc $c^* \propto N^{-4/5} / a^3$. Le régime semi-dilué est défini pour une concentration c très supérieure à c^* . Dans ce régime les chaînes s'interpénètrent pour former un réseau. La figure I-3 représente les différents régimes décrits précédemment.

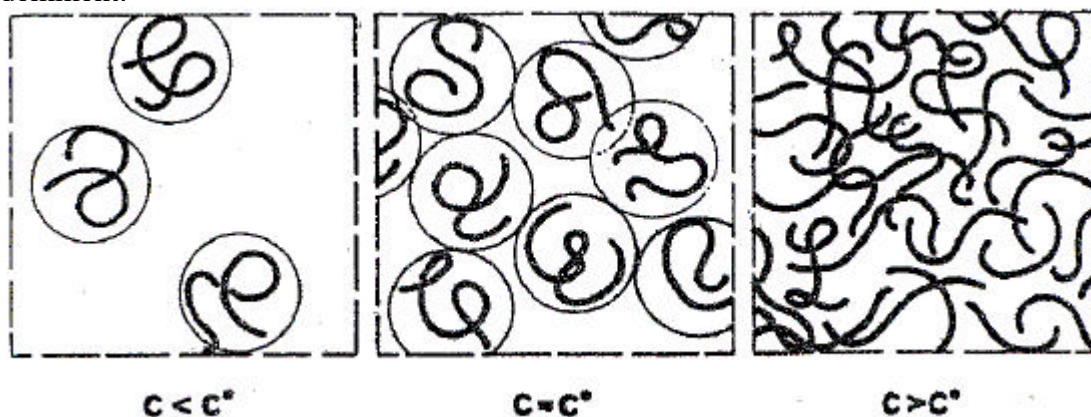


Figure I-3 : Recouvrement des chaînes lors de l'augmentation de la concentration c :

$c < c^*$: solution diluée

$c = c^*$: concentration critique de recouvrement

$c \gg c^*$: solution semi-diluée

$c > c^{**}$: solution concentrée

I.4. Loi d'échelle de P.G. de Gennes

Fondée sur une analogie formelle avec un système proche d'un point critique, elle permet de tenir compte des fluctuations de concentration [7] :

En régime dilué, deux points m et n appartenant à la même chaîne peuvent se rapprocher et interagir. Dans le régime semi-dilué, les configurations où m et n sont proches sont moins nombreuses, l'encombrement des autres chaînes étant important ; ξ représente la portée des interactions de type volume exclu (à un coefficient numérique près). Elle dépend de la fraction volumique et évidemment diminue si cette dernière augmente. ξ représente aussi la maille du réseau, elle est définie comme la distance entre deux points de contact de deux chaînes distinctes. Le régime semi-dilué peut alors être visualisé comme un empilement compact de sous-unités de taille ξ indépendantes (à l'intérieur desquelles les interactions sont de type volume exclu) : les " blobs " [7] définis dans le paragraphe II.1.4 (Figure I-4). Cette image reste valable aussi longtemps que $\xi > L_0$ (voir paragraphe II.2). Quand ξ devient de l'ordre de grandeur de la longueur de persistance à une concentration c^{**} , on atteint le régime concentré.

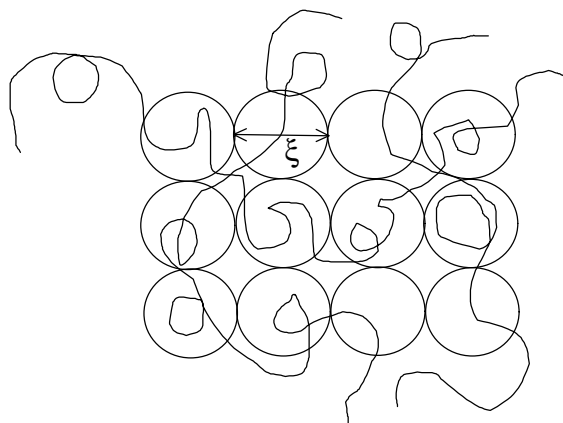


Figure I-4 : Représentation d'une solution semi-diluée. Les cercles représentent les unités dites " blobs " de taille ξ .

A des échelles supérieures à ξ , il n'y a plus de distinction possible entre les interactions de deux segments d'une même chaîne ou de chaînes différentes. ξ est appelée " longueur de corrélation " (Figure I-5). $1/\xi^3$ représente le nombre de sous-unités de taille ξ par unité de volume. Tout se passe comme si on avait un gaz parfait de sous-unités ξ indépendantes. Tous les segments d'un blob (monomères dans notre cas) appartiennent à une seule chaîne, qui est une chaîne gonflée par volume exclu (en bon solvant).

Dans le régime semi-dilué, les propriétés du système sont décrites par un seul paramètre d'interaction : la longueur de corrélation. de Gennes et des Cloizeaux [8], en se basant sur une analogie entre les solutions de polymères et les systèmes ferromagnétiques, ont montré que ξ obéit à la loi d'échelle suivante :

$$\mathbf{x} \approx \mathbf{f}^{\frac{n}{1-nd}} \quad (\text{I-6})$$

où ϕ représente la fraction volumique et d la dimension de l'espace. On retrouve dans cette expression l'exposant ν qui est égal à 0,588 proche de $3/5$ pour un système en régime de volume exclu. Dans un régime de volume exclu c'est-à-dire en bon solvant, on obtient donc les lois d'échelle suivantes : $\xi \approx \phi^{-0.77}$ et $(\partial\Pi/\partial\phi)^{-1}kT \approx \phi^{-0.31}$, où Π représente la pression osmotique.

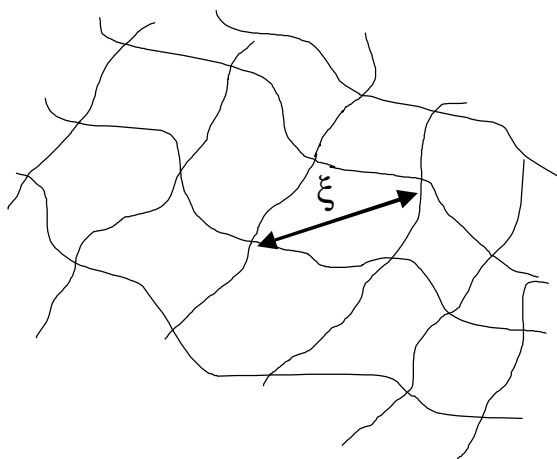


Figure I-5 : Représentation de la longueur de corrélation ξ dans une solution semi-diluée.

II. GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES [9-13]

Les systèmes considérés dans cette partie sont des solutions contenant des particules de soluté chargées comme les électrolytes ou les polyélectrolytes. Dans le premier cas on a affaire à des ions simples et dans le deuxième à des grosses particules multiplement chargées appelées macroions ou polyions. Le solvant (essentiellement de l'eau) est considéré comme continu et est juste caractérisé par sa constante diélectrique ϵ . $\epsilon = 78$ pour l'eau à 25°C . Le traitement de ce gaz de soluté est formellement équivalent à celui d'autres systèmes chargés comme les sels fondus.

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des charges (positives ou négatives) et sont généralement étudiés en solution aqueuse. L'existence de charges le long de la macromolécule induit des interactions électrostatiques à longue et à moyenne portée qui s'ajoutent aux interactions à courte portée. Il existe donc des paramètres électrostatiques et des longueurs additionnelles qui vont intervenir dans les équations. Pour cette raison, les systèmes polyélectrolytes sont généralement plus complexes que les systèmes de type polymères neutres.

II.1. Longueurs caractéristiques

Grâce aux charges le long de la chaîne, les polyélectrolytes font intervenir de nouveaux paramètres électrostatiques tels que :

- le taux de charge qui représente le rapport entre la taille d'un monomère, a , et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne, b : $f = a/b$
- le paramètre de charge ζ qui caractérise le rapport de la longueur de Bjerrum, l_B , et de la distance entre deux sites ioniques successifs le long de la chaîne, b .
- la force ionique, I , qui dépend de l'ensemble des ions libres de la solution et donc de la concentration en contre-ions dissociés et en sel ajouté c_s .

On peut alors définir plusieurs longueurs.

II.1.1. Longueur de Bjerrum

Très généralement, le comportement des systèmes chargés est gouverné par deux caractéristiques, tout d'abord le potentiel coulombien de portée infinie ($1/r$), ensuite la condition d'électroneutralité qui impose la présence d'au moins 2 espèces ioniques. Le potentiel de paires entre 2 particules i et j séparées de r s'identifie au potentiel coulombien à grande distance :

$$V_{i,j}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{I-7})$$

Z_i est la charge (en unité e) de la particule i et ϵ la permittivité du milieu. La comparaison de ce potentiel avec l'énergie thermique kT donne :

$$bV_{i,j}(r) = Z_i Z_j \frac{l_B}{r} \quad \text{avec} \quad b = \frac{1}{kT} \quad \text{et} \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{I-8})$$

où $l_B = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon kT)$ est une longueur appelée longueur de Bjerrum et T la température absolue. Deux ions monovalents séparés de $r = l_B$ ressentent une attraction ou une répulsion égale à kT . Dans l'eau à 25°C, la longueur de Bjerrum est égale à 7,13Å. La longueur de Bjerrum correspond à la distance au delà de laquelle l'interaction électrostatique entre 2 charges élémentaires devient inférieure à l'énergie thermique kT .

II.1.2. Loi limite de Debye-Hückel : notion d' " écranage " électrostatique

Une des notions très importantes dans les systèmes chargés de type polyélectrolytes est la notion d'" écranage " électrostatique qui a été décrite dans le modèle de " Debye-

Hückel ". Le point de départ du modèle proposé par Debye et Hückel est de placer un ion ponctuel i à l'origine et de calculer le potentiel électrostatique $\psi_i(r)$ tout autour. Si cet ion était seul dans la solution, on aurait :

$$\psi_i(r) = \frac{Z_i e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r} \quad (\text{I-9})$$

avec Z_i la charge (en unité e) de la particule i et ϵ la permittivité du milieu. ϵ_0 représente la permittivité du vide. Du fait de la présence des autres ions, le potentiel sera certainement moins intense que ce potentiel direct. En effet, la présence de l'ion central i va modifier l'environnement ionique : les ions de signe opposé à i vont être attirés alors que les ions de même signe vont être repoussés. L'équation de Poisson s'écrit :

$$\Delta \psi_i(r) = -\frac{\rho_e(r)}{\epsilon_0 \epsilon} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_j Z_j n_j(r) \quad (\text{I-10})$$

où $\rho_e(r)$ est la densité locale de charge et $n_j(r)$ est la densité locale de l'espèce j . Par définition des fonctions de distribution de paires, $g(r)$, on a $n_j(r) = \rho_j g_{i,j}(r)$. La somme porte sur toutes les espèces ioniques présentes en solution. Debye et Hückel ont alors utilisé l'approximation suivante :

$$g_{i,j}(r) = e^{-\frac{Z_j e \psi_i(r)}{kT}} \quad (\text{I-11})$$

avec la condition implicite $\psi_i(\infty) = 0$ (potentiel totalement "écranté" à l'infini). Cette approximation de type "champ moyen" néglige l'effet de l'introduction de la particule j en r sur les ions voisins (pas de corrélation ion-ion dans l'environnement ionique de i). Les équations (I-8 et I-9) conduisent ainsi à l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta \psi_i(r) = -4\pi l_B \sum_j r_j Z_j e^{-Z_j \psi_i(r)} \quad \text{où} \quad \psi_i = \frac{e \psi_i}{kT} \quad (\text{I-12})$$

avec ψ_i le potentiel sans dimension (en unité $kT/e \approx 25\text{mV}$), $l_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon kT$ est la longueur de Bjerrum. L'étape d'après consiste à linéariser les facteurs exponentiels, ce qui conduit à l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée ou Debye-Hückel :

$$\Delta \psi_i(r) = \kappa^2 \psi_i(r) \quad (\text{I-13})$$

où la constante κ est définie par

$$\kappa = \sqrt{4\pi l_B \sum_j r_j Z_j^2} \quad (\text{I-14})$$

Le terme constant dans l'équation de Debye-Hückel a disparu grâce à la condition d'électroneutralité :

$$\sum_j \mathbf{r}_j Z_j = 0 \quad (\text{I-15})$$

La solution à l'équation de Debye-Hückel est finalement :

$$\mathbf{j}_i(r) = \frac{Z_i l_B}{r} e^{-\kappa r} \quad (\text{I-16})$$

A grande distance, le potentiel coulombien direct dû à l'ion central est donc fortement affaibli par la présence de l'environnement ionique. Le potentiel décroît comme $e^{-\kappa r}/r$ au lieu de $1/r$. Ce phénomène propre aux systèmes chargés s'appelle l'écrantage électrostatique. κ est appelé constante d'écrantage. $\kappa^{-1} = \lambda_0$, appelée longueur de Debye, ou longueur d'écran, représente l'échelle de distance sur laquelle le potentiel s'atténue c'est-à-dire l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées (Figure I-6).

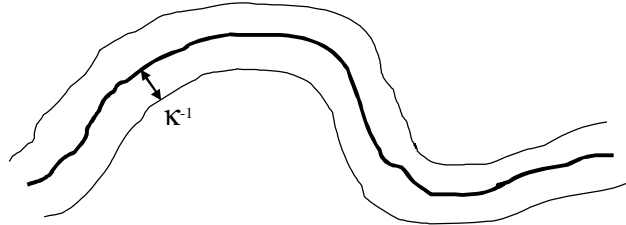


Figure I-6 : Représentation de la longueur d'écran κ^{-1} .

Dans l'ensemble des théories, elle correspond à la longueur de Debye-Hückel et est reliée à la concentration des contre-ions c'est-à-dire à la force ionique, I .

$$\mathbf{k}^{-1} = (4\mathbf{p}l_B I)^{-1/2} \quad (\text{I-17})$$

Chaque ion contribue à la force ionique comme le carré de sa valence. Pour un électrolyte +1/-1 (NaCl par exemple), I s'identifie à la concentration en ions c_f .

$$I = \frac{1}{2} \sum_j \mathbf{r}_j Z_j^2 \quad (\text{I-18})$$

Dans le cas des solutions diluées, on peut simplifier la relation (I-14) et écrire :

$$\mathbf{k}^2 = 4\mathbf{p}l_B c_f \quad (\text{I-19})$$

avec c_f la concentration des ions monovalents libres, $c_f = c + 2c_s$ avec c la concentration en monomère et c_s la concentration en sel ajouté dans le cas où le paramètre de charge ζ est inférieur à 1 et $c_f = c/\zeta + 2c_s$ si ζ est supérieur à 1.

II.1.3. Paramètre de charge

Le paramètre de charge ζ ou paramètre de Manning est défini comme le rapport entre la longueur de Bjerrum l_B et la distance b entre deux sites ioniques successifs sur la chaîne de polymère.

$$z = \frac{l_B}{b} \quad (\text{I-20})$$

Lorsque le paramètre de charge ζ est supérieur à une valeur seuil, ζ_{Manning} , (que nous allons définir dans le paragraphe qui suit), une partie des contre-ions restera proche du polyion, et va être totalement liée à celui-ci, (bloquée à une distance finie) : il s'agit d'effets de condensation.

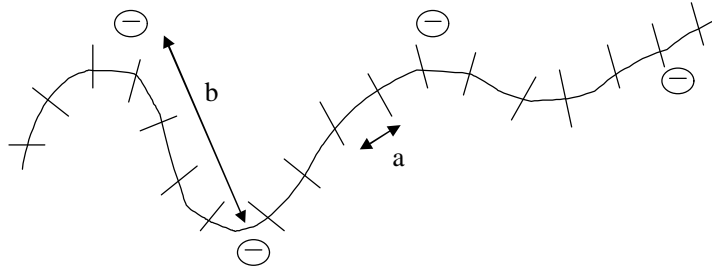


Figure I-7 : Représentation schématique d'une chaîne de polymère polyélectrolyte.

Cette condensation peut être visualisée comme une non dissociation de certains contre-ions de la macromolécule ou comme une quantité de contre-ions piégée dans le voisinage très proche de la chaîne. Dans ce dernier cas, les contre-ions seraient libres de se mouvoir longitudinalement le long de la chaîne.

Le processus de condensation proposé par Manning [14, 15], d'après les calculs d'Oosawa [9] par exemple, concerne une chaîne rigide. Sa longueur L_e (définie en II.2) est beaucoup plus grande que la taille des unités monomériques, a . La chaîne porte une fraction de charges monovalentes distantes de b . La chaîne est modélisée par un fil infiniment fin ayant une densité linéique de charges uniforme. Dans ces conditions, le potentiel électrostatique créé par la chaîne à une distance $r \ll L_c$ s'écrit (on néglige la contribution des contre-ions) :

$$j(r) = \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 eb} \right) \ln(r) = \left(\frac{2kTl_B}{eb} \right) \ln(r) \quad (\text{I-21})$$

Si la distribution des contre-ions suit la statistique de Maxwell-Boltzmann, elle s'écrit :

$$n(r) = n_0 \exp(-j(r)) \approx r^{-2l_B/b} \quad (\text{I-22})$$

où n_0 est la densité moyenne des contre-ions. Le nombre de contre-ions par unité de longueur situés à une distance inférieure à r est donc :

$$p(r) = \int_0^r 2\pi r' n(r') dr' = 2\pi n_0 \int_0^r r'^{(1-2l_B/b)} d(r') \quad (\text{I-23})$$

La dernière intégrale ne converge en " 0 " que si la puissance de r est supérieure à -1 , c'est-à-dire si $b > l_B$ (c'est-à-dire lorsque $\zeta < 1$). Dans ces conditions, on considère qu'il n'y a pas de

condensation. En revanche, si $b < l_B$ (c'est-à-dire lorsque $\zeta > 1$) l'intégrale diverge. Il est donc nécessaire d'admettre que, dans ces conditions, il y a condensation. La condensation des contre-ions sur la chaîne, écran une partie des charges. Virtuellement, il se créera une nouvelle distance entre les charges qui sera inférieure à la distance réelle de telle façon que la distance entre charges dissociées b_{eff} rétablit la relation $b_{\text{eff}} > l_B$. La longueur de Bjerrum revêt alors un nouveau sens physique : c'est la longueur minimale entre deux charges dissociées le long de la chaîne. Lorsque $\zeta > 1$, la condensation de Manning ramène la distance entre deux sites ioniques à l_B de telle sorte que l'énergie de Coulomb entre ces sites soit inférieure ou égale à kT . Le seuil de Manning s'écrit donc : $\zeta_{\text{Manning}} = l_B/b = 1$. Pour des valeurs de ζ supérieures à 1, les propriétés physiques du système deviennent ainsi indépendantes du taux de charge.

II.1.4. Notion de blob électrostatique et blob thermique

En admettant le principe d'une condensation, un paramètre de charge ζ inférieur à 1 peut être considéré comme un paramètre de charge faible. Pour des polyions supposés idéalement flexibles et lorsqu'il n'y a pas d'écrantage des forces coulombiennes, c'est-à-dire lorsque κ^{-1} est infinie, la conformation de la chaîne est étirée :

$$R \sim N.a \quad (\text{I-24})$$

La longueur de Debye est dans ce cas supérieure à la longueur de contour L_c de la chaîne. Le fait que l'on obtienne une relation linéaire entre R et N pour une chaîne rigide ($R \sim N.a$) n'implique pas que la chaîne soit étirée sur toutes les échelles (Figure I-8a). En effet pour un taux de charge $f = a/b$ suffisamment faible, les corrélations entre les monomères peuvent ne pas être affectées par l'énergie électrostatique aux courtes distances, c'est-à-dire au dessous d'une taille de blob électrostatique ξ_e , telle que l'énergie électrostatique soit égale à l'énergie thermique kT . Nous rappelons que a représente la longueur d'un monomère et b la distance entre deux sites ioniques le long de la chaîne.

$$\frac{(gfe)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon x_e} = kT \quad (\text{I-25})$$

On a alors :

$$x_e = \frac{(gfe)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT} = (gf)^2 l_B \quad (\text{I-26})$$

g étant le nombre de monomères par blob électrostatique.

La taille ξ_e du blob électrostatique est une longueur qui correspond à la valeur au dessous de laquelle les chaînes ne sont pas sensibles aux interactions électrostatiques et sont donc gaussiennes, à volume exclu ou collapsées suivant l'écart au point θ .

Dans le paragraphe qui suit, nous allons considérer le régime de bon solvant. A l'intérieur du blob électrostatique, la chaîne sera ainsi sensible aux effets de volume exclu, en tout cas au dessus de la taille ξ_T du blob thermique. La taille ξ_T du blob thermique représente la valeur en dessous de laquelle la chaîne est toujours gaussienne, et ceci quelque soit la qualité du solvant.

i) Si $\xi_T > \xi_e$, la chaîne est gaussienne jusqu'à ξ_e et :

$$\mathbf{x}_e^2 = g a^2 \quad (\text{I-27})$$

D'où :

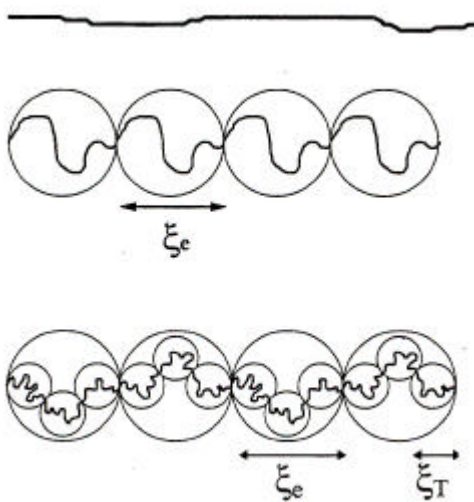
$$\mathbf{x}_e = a \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f^{-2/3} \quad (\text{I-28})$$

et

$$g = \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-2/3} f^{-4/3} \quad (\text{I-29})$$

Aux plus grandes échelles la chaîne est un alignement de blobs électrostatiques ξ_e . (Figure I-8b).

ii) Si $\xi_T < \xi_e$, la chaîne sera successivement gaussienne, puis gonflée et enfin étirée. (Figure I-8c).



I-8a : La chaîne est rigide à toutes les échelles (pas de blob électrostatique).

I-8b : La chaîne est rigide au dessus de la taille ξ_e , et gaussienne en dessous, où l'agitation thermique domine.

$$\xi_e \approx g^{1/2} a.$$

Pas de volume exclu dans le blob.

I-8c : La chaîne est d'abord gaussienne à courte échelle, puis gonflée (volume exclu : $R \sim N^{3/5} a$) au dessus de la taille du blob thermique ξ_T , avant d'être étirée au dessus de ξ_e .

Figure I-8 : Représentation d'un polyélectrolyte en bon solvant. La chaîne est ici considérée comme rigide, c'est-à-dire étirée et $R \sim N$.

Il existe également le cas, dit de mauvais solvant. Pour un polymère neutre, la chaîne est alors collapsée et sa taille varie comme $R \sim N^{1/3}a$. Pour les polyélectrolytes en mauvais solvant, il existe deux situations : si la qualité du solvant est suffisamment mauvaise on observera encore une chaîne effondrée et sa taille variera encore comme $R \sim N^{1/3}a$. Par contre si les effets électrostatiques sont importants, la chaîne restera globalement étirée et on aura $R \sim Na$. Les états intermédiaires entre ces deux situations existent (modèle du collier de perles par exemple), mais nous ne nous focaliserons pas sur ces états qui sont hors de notre champ d'intérêt dans ce travail de thèse.

II.2. Longueurs de persistance intrinsèques et électrostatiques.

Lorsque les répulsions électrostatiques entre les charges le long de la chaîne ne sont pas écrantées, le polyélectrolyte voit sa taille et sa rigidité augmenter. Ces interactions électrostatiques sont à l'origine de la longueur de persistance électrostatique L_e qui s'additionne à la longueur de persistance intrinsèque L_0 (due à la rigidité naturelle de la molécule ; structure hélicoïdale en double hélice par exemple pour les polysaccharides). En utilisant le modèle le plus simple, la longueur de persistance totale L_T peut s'écrire [16] :

$$L_T = L_0 + L_e \quad (\text{I-30})$$

La longueur de persistance totale L_T dépend donc de la force ionique, I , et de la densité linéaire de charges du polyélectrolyte.

Certains scientifiques [16-19] ont calculé pour des polyélectrolytes semi-flexibles la contribution électrostatique L_e en fonction de la longueur de Debye. En utilisant une théorie de champ moyen, Odijk [16] et Skolnick et Fixman [17], ont montré que lorsque $\kappa L_T \gg 1$ on a :

$$L_e = \frac{z^2}{4k^2 l_B} \quad \text{si } z < 1 \quad (\text{I-31})$$

$$L_e = \frac{1}{4k^2 l_B} \quad \text{si } z \geq 1 \quad (\text{I-32})$$

l_B est la longueur de Bjerrum, κ^{-1} la longueur de Debye-Hückel et ζ le paramètre de charge définis précédemment. Ce modèle prévoit une variation de L_e en κ^{-2} (Figure I-9). Ce n'est que très récemment que E. Buhler et F. Boué [20] ont vérifié pour la première fois ce modèle à l'aide d'expériences de diffusion des neutrons aux petits angles réalisées sur des solutions de polyélectrolytes semi-rigides (le hyaluronane).

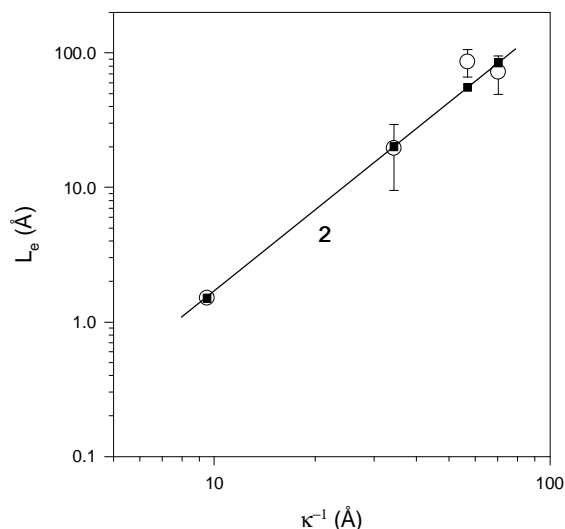


Figure I-9 : Variation de la longueur de persistance électrostatique avec la longueur de Debye-Hückel. Les symboles ouverts correspondent aux valeurs expérimentales et les carrés pleins aux valeurs théoriques déduites du modèle OSF (cf équation I-31).

II.3. Rayon de giration R_G

Dans le cas des polyélectrolytes, les effets de volume exclu prennent également en compte les répulsions électrostatiques. On définit ainsi, un facteur d'expansion électrostatique $\alpha_{s,el}$ qui peut être calculé à partir des relations décrites par Yamakawa-Tanaka [21], Odijk et Houwaart [22] et Fixman et Skolnick [23]. Dans le cas des polyélectrolytes, on aura donc :

$$\langle R_G^2 \rangle = \alpha_{s,el}^2 \langle R_G^2 \rangle_0 \quad (\text{I-33})$$

$\langle R_G^2 \rangle_0$ représente le carré du rayon de giration moyen de la chaîne non perturbée (gaussienne). $\alpha_{s,el}$ est relié au paramètre de volume exclu électrostatique.

Les mesures de viscosité intrinsèque permettent également d'obtenir les dimensions des chaînes. Dans les conditions θ , on peut relier la viscosité intrinsèque, $[\eta]$, à la longueur de persistance et à la masse molaire à partir du modèle de Yamakawa-Fujii [24]. Odijk a également proposé une méthode de calcul de $[\eta]$ pour les polyélectrolytes qui tient compte de la force ionique.

III. LES POLYMERES ASSOCIATIFS [25-31]

Les polymères associatifs sont généralement des polymères amphiphiles (Figure I-10). Dans notre cas, ils sont constitués d'un squelette macromoléculaire hydrophile sur lequel est greffé un petit nombre de groupements très hydrophobes. Ces groupements hydrophobes sont

souvent des chaînons alkyls. En milieu aqueux, au delà d'une concentration d'agrégation critique, ces molécules vont donc s'associer pour former des agrégats appelés micelles. C'est la thermodynamique qui va déterminer le nombre de molécules constituant la micelle (le degré d'agrégation) et la taille des micelles. Ces polymères sont ainsi hydrosolubles, c'est pourquoi le nombre de leurs applications (peintures, cosmétiques, industrie pharmaceutique, émulsifiants, stabilisants...) a fortement augmenté.

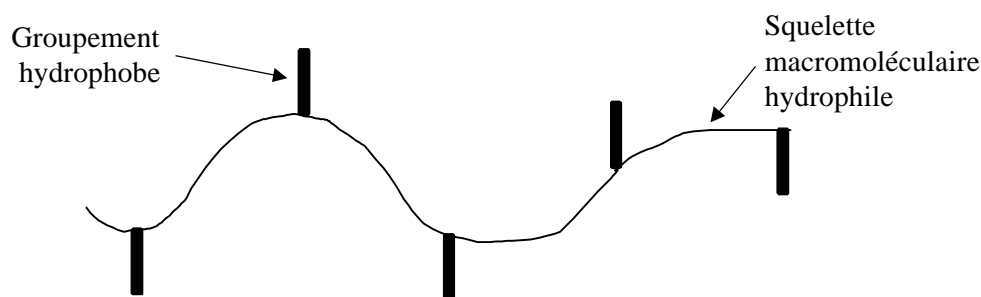


Figure I-10 : Représentation schématique d'un polymère associatif.

Les polymères associatifs ont montré des caractéristiques rhéologiques inhabituelles et des propriétés de haute solubilisation en solution diluée. Ces propriétés sont dues à des interactions inter et intramoléculaires entre les groupements hydrophobes en milieu aqueux.

III.1. L'interaction hydrophobe [32-34]

L'interaction entre l'eau et une substance hydrophobe, molécule généralement apolaire ou peu polaire, met en jeu une énergie correspondante à l'enthalpie libre de transfert ΔG_{tr} d'une petite molécule. D'après les lois thermodynamiques, nous avons :

$$\Delta G_{tr} = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr} \quad (I-34)$$

Directement reliée à l'effet hydrophobe, l'interaction hydrophobe décrit la très forte interaction entre molécules non polaires en solution aqueuse. La minimisation d'enthalpie libre correspond à une minimisation de la surface de contact entre les particules hydrophobes et l'eau. L'interaction entre deux molécules hydrophobes est plus élevée que celle entre des molécules d'eau à l'état gazeux. L'interaction prépondérante en milieu aqueux entre deux molécules hydrophobes n'est pas l'interaction de type Van der Waals mais est corrélée à une restructuration du réseau aqueux ($\Delta S < 0$). L'interaction hydrophobe est donc une propriété induite par les propriétés du solvant.

III.2. Paramètres influençant les phénomènes d'auto-association

En milieu aqueux, les polymères associatifs sont caractérisés par une forte propension à l'association de façon à minimiser le contact eau-partie hydrophobe des polymères. Les auto-associations des groupes hydrophobes qui sont liés de façon covalente aux polymères hydrosolubles peuvent se produire soit à l'intérieur d'une chaîne de polymère (chaîne étendue \leftrightarrow pelote compacte) soit entre différentes chaînes de polymère, soit les deux. De nombreux paramètres structuraux et physico-chimiques permettent de moduler ces interactions. Nous allons nous intéresser ici à trois d'entre eux : la concentration en polymère, le gradient de cisaillement et la force ionique. Cependant, on peut jouer sur beaucoup d'autres paramètres comme :

- la température [35-38]
- la nature et le nombre de chaînons hydrophobes [25, 36, 39, 40]
- le pH [41, 42]
- la microstructure des chaînes [25, 42-45]
- l'ajout de tensioactifs [25, 35, 41, 46-53]
- l'ajout de particules colloïdales ou de protéines [54]...

Lorsque le squelette hydrophile est une chaîne polyélectrolyte, le taux de charge, ou encore l'ajout d'un excès de sel, sont des paramètres très importants qui permettent de jouer sur la structure des agrégats micellaires formés, ceci en modifiant la balance entre les interactions électrostatiques et les interactions hydrophobes [25, 36, 39, 52, 55-59].

III.2.1. La concentration en polymère

En général, dans une solution aqueuse fortement diluée, les associations hydrophobes intrapolymères sont favorables, mais, avec l'augmentation de la concentration en polymère, les associations hydrophobes intermoléculaires tendent à apparaître. La concentration en polymère est donc la clé qui permet de favoriser les associations hydrophobes interchaînes [25, 28-31, 36, 39, 52, 55, 57-59]. Les polymères ayant une forte tendance à former des associations interpolymères peuvent mener à une très forte croissance de la viscosité de la solution lorsque la concentration en polymère augmente. A plus haute concentration, on peut observer la formation d'un gel. La figure I-11 montre l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en polymère C_p .

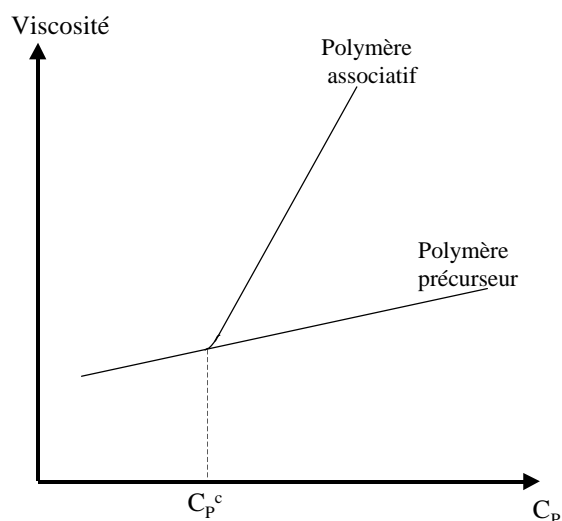


Figure I-11 : Evolution schématique de la viscosité de la solution en fonction de la concentration en polymère pour un polymère associatif et pour son homologue non modifié.

On remarque qu'à partir d'une concentration critique en polymère, appelée C_p^c , la viscosité de la solution de polymère associatif devient très supérieure à celle du polymère précurseur. En effet, au dessus de cette concentration critique, C_p^c , les chaînons hydrophobes s'associent en microdomaines et jouent le rôle de nœuds de réticulation réversibles entre les chaînes comme cela est schématisé sur la figure I-12. Les domaines hydrophobes sont constitués par la réunion des chaînes alkyles du polymère et possèdent un nombre d'agrégation souvent estimé entre 10 et 30 [47, 60-63].

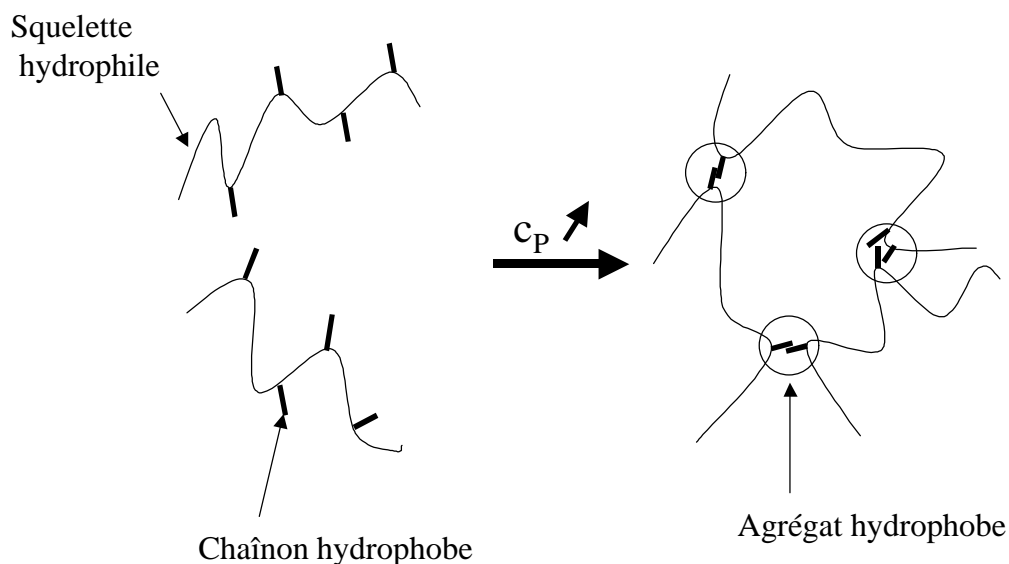


Figure I-12 : Mécanisme de réticulation réversible des polymères associatifs lors de l'augmentation de la concentration en polymère.

En régime dilué, la viscosité de la solution de polymère associatif peut être inférieure à celle du polymère précurseur. Ce phénomène est expliqué par la présence de liaisons intramoléculaires qui entraînent une conformation plus compacte de la chaîne du polymère

modifié [25, 26, 31, 59]. Il est à noter que, pour les polymères ayant une forte propension pour les associations intrapolymères et pouvant conduire à la formation de polymères micelles constituées d'une simple chaîne macromoléculaire (micelle unimoléculaire ou micelle monomère), la viscosité des solutions aqueuses est bien plus faible même pour des très fortes concentrations en polymère. Nous discuterons dans les chapitres IV et V des résultats expérimentaux qui mettent en évidence ce phénomène.

III.2.2. Le gradient de cisaillement [25, 26, 29, 31, 40, 43, 55, 58-60, 64-66]

Généralement, aux faibles valeurs de gradient, la solution a un comportement newtonien puis pour des valeurs de gradient plus élevées, le comportement devient fortement rhéofluidifiant (figure I-13). Le comportement newtonien est caractérisé par un plateau représentant la variation de la viscosité de la solution avec le gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$.

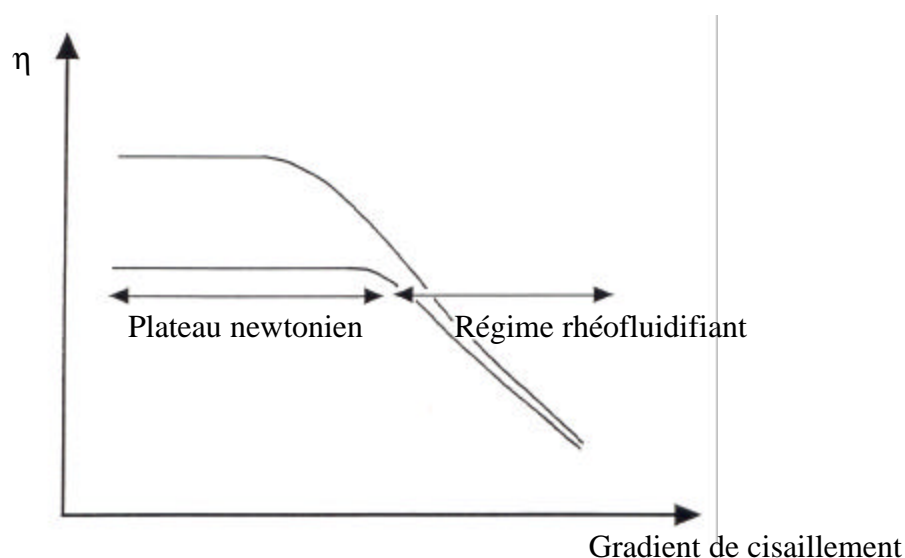


Figure I-13 : Représentation schématique des propriétés de rhéofluidification des polymères associatifs.

Lorsque la concentration en polymère est inférieure à la concentration critique C_P^c , le comportement du polymère associatif est de type newtonien. Par contre pour des solutions de concentrations supérieures à la concentration critique, la viscosité de la solution n'est plus indépendante du gradient de cisaillement, et le fluide devient rhéofluidifiant. Dans certains cas, une zone correspondant à un comportement légèrement rhéoépaississant [31, 60] est observée avant la zone de rhéofluidification. Cette dernière zone est généralement expliquée par une orientation des chaînes de polymère dans l'écoulement et une réorganisation des chaînons hydrophobes au sein des agrégats hydrophobes.

III.2.3. Influence de la force ionique

Pour les polymères neutres, une légère augmentation de la viscosité est observée lors de l'ajout de sel [39]. Les interactions hydrophobes sont en effet renforcées par les effets de " Salting out " (diminution de la solubilité des chaînes hydrophobes en milieu salin).

Dans le cas où la chaîne hydrophile est un polyélectrolyte, les associations hydrophobes rentrent en compétition avec les répulsions électrostatiques. Le comportement des solutions de polyélectrolytes associatifs est donc très influencé par un changement de la force ionique. Le comportement rhéologique en milieu salin est plus complexe et résulte d'un équilibre entre l'écrantage des répulsions électrostatiques (lié à l'augmentation de la force ionique) qui conduit à une contraction des chaînes, et un renforcement des liaisons hydrophobes de type inter et intramoléculaire. Ainsi, l'association des parties hydrophobes est favorisée par :

- la baisse de la densité de charge de la chaîne polyélectrolyte principale [35, 46, 67-69]
- l'élévation de la force ionique de la solution [67, 70, 71]
- l'augmentation du caractère hydrophobe du polyélectrolyte [46, 69, 70, 72]
- l'augmentation de la flexibilité du polyélectrolyte.

Dans les solutions de polyélectrolytes associatifs [25-27, 53, 58], cette association entraîne généralement une baisse de la viscosité des solutions diluées (formation préférentielle de liaisons intramoléculaires et contraction de la chaîne de polymère), et une augmentation de la viscosité des solutions plus concentrées (formation préférentielle de liaisons intermoléculaires et agrégation de différentes chaînes). Selon la concentration en polymère et le taux (ou la longueur) des chaînes alkyles, il a été observé une augmentation de la viscosité jusqu'à un maximum suivie d'une chute importante.

III.3. Les différentes classes de systèmes associatifs

Suivant l'architecture moléculaire, deux grandes classes de polymères associatifs existent. Ces polymères associatifs appartiennent également à la classe des copolymères, c'est-à-dire aux polymères " blocs " constitués de plusieurs parties.

III.3.1. Les polymères de type " téléchélique " [41, 55, 64, 73-79]

Les polymères associatifs de type " téléchélique " sont des copolymères triblocs constitués d'une chaîne principale généralement de faible masse moléculaire (5000 à 50000

g/mol) dont les deux extrémités sont reliées à des groupements de nature différente (Figure I-14). Ces extrémités peuvent être hydrophobes si la chaîne principale intermédiaire est hydrophile, ou peuvent même être des blocs polymères présentant des propriétés différentes. Les groupements hydrophobes sont principalement des chaînes alkyles de 8 à 18 atomes de carbone mais on peut également trouver des groupements aromatiques.

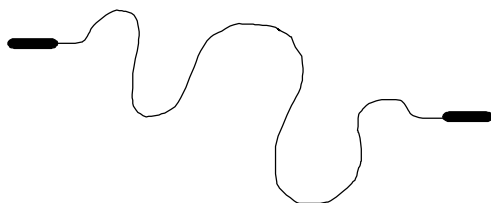


Figure I-14 : Représentation d'un polymère associatif de type " téléchélique ".

C'est la famille de polymères associatifs la plus étudiée du point de vue fondamental car c'est l'une des premières familles à s'être développée industriellement aux Etats-Unis sous le nom de HEUR (Hydrophobically modified Ethoxylated URethanes : ceux sont des copolymères composés de groupes éthoxy reliés entre eux par des fonctions uréthanes et de terminaisons alkyles) [49, 74, 75]. Dans cette famille, on peut aussi trouver les polyoxyéthylènes (POE). Ces polymères sont connus pour former en solution aqueuse des agrégats micellaires de type "fleur" liés à l'association des chaînons hydrophobes situés à chaque extrémité. Yekta et al. [60, 66] ont étudié un polymère associatif téléchélique (C₁₆-POE-C₁₆) constitué d'une chaîne linéaire de POE terminée à ses deux extrémités par des groupements alkyls. Ils ont proposé un modèle moléculaire (Figure I-15) pour expliquer le comportement en solution de ces polymères. Ce schéma a été vérifié par de nombreux auteurs et sur différents systèmes.

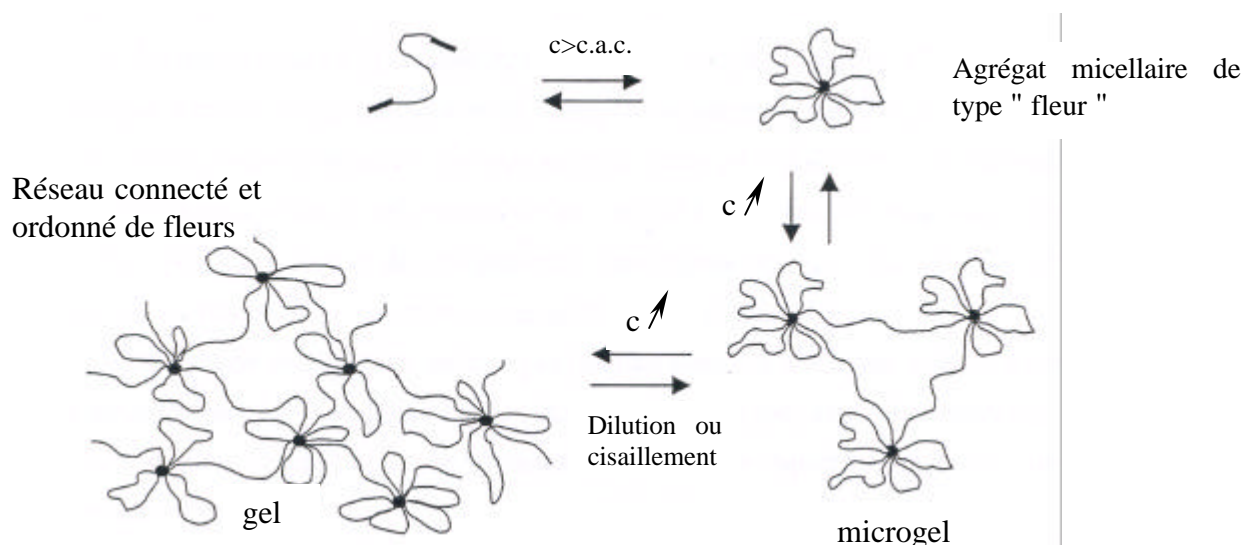


Figure I-15 : Représentation schématique du comportement des copolymères " téléchéliques " en fonction de la concentration et du cisaillement. c.a.c. est la concentration d'agrégation critique.

III.3.2. Les polymères associatifs de type "peigne"

Les polymères associatifs de type "peigne" sont des polymères sur lesquels les groupements hydrophobes sont greffés et répartis sur tout le long de la chaîne principale (Figure I-16). On parlera également de copolymères greffés. La répartition des chaînons hydrophobes peut être statistique ou à bloc selon la voie de synthèse choisie. Les masses molaires de cette famille de polymères sont en général plus élevées que celles des polymères de type téléchélique.

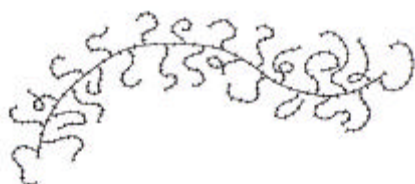


Figure I-16 : Représentation d'un polymère associatif de type "peigne".

Plusieurs types de squelettes sont utilisés. Parmi les plus importants, on peut citer la famille des polyacrylamides (PAM) [25, 36, 39-41, 55-57, 64, 73-81], des polyacrylates de sodium (PA) [25, 44, 51, 52, 58, 71], des alcools polyvinyliques, des polysaccharides naturels tels que l'hydroxyéthyl ou propyl cellulose [53, 71, 82-84], le guar [59], le pullulane [27, 85], les alginates [86] ou le chitosane [87]... Les substituants hydrophobes sont généralement des chaînes alkyles protonées composées de 8 à 22 atomes de carbone. Cependant, des groupements aromatiques [42, 45, 64, 66, 76, 88, 89] ainsi que des chaînes alkyles fluorées [36, 57, 83] peuvent aussi par exemple être greffées. Le polymère peut être neutre ou porter des charges électrostatiques sur son squelette ou sur les chaînes latérales. Lorsque la chaîne de polymère est neutre (par exemple le PAM ou les polysaccharides neutres), le taux de substitution en groupements hydrophobes doit rester faible (inférieur à 1% en mole/mole) sinon le copolymère obtenu est insoluble dans l'eau. L'utilisation d'un squelette hydrophile de type polyélectrolyte permet d'être dans des conditions de synthèse et de caractérisation plus favorables car le polymère obtenu reste soluble même pour des structures comprenant 5 à 25% de monomères substitués par des motifs hydrophobes. C'est le cas du chitosane alkylé que nous avons étudié dans les chapitres IV et V.

III.4. Processus d'agrégation des polymères associatifs

III.4.1. Energie libre d'une chaîne "attachée" sur une surface plane [90]

Les polymères associatifs sont principalement des polymères multiblocs pouvant s'agréger pour former des micelles. Leur structure est établie par la relation reliant l'énergie

libre et les dimensions caractéristiques des chaînons greffés sur la chaîne principale, le pourcentage de greffage et la géométrie des greffons.

Dans le cas de chaînes A greffées sur une interface plane B, l'énergie libre associée à une chaîne attachée à une surface (plane ou au noyau d'une micelle dibloc sphérique) est la somme de deux énergies : une énergie libre d'interaction F_{int} et une énergie libre élastique $F_{\text{élas}}$.

$$F = F_{\text{int}} + F_{\text{élas}} \quad (\text{I-35})$$

L'énergie d'interaction prend en compte les interactions de la chaîne avec le solvant et l'énergie élastique est associée à l'élasticité de la chaîne.

En utilisant l'approximation de Flory où la fraction volumique des monomères à l'intérieur de la couche (ou couronne) d'épaisseur L est constante et indépendante de la position des chaînes, on obtient :

$$\frac{F}{kT} \approx v \mathbf{j}^2 t^2 \frac{L}{c^3} + \frac{L^2}{R_0^2} \quad (\text{I-36})$$

où v est le paramètre dimensionnel du volume exclu, ϕ la fraction volumique des monomères, L l'épaisseur de la couche, c le diamètre des monomères, t la distance entre deux points d'attache sur la surface et R_0 le rayon d'une pelote idéale non perturbée ($\sim N^{1/2}a$).

La situation où des chaînes de type A sont greffées sur une surface B est physiquement similaire à celle de chaînes A attachées (de manière covalente) à la surface sphérique du cœur B de micelles composées de copolymères diblocs AB. Les blocs B constituent le cœur et les blocs A la couronne de la micelle sphérique.

III.4.2. Micellisation de copolymères diblocs en solvant sélectif

Les copolymères diblocs s'agrègent, en solvant sélectif, sous la forme de micelles sphériques constituées de deux régions concentrées : un noyau central composé des blocs B insolubles et une couronne extérieure composée des blocs A gonflés par le solvant [90, 91]. Nous supposons que les blocs sont extrêmement incompatibles et que le solvant est très sélectif. Ces deux conditions conduisent à une interface noyau-couronne très fine. La jonction entre les deux types de blocs est localisée à l'interface qui joue le rôle d'une surface sur laquelle les blocs sont attachés. Considérons des copolymères diblocs constitués d'une partie hydrophile (par exemple) A contenant N_a monomères et d'une partie hydrophobe (par exemple) B contenant N_b monomères. En solvant sélectif (une solution aqueuse par exemple), p copolymères s'agrègent pour former une micelle sphérique (Figure I-17).

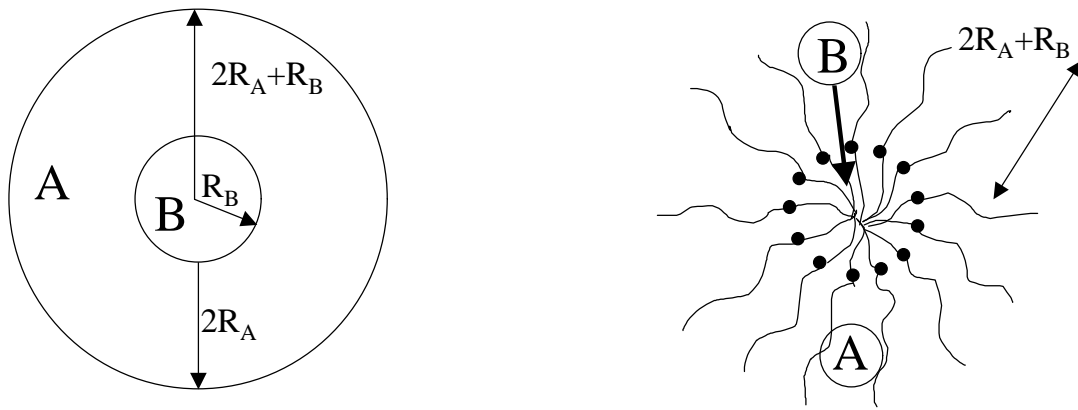


Figure I-17 : Micelle sphérique de copolymères diblocs de structure coeur-couronne.

L'énergie libre par copolymère dans la micelle est décrite par la somme de trois termes : une énergie libre d'interface, $F_{\text{interface}}$, associée à l'interface noyau-couronne, et deux termes de pénalité dus à l'étirement de la couronne greffée et des blocs du noyau, F_{noyau} et F_{couronne} . F_{couronne} contient les interactions de volume exclu.

$$F_{\text{micelle}} = F_{\text{noyau}} + F_{\text{couronne}} + F_{\text{interface}} \quad (\text{I-37})$$

Le volume du noyau d'une micelle contenant p copolymères est pN_B/ρ où ρ est la densité numérique du noyau. Le rayon du noyau est :

$$R_B = \left(\frac{3pN_B}{4\rho r} \right)^{1/3} \quad (\text{I-38})$$

Dans cette partie, il faut noter que nous négligeons les effets de polydispersité des micelles et des copolymères. En supposant un étirement uniforme, l'énergie libre du noyau d'une micelle s'écrit :

$$\frac{F_{\text{noyau}}}{kT} = \frac{3}{2} \left(\frac{R_B}{R_{B0}} \right)^2 p \quad (\text{I-39})$$

R_{B0} représente le rayon d'une chaîne B idéale non perturbée : $R_{B0}^2 = N_B a^2$.

D'où

$$\frac{F_{\text{noyau}}}{kT} = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\rho r} \right)^{2/3} \frac{N_B^{-1/3}}{a^2} p^{5/3} \quad (\text{I-40})$$

L'énergie libre de la couronne comprend deux termes. Le premier prend en compte les interactions entre les monomères A dans le solvant, $F_{\text{interaction}}$, et le second dépend de l'élasticité des chaînes A gaussiennes, $F_{\text{élastique}}$.

$$F_{\text{couronne}} = F_{\text{interaction}} + F_{\text{élastique}} \quad (\text{I-41})$$

L'étirement des chaînes A diminue l'énergie d'interaction au prix d'une énergie libre élastique plus élevée. Pour exprimer l'énergie libre de la couronne, nous avons utilisé l' " approximation de Flory " où les termes de l'équation précédente sont estimés pour des chaînes idéales non corrélées.

$$F_{\text{couronne}} = \frac{v}{2} \frac{N_A^2 p^2}{4p \left[(2R_A + R_B)^3 - R_B^3 \right]} + \frac{3}{2} \left(\frac{R_A}{R_{A0}} \right)^2 p \quad (\text{I-42})$$

où $2R_A$ est l'épaisseur de la couronne, R_{A0} le rayon d'une chaîne A idéale non perturbée (c'est-à-dire gaussienne) et v le paramètre de volume exclu. En minimisant F_{couronne} par rapport à R_A , on obtient :

$$R_A = \frac{R_{A0}^2 3vN_A^2 p}{4p} \frac{(2R_A + R_B)^2}{\left[(2R_A + R_B)^3 - R_B^3 \right]^2} \quad (\text{I-43})$$

Si on suppose que R est le rayon global et que N_A est très supérieur à N_B (polymère de type " étoile ") on aurait :

$$\frac{R}{a} \approx p^{1/5} N_A^{3/5} \quad (\text{I-44})$$

L'énergie libre interfaciale, $F_{\text{interface}}$, favorise la croissance micellaire, alors que F_{noyau} et F_{couronne} s'y opposent.

$$\frac{F_{\text{interface}}}{kT} = \frac{\mathbf{g}}{kT} 4pR_B^2 \quad (\text{I-45})$$

γ représente la tension interfaciale entre le noyau et la couronne (majoritairement liée aux interactions noyau-solvant, c'est-à-dire monomères B-solvant).

La dérivée partielle de l'énergie libre totale par rapport au degré d'agrégation p donne le potentiel chimique $\mu(p)$. Minimisant ce dernier par rapport à p donne le degré d'agrégation p . Les modèles thermodynamiques décrits ci-dessus sont à la base de la théorie de la micellisation et peuvent être adaptés en fonction de la structure du copolymère individuel : polymère greffé, tribloc, etc... D'une manière générale, la compétition énergétique se jouera surtout entre F_{couronne} et $F_{\text{interface}}$.

CONCLUSION

Les lois d'échelle décrites dans ce chapitre permettront de discuter les résultats expérimentaux dans les chapitres qui suivent. Rappelons cependant qu'une modification

importante des lois d'échelle peut résulter des effets électrostatiques quand l'écrantage est insuffisant.

Les longueurs caractéristiques, ainsi que les lois physiques rappelées dans ce chapitre, seront utilisées afin de comprendre le comportement des polysaccharides rigides et semi-rigides et des polysaccharides polyélectrolytes associatifs en solution aqueuse. Leurs comportements complexes seront comparés à ceux des systèmes synthétiques plus simples et plus connus.

Il est également important de souligner que très peu d'études structurales et dynamiques ont été réalisées sur les systèmes polysaccharides. C'est pourquoi tout l'arsenal des modèles décrits dans ce chapitre sera utilisé pour tenter de mieux comprendre leur comportement physique.

Chapitre II



CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES

Chapitre II



CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

De nos jours, dans différents domaines tels que l'industrie agro-alimentaire, la médecine, l'industrie cosmétique, l'industrie papetière ou encore l'industrie pétrolière, l'utilisation des polysaccharides est de plus en plus importante. En milieu aqueux, certains polysaccharides portent des charges positives ou négatives et deviennent ainsi des polyélectrolytes. Il existe plusieurs types de polyélectrolytes que l'on classe selon la valeur de leur longueur de persistance intrinsèque L_0 . Cette longueur caractérise la rigidité naturelle du polymère et correspond à la longueur sur laquelle la chaîne équivalente non chargée est rigide. Pour les polysaccharides chargés, une longueur de persistance d'origine électrostatique, L_e , s'ajoute à L_0 . On peut ainsi classer les polyélectrolytes dans différentes catégories : les polyélectrolytes flexibles pour lesquels L_e est facilement supérieure à L_0 dans des conditions salines expérimentales, ($L_e \gg L_0$ c'est-à-dire $L_0 \leq 10 \text{Å}$); les polyélectrolytes semi-rigides, ou semi-flexibles (pour lesquels $L_e \sim L_0$, c'est-à-dire $L_0 \sim 100 \text{Å}$), ou encore les polyélectrolytes rigides (pour lesquels $L_0 \gg L_e$; $L_0 \geq 1000 \text{Å}$). Rappelons qu'expérimentalement L_e est souvent inférieure ou égale à 100Å .

Lors de notre étude nous avons travaillé sur deux types de polyélectrolytes afin de comparer leur comportement ainsi que leurs propriétés structurales et dynamiques en solution. Notre choix s'est porté sur un polyélectrolyte semi-rigide modèle (le hyaluronane) et

un polyélectrolyte rigide modèle (le xanthane), ces deux systèmes étant très utilisés dans le milieu industriel et étant très bien caractérisés.

Depuis une vingtaine d'années, une nouvelle classe de polymères a été développée : les polymères associatifs. Ces nouveaux systèmes contiennent des groupes apolaires pouvant s'associer en solvant polaire, permettant ainsi, de mieux contrôler la rhéologie des solutions aqueuses par la formation d'associations hydrophobes. Les polymères associatifs sont de plus en plus étudiés car ils possèdent des propriétés épaississantes, voire gélifiantes, et présentent des diagrammes de phases originaux et complexes. Le polymère associatif que nous avons étudié est un chitosane sur lequel nous avons greffé des chaînes alkyles de longueur variable. Il existe cependant très peu d'études physiques sur le comportement en solution de ce type de polymères. Nous avons développé lors de ce travail de thèse la compréhension de leurs propriétés structurales et dynamiques aussi bien en milieu dilué que semi-dilué.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents systèmes que nous avons étudiés ainsi que leur caractérisation chimique et physico-chimique. Nous parlerons aussi des différentes techniques qui ont été employées afin de les étudier. Ces techniques sont principalement les différentes techniques de diffusion du rayonnement telles que la diffusion de la lumière et la diffusion des neutrons aux petits angles mais aussi les différentes méthodes rhéologiques.

I. CARACTERISATION DES DIFFERENTS SYSTEMES ETUDIÉS

I.1. Polysaccharides rigides et semi-rigides

I.1.1. Le chitosane non modifié

I.1.1.1. Description du système

La chitine a été isolée pour la première fois en 1811 par Braconnot. Aujourd'hui, la chitine est le deuxième polysaccharide le plus important et le plus abondant dans le monde après la cellulose. La chitine est principalement extraite de la carapace de crustacés tels que le homard ou le crabe, mais elle est aussi présente dans les champignons et chez les insectes. Le chitosane est obtenu par désacétylation (partielle ou totale) de la chitine et peut être décrit comme étant un copolymère statistique composé d'unités D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine. Sa structure est donnée sur la figure II-1. Le degré d'acétylation (DA)

représente une caractéristique essentielle de la chitine et du chitosane. Il représente la fraction d'unités N-acétyl-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités. Selon la valeur du degré d'acétylation du composé, on parlera soit de la chitine (DA>50%), soit du chitosane (DA<50%). La présence de groupements fonctionnels hydroxyles (OH) et amines (NH₂) facilement substituables permet de modifier les propriétés de la molécule et donc son comportement en solution.

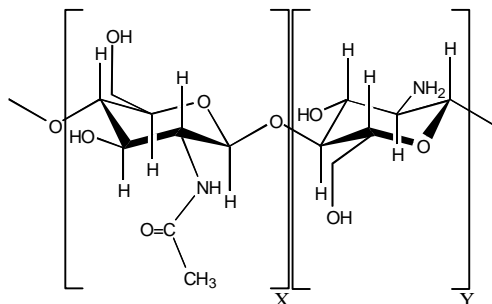
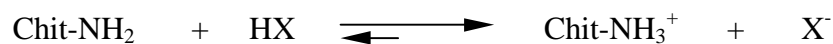


Figure II-1 : Structure moléculaire de l'unité de répétition du chitosane, avec $Y > 0,5$.

Le chitosane utilisé dans notre étude provient de la société Protan (Norvège). Sa masse moléculaire, déterminée par diffusion de la lumière et par chromatographie (GPC), est égale à 195000 ± 5000 g/mol. La chaîne de chitosane est ainsi constituée d'environ 1200 monomères de masse $m = 166$ g/mol (masse déterminée à partir du degré d'acétylation égal à 12,5% dans notre cas) et de longueur $a \approx 5\text{Å}$. Sa polydispersité est égale à 1,3.

I.1.1.2. Conditions expérimentales

Dans nos expériences, le chitosane est dissous dans une solution d'acide acétique (CH₃COOH) à 0,3 M en présence d'acétate de sodium (CH₃COONa) à 0,05 M. Le milieu acide permet de solubiliser le système grâce à l'ionisation des groupements amino en C₂ de l'unité D-glucosamine. En solution aqueuse, l'équilibre chimique (qui dépend du pH) est le suivant :



A la concentration d'acide utilisée, c'est-à-dire à un pH = 3,8, tous les groupements NH₂ sont ionisés sous la forme NH₃⁺. Le polymère se présente ainsi sous la forme d'une chaîne chargée positivement (polycation), caractérisée par un paramètre de charge ζ proportionnel à la densité de charge qui dépend du pH de la solution et du degré d'acétylation (DA). Dans le cas du chitosane, en tenant compte de la distance moyenne entre les sites ioniques le long de la chaîne, il a été démontré [92] que ζ , pour un pH de la solution inférieur à 4,5 est donné par :

$$\zeta = 1,38 (1-DA) \quad (\text{II-1})$$

L'ajout d'un excès d'acétate de sodium permet d'écranter les charges électrostatiques de la chaîne de chitosane. L'utilisation de l'acétate de sodium en présence d'acide acétique permet d'obtenir une population unique de contre-ions chargés négativement : les ions acétate CH_3COO^- .

Lorsque la concentration de sel ajouté est suffisante ($\geq 0,1 \text{ M}$, longueur de Debye-Hückel $\kappa^{-1} < 10 \text{ \AA}$), on obtient une chaîne de chitosane globalement neutre qui aura une rigidité caractérisée uniquement par la longueur de persistance intrinsèque, L_0 , égale à environ 80 \AA [93]. On aura ainsi une chaîne neutre semi-rigide.

I.1.1.3. Caractérisation du chitosane par RMN

Les origines du chitosane et de la chitine étant diverses et variées, il est nécessaire de caractériser le système, et notamment de déterminer le degré d'acétylation (DA). L'utilisation de la RMN du proton nous a permis de déterminer le DA du chitosane utilisé dans ce travail de thèse. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre BRUKER AC-300 au sein du CERMAV.

Pour ces expériences, une solution de polymère à une concentration égale à 5 g/l est préparée dans de l'eau lourde en présence d'acide chlorhydrique (HCl) tel que le pH soit égal à 4. Après lyophilisation, le produit récupéré est dissous dans une solution d'eau lourde en présence d'HCl à $\text{pH} = 1$ puis est lyophilisé à nouveau. Cette étape est répétée trois fois pour permettre l'échange des protons labiles des groupements hydroxyles par des atomes de deutérium. Les protons labiles des groupements hydroxyles résonnant tous à la même fréquence, leur échange par des atomes de deutérium permet d'éliminer le signal résiduel de l'eau légère. Afin de diminuer la viscosité de la solution, les expériences ont été enregistrées à une température de 85°C (ou 358K) avec un nombre d'acquisitions égal à 256 (une acquisition correspond à un spectre, l'accumulation de spectres permettant de réduire le rapport signal sur bruit).

La figure II-2 représente un spectre typique de RMN du proton obtenu à partir d'un échantillon de chitosane purifié. Les déplacements chimiques des différents protons sont donnés dans le tableau suivant :

	H-1	H'-1	H-2	H-3,H-4, H-5, H-6 _a , H-6 _b	-CH ₃
δ (ppm)	4,8	4,54	3,13	Entre 3,2 et 3,8	1,96

Tableau II-1 : Valeurs des déplacements chimiques des différents protons du chitosane. La désignation des différents protons est donnée dans la fenêtre de la figure II-2.

Plusieurs formules ont été établies pour déterminer le degré d'acétylation (DA). Celle que nous utilisons considère les protons H-1 et H'-1 comme référence interne [94]. H-1 représente les protons anomères des unités D-glucosamine et H'-1 ceux des unités N-acétyl-D-glucosamine.

$$DA = \frac{I_{CH_3}}{I_{H-1} + I_{H'-1}} \quad (II-2)$$

où I_{H-1} , $I_{H'-1}$ et I_{CH_3} représentent respectivement les intégrales des signaux correspondant aux protons H-1, H'-1 et CH_3 .

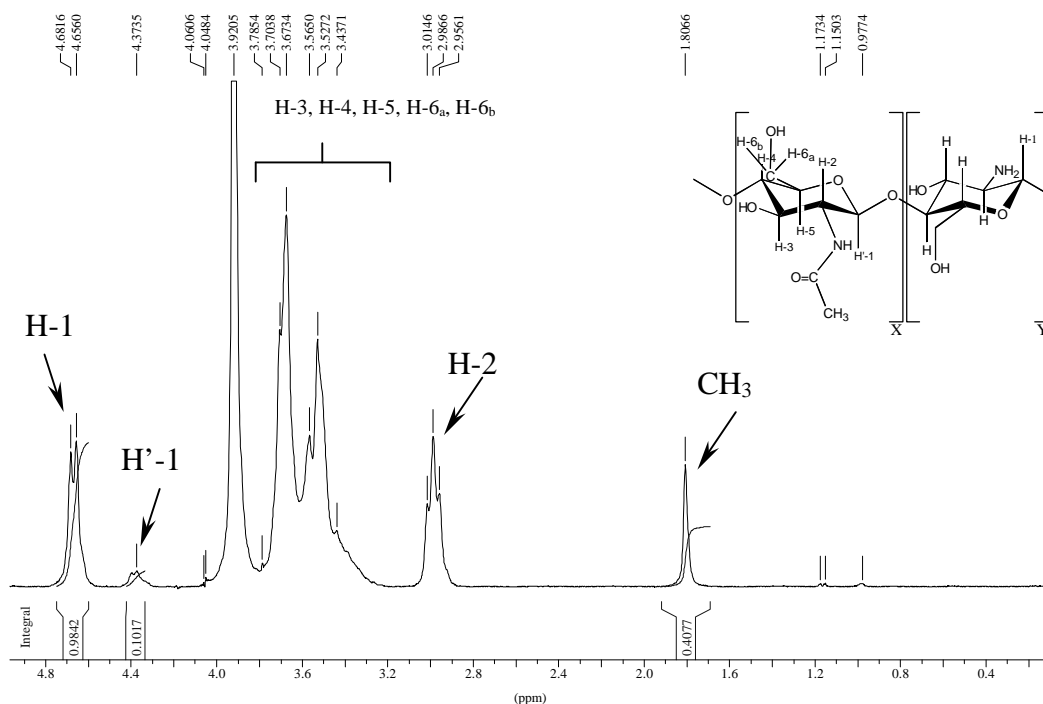


Figure II-2 : Spectre obtenu par RMN 1H sur un échantillon de chitosane.

Le DA obtenu pour cet échantillon de chitosane est égal à 12,5%. Le paramètre de charge ζ , déterminé à partir de la relation II-1, pour l'échantillon de chitosane qui sera étudié par la suite en diffusion de la lumière, est égal à 1,2.

Le chitosane utilisé dans cette thèse a été purifié au sein du laboratoire selon le mode opératoire suivant. 2,5 g de chitosane sont solubilisés dans 900 ml d'une solution d'acide acétique à 0,5 M. Après 24 heures d'agitation, la solution est filtrée dans un premier temps sur des creusets en verre fritté n° 2 (diamètre des pores compris entre 40 et 100 μ m) et 3 (diamètre des pores compris entre 16 et 40 μ m), puis sur des membranes SARTORIUS (nitrate de cellulose) en diminuant la porosité de 8 μ m à 0,2 μ m de manière à éliminer toutes

les impuretés résiduelles non dissoutes. Le chitosane est ensuite précipité à l'aide d'une solution de soude de fraction massique égale à 10% de manière à ramener la solution à un pH égal à 8,5. Le précipité est filtré sur un creuset en verre fritté n°4 (diamètre des pores compris entre 10 et 16 μ m) puis lavé avec 100 ml d'eau distillée. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la conductivité du filtrat soit comprise entre 10 et 20 μ S. Dans ces conditions, les impuretés ainsi que les ions acétates libres, sont éliminés. Le chitosane est ensuite lavé successivement avec des mélanges éthanol/eau dont les proportions volumiques sont 80/20, 90/10, 100/0. Après séchage sous hotte ventilée, le chitosane est récupéré sous la forme d'une poudre avec un rendement de l'ordre de 85%.

I.1.2. Le Hyaluronane

I.1.2.1. Description du système

L'acide hyaluronique, ou hyaluronane, a été isolé pour la première fois par Meyer et Palmer en 1934 [95] à partir de l'humeur vitreuse des yeux de bœuf. C'est un polysaccharide d'origine bactérienne ou animale. L'acide hyaluronique est plus généralement utilisé sous sa forme sel de sodium.

Grâce au travail de Meyer [96] et de Jeanloz [97], la structure primaire de l'acide hyaluronique fut élucidée. Le polymère peut être décrit par une chaîne linéaire, non ramifiée dont le motif disaccharidique répétitif est composé d'une unité N-acétyl-D-glucosamine liée en β -(1 \rightarrow 3) à une unité acide D-glucuronique (Figure II-3). Les motifs de répétition (c'est-à-dire les monomères chimiques) sont reliés entre eux par des liaisons de type glycosidique β (1 \rightarrow 4).

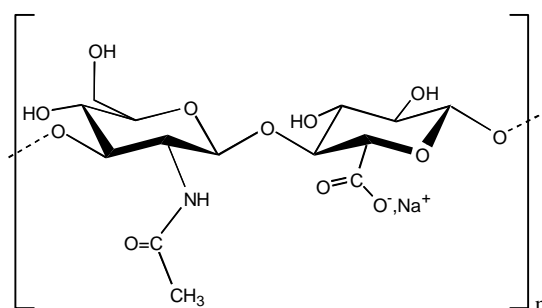


Figure II-3 : Motif de répétition de l'acide hyaluronique sous sa forme sel de sodium.

Le hyaluronane est un polysaccharide hydrosoluble portant des charges négatives dans l'eau dues à l'ionisation des groupements acides (COOH). Lorsque le hyaluronane est utilisé sous sa forme sel de sodium, tous les monomères sont chargés et on obtient un polyanion

appartenant à la classe des polyélectrolytes fortement chargés. Lorsque tous les groupements acides sont ionisés, la distance entre deux sites ioniques successifs le long de la chaîne est égale à la taille d'un monomère, $b = 10,2\text{\AA}$. Le paramètre de charge sera donc donné par $\zeta = l_B/b = 0,7$, avec l_B la longueur de Bjerrum égale à $7,13\text{\AA}$ dans l'eau à 25°C . La condensation de type " Manning " attendue lorsque $\zeta > 1$ et ramenant la distance entre deux charges à l_B n'intervient donc pas dans ce cas. La masse d'un monomère chimique est égale à $m = 400$ g/mol et sa longueur est égale à $a = 10,2\text{\AA}$. Le hyaluronane est un polyélectrolyte semi-rigide modèle étant donné que sa longueur de persistance intrinsèque, L_0 , est de l'ordre de 90\AA [20] (voir chapitre III) et qu'il est soluble dans l'eau.

I.1.2.2. Conditions expérimentales

Le hyaluronane étudié dans ce travail de thèse provient de la société Pomacle (France) et a été purifié sous sa forme sel de sodium. Nous avons étudié des chaînes de hyaluronane de différentes masses molaires moyennes en poids : 85×10^3 , 610×10^3 , 900×10^3 et 2×10^6 g/mol. En fonction des masses molaires, la polydispersité est différente : pour les échantillons de masse égale à 85×10^3 , 610×10^3 et 900×10^3 g/mol la polydispersité est de l'ordre de 1,3 alors qu'elle est voisine de 1,4 pour l'échantillon caractérisé par une masse de 2×10^6 g/mol. La polydispersité, égale au rapport entre la masse molaire moyenne en poids, M_w , et la masse molaire moyenne en nombre, M_n , a été déterminée à l'aide d'expériences de chromatographie (GPC) réalisées au sein de notre laboratoire. Afin de n'avoir qu'une seule population de contre-ions, nous avons utilisé lors de nos expériences, une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 M comme solvant.

I.1.3. Le xanthane

I.1.3.1. Description du système

La gomme de xanthane (ou xanthane) est définie comme un polysaccharide exocellulaire produit à partir d'un processus de fermentation d'une culture pure du micro-organisme *Xanthomonas campestris*. Sa structure représentée sur la figure II-4 a été établie par Jansson et al. [98]. La chaîne principale est constituée d'enchaînements d'unités D-glucopyranosyles liées en $\beta(1 \rightarrow 4)$ et porte, toutes les deux unités saccharides (en position 3 du glucose), une chaîne latérale composée de trois sucres : (**b**-D-mannosyl)-(1 \rightarrow 4)-(**b**-D-glucopyrannosyluronate de sodium)-(1 \rightarrow 2)-(**a**-D-mannosyl). Certaines des unités mannoses

sont substituées par des groupements acétyles en position 6 de la première unité et/ou pyruvates en position 4, 6 de l'unité terminale.

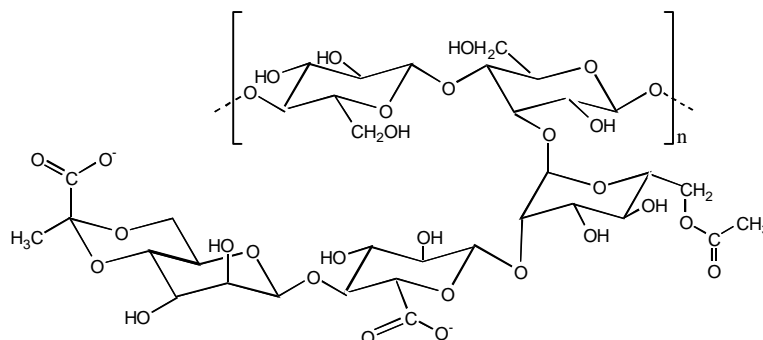


Figure II-4 : Structure moléculaire d'un monomère chimique de xanthane.

Le xanthane utilisé dans notre étude provient de la société Sigma-Aldrich. La masse molaire moyenne en poids de ce polysaccharide rigide a été déterminée à partir d'expériences de chromatographie (GPC) et est égale à $4,2 \times 10^6$ g/mol. La longueur, a , d'un monomère est égale à 10,3 Å. Le paramètre de charge ζ est environ égal à 1 et la polydispersité de l'échantillon que nous avons étudié est égale à 1,4. Du fait de sa longueur de persistance intrinsèque de l'ordre de 1000 Å, le xanthane est considéré comme étant un polyélectrolyte rigide.

I.1.3.2. Conditions expérimentales

Selon le procédé de préparation de la solution aqueuse, le xanthane peut adopter plusieurs conformations [99-101] :

i) Les conformations native et renaturée sont des conformations ordonnées. Ces deux conformations sont de type hélicoïdal, le débat restant ouvert quant à leur nature de simple ou double brin [102-108]. Les deux conformations ne sont différenciées que par la mesure de leur viscosité dans une solution de chlorure de sodium. La différence entre les deux conformations est attribuée à un réarrangement des interactions et de la solvation entre les chaînes latérales et la chaîne principale qui intervient lors de la transition entre la conformation native et la conformation renaturée. Le réarrangement entre les chaînes latérales et la chaîne principale conduit à une forme renaturée localement plus rigide. Dans notre étude, nous nous sommes principalement intéressés à cette dernière. Pour l'obtenir, nous avons utilisé le mode opératoire suivant : le xanthane est dissous dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 M à température ambiante pendant 24 heures. La présence de sel dans la solution aqueuse favorise la formation de la structure ordonnée. Lorsque la

dissolution est totale, les échantillons sont chauffés pendant une minute à 80°C puis refroidis jusqu'à température ambiante afin d'obtenir la conformation ordonnée. L'augmentation de la température permet de rompre les interactions "intra-chaînes", tandis que le refroidissement permet un réarrangement différent entre les chaînes latérales et la chaîne principale.

ii) La conformation dénaturée qui est une conformation désordonnée correspond à un comportement de type pelote statistique. Elle est obtenue par dissolution du xanthane dans l'eau. En effet, il a été montré que le xanthane a une transition conformationnelle de type hélice-pelote [109-114].

I.1.3.3. Caractérisation du xanthane par RMN

Suivant les conditions de production du xanthane, les taux des groupements acétyles et pyruvates varient. Afin de déterminer ces taux, nous avons utilisé la RMN du proton. Cette technique permet de doser les substituants (groupements acétyles et pyruvates) du xanthane en utilisant de l'acétate de sodium comme référence interne.

Pour préparer les échantillons de RMN, 5 mg de xanthane sont dissous dans 1ml d'une solution d'eau lourde en présence d'acétate de sodium à 5×10^{-3} M utilisée comme étalon interne. Le produit obtenu après lyophilisation de cette solution est à nouveau dissous dans une solution d'eau lourde, toujours en présence d'acétate de sodium. La température est fixée à 85°C et le nombre d'acquisitions est de 256. Lors de l'étude, le pic de l'eau est saturé pour augmenter le rapport signal sur bruit et obtenir ainsi les pics des composés (autre que le pic de l'eau).

La présence d'acétate de sodium fait apparaître un pic dont la position correspond à un déplacement chimique de $\delta = 1,8$ ppm c'est-à-dire à une position intermédiaire entre les pics correspondant aux déplacements chimiques de l'acétyle et du pyruvate qui sont respectivement égaux à 2,09 et 1,4 ppm. Un spectre typique obtenu sur une solution de xanthane est illustré sur la figure II-5.

A partir des intégrales de ces pics, on peut déduire le nombre de moles de groupements acétyles (A) et pyruvates (P) par gramme de polymère :

$$A = \frac{I_{acet} \times 5.10^{-3} \text{ mol / l}}{I_{ref} \times 5 \text{ g / l}} \quad P = \frac{I_{pyr} \times 5.10^{-3} \text{ mol / l}}{I_{ref} \times 5 \text{ g / l}} \quad (\text{II-3})$$

I_{acet} , I_{pyr} et I_{ref} représentent respectivement les intégrales correspondant aux pics des groupements acétyle et pyruvate et de la référence interne.

A partir de ces données expérimentales, il est également possible de déterminer le nombre de substituants acétyles (X) et pyruvates (Y) par motif dimère du polymère, à l'aide des relations suivantes :

$$X = \frac{A \times 829}{1 - 92P - 42A} \quad Y = \frac{P \times 829}{1 - 92P - 42A} \quad (\text{II-4})$$

avec 829 la masse molaire du sel de sodium de l'unité répétitive sans substituant acétyle et pyruvate, 42 la masse molaire (en g/mol) du groupement acétyle et 92 celle du groupement pyruvate.

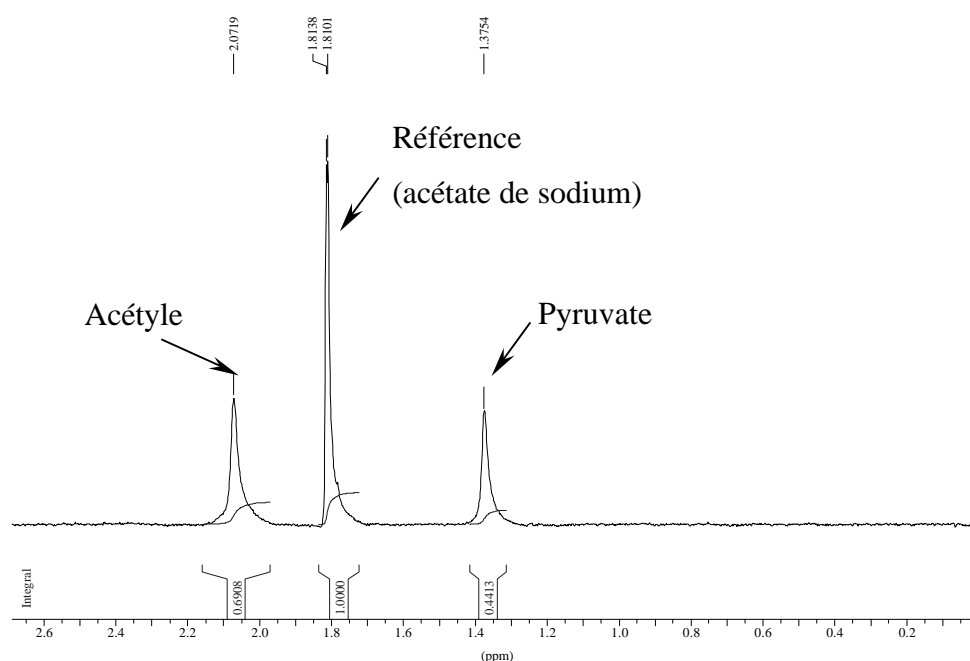


Figure II-5 : Détermination des taux des groupements acétyle (X) et pyruvate (Y) du xanthane par RMN du proton.

Finalement, pour notre échantillon nous obtenons les résultats suivants :

Groupement	Acétyle	Pyruvate
Intégrale du pic	0,6908	0,4413
Nombre de moles par gramme de polymère	$A=6,908 \times 10^{-4}$	$P=4,413 \times 10^{-4}$
Nombre de substituants par motif dimère	$X=0,615$	$Y=0,394$
Pourcentage de groupements	61%	39%

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour le xanthane étudié par RMN.

D'après le taux des groupements acétyle et pyruvate obtenus par RMN du proton, on peut calculer la masse exacte corrigée d'un monomère de xanthane. Pour notre système, la masse du monomère est ainsi égale à 891 g/mol.

I.2. Systèmes polyélectrolytes associatifs

Les polymères associatifs étudiés dans ce travail (chitosane alkylé) représentent une catégorie particulière de polymères amphiphiles. Il est cependant possible de donner une définition générale de ce type de polymères :

Les polymères associatifs sont des polymères hydrosolubles, à chaîne principale hydrophile et portant quelques pourcents (en moles de groupes hydrophobes/moles de motifs monomères) de pendentifs hydrophobes capables de former des associations en solution aqueuse.

Ils peuvent être obtenus par deux voies différentes de synthèse :

- synthèse par copolymérisation de monomères hydrosolubles avec de petites quantités de monomères hydrophobes.
- modification chimique du squelette hydrophile d'un polymère hydrosoluble par greffage de quelques chaînons hydrophobes.

I.2.1. Le chitosane alkylé

I.2.1.1. Description du système

Le chitosane alkylé (Figure II-6) est obtenu par modification chimique du squelette hydrosoluble caractérisant la chaîne du chitosane.

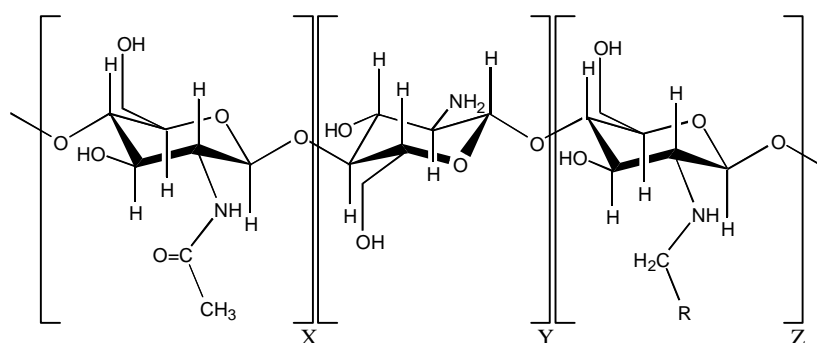


Figure II-6 : Structure moléculaire du chitosane alkylé. R représente la chaîne alkyle greffée, X la fraction d'unités monomères acétylées, Y la fraction d'unités D-glucosamines et Z celle pour lesquelles on a des chaînes alkyles greffées.

Le chitosane alkylé est un des dérivées amphiphiles du chitosane. Il est constitué d'une chaîne principale hydrophile et de chaînons hydrophobes de longueur variable greffés le long de cette dernière (Figure II-7).

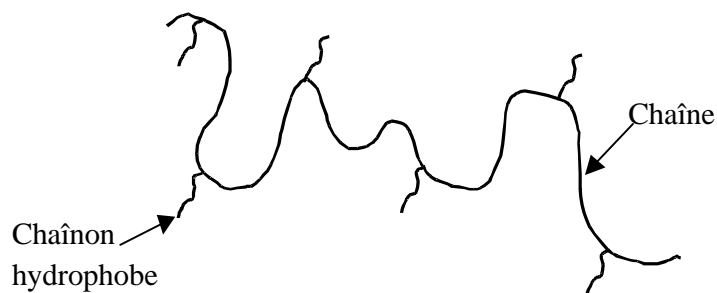


Figure II-7 : Représentation d'une chaîne amphiphile.

Lors de nos expériences, nous avons étudié des systèmes synthétisés au sein du laboratoire, ayant des pendentifs hydrophobes composés de 6 à 14 atomes de carbone et étant caractérisés par un degré d'alkylation de 2%. Le degré de substitution (ou d'alkylation) étant égal à 2%, la masse moyenne d'un monomère, pour un chitosane alkylé caractérisé par des pendentifs hydrophobes composés de 8 atomes de carbone, est égale à 168 g/mol, sa longueur étant toujours égale à 5Å. La masse de ce polymère associatif calculée à partir du taux de substitution est ainsi égale à 197600 ± 5000 g/mol. Nous rappelons que la masse de la chaîne principale non modifiée (195000 g/mol) a été obtenue à partir d'expériences de diffusion de la lumière [93].

I.2.1.2. Modification chimique du chitosane

Le chitosane alkylé est obtenu à partir d'une réaction de type N-alkylation [115] qui, par réaction des groupements amines du chitosane avec des aldéhydes à chaînes carbonées, permet de produire des dérivés amphiphiles du chitosane composés d'une chaîne hydrophile chargée principale et de chaînons hydrophobes greffés le long de cette dernière. Lors de cette réaction, plusieurs paramètres tels que le degré d'alkylation ou encore la longueur des pendentifs hydrophobes peuvent être modifiés. On a ainsi la possibilité d'obtenir plusieurs types de chitosanes alkylés en fonction de leurs taux de greffage et/ou de la longueur des chaînons greffés. Les propriétés structurales et dynamiques sont en effet très sensibles à ces paramètres qui introduisent des diagrammes de phases complexes.

Le chitosane a été modifié au sein du laboratoire selon le mode opératoire décrit ci-dessous. Afin d'obtenir un chitosane associatif, c'est-à-dire modifié, caractérisé par un taux d'alkylation de 2% et par des greffons hydrophobes composés de 8 atomes de carbone, 1 gramme de chitosane purifié (dans le laboratoire) est dissous dans 65 ml d'acide acétique à 0,2 M. Après la dissolution totale du produit, on ajoute 40 ml d'éthanol absolu. La solution est ensuite agitée pendant 1 heure, puis le pH est ajusté à 5,1 par addition d'une solution de

soude à 0,5 M (solution 1) pour éviter la précipitation des macromolécules. Une solution d'aldéhyde est préparée par dissolution de 12,5 μ l d'octylaldéhyde C₈H₁₆O dans 10 ml d'éthanol absolu (solution 2). Les deux solutions sont ensuite mélangées et agitées pendant 2 à 3 heures. Puis, on ajoute 0,5g de cyanoborohydrate de sodium NaCNBH₃ dissous dans 3 ml d'eau (7,93 $\times 10^{-3}$ mol). Le cyanoborohydrate de sodium est l'un des agents les plus réactifs et sélectifs pour réduire l'ion iminium. Après une agitation de 24 heures, le produit est précipité avec de l'éthanol absolu ajouté lentement (200 à 250 ml). Cette opération est souvent accompagnée par la formation d'un gel. Le pH est alors ajusté à une valeur de 7,5 par addition de soude à 0,5 M. Après avoir ajouté 40 ml d'éthanol absolu, on laisse la solution sédimenter. Le précipité obtenu est filtré sur creuset n°3 (diamètre des pores compris entre 16 et 40 μ m) puis lavé avec des mélanges éthanol absolu/eau dans les proportions volumiques suivantes : 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0. Cette opération est souvent longue car pour chaque filtration, on observe la formation d'un gel. Le produit est finalement séché sous hotte pendant 12 heures. Le chitosane modifié obtenu est alors récupéré sous la forme d'une poudre avec un rendement supérieur à 90%.

Le solvant utilisé pour l'étude du chitosane alkylé est une solution d'acide acétique à 0,3 M en présence de 0,05 M d'acétate de sodium. La présence d'acide permet d'ioniser la chaîne principale et donc d'avoir un polyélectrolyte chargé positivement. La présence des pendentifs hydrophobes va ainsi introduire une compétition entre les effets électrostatiques et les effets associatifs. L'ajout de sel va, quant à lui, permettre de jouer sur la balance entre ces deux effets.

I.2.1.3. Caractérisation du chitosane alkylé par RMN du proton

Afin de caractériser le chitosane alkylé synthétisé précédemment, nous devons déterminer son degré de substitution (DS) exact qui représente le pourcentage de chaînes alkyles greffées sur la chaîne principale. Nous calculons également le degré d'acétylation afin de vérifier qu'aucune autre modification n'a eu lieu lors de la réaction chimique. Les échantillons étudiés en RMN sont préparés de manière identique à celle utilisée pour les échantillons de chitosane non modifié. La température d'étude de l'échantillon est de 85°C (358K) et le nombre d'acquisitions est toujours de 256.

La figure II-8 représente un spectre typique obtenu sur une solution de chitosane alkylé à l'aide d'expériences de RMN du proton. L'analyse de cette figure montre qu'un pic supplémentaire par rapport au spectre du chitosane non modifié apparaît pour un déplacement chimique égal à $\delta = 1,2$ ppm. Il correspond au signal de la chaîne alkyle $-(CH_2)_6-$.

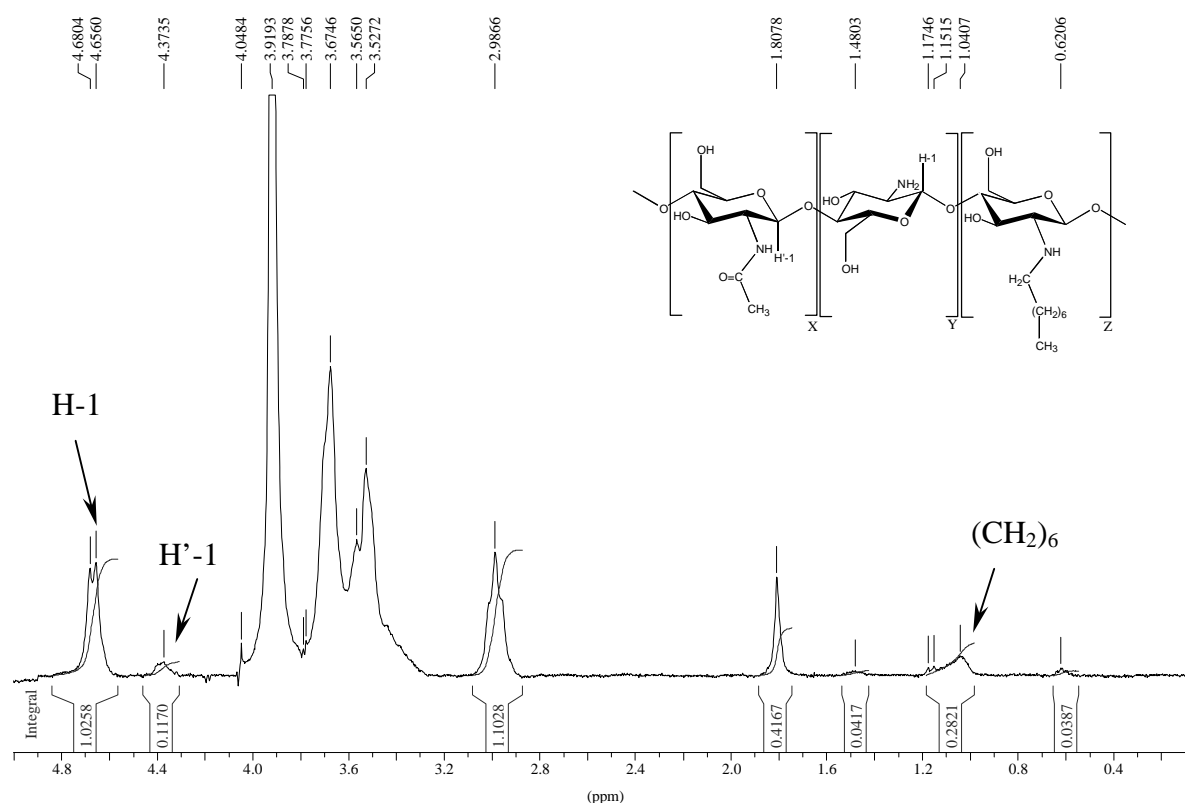


Figure II-8 : Spectre obtenu par RMN du proton sur un échantillon de chitosane alkylé.

De manière analogue à la détermination du degré d'acétylation (DA), nous pouvons calculer le degré de substitution (DS) à partir de l'expression suivante :

$$DS = \frac{I_{(CH_2)_6}}{I_{H-1} + I_{H'-1}} \quad (\text{II-5})$$

où I_{H-1} , $I_{H'-1}$ et $I_{(CH_2)_6}$ représentent respectivement les intégrales des signaux correspondants aux protons H-1 (protons anomères des unités D-glucosamine), et H'-1 (protons anomères des unités N-acétyl-D-glucosamine) et à la chaîne alkyle greffée.

Pour l'échantillon étudié et présenté sur la figure II-8, nous obtenons un degré d'acétylation de 12,5% identique à celui du chitosane non modifié et un degré de substitution égal à environ 2%. Le degré de substitution est donc identique au degré désiré et choisi avant la synthèse.

II. LA DIFFUSION DU RAYONNEMENT [116-119]

La diffusion du rayonnement est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la structure de la matière. Une expérience typique de diffusion de rayonnement consiste à

envoyer un faisceau incident monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser le rayonnement diffusé dans toutes les directions. Il existe plusieurs types de rayonnement qui diffèrent avant tout par leur longueur d'onde incidente (de l'ordre du micron pour la lumière visible, du nanomètre ou de l'Angström pour les rayons X et les neutrons). On peut ainsi observer des échantillons à différentes échelles spatiales. Les rayonnements électromagnétiques (lumière, rayons X) sont diffusés par les électrons présents dans la solution alors que les neutrons sont diffusés par les noyaux des différents atomes qui constituent l'échantillon.

II.1. Le vecteur d'onde de transfert

Le mode d'interaction du rayonnement avec la matière dépend de la structure électronique ou nucléaire du matériau et de la nature du rayonnement utilisé. Dans une expérience de diffusion du rayonnement (figure II-9), un faisceau incident monochromatique de vecteur d'onde incident \vec{k}_i traverse l'échantillon à étudier. Le rayonnement est diffusé par un ensemble de diffuseurs ponctuels de manière isotrope, ces points matériels étant très petits devant la longueur d'onde incidente λ_i utilisée.

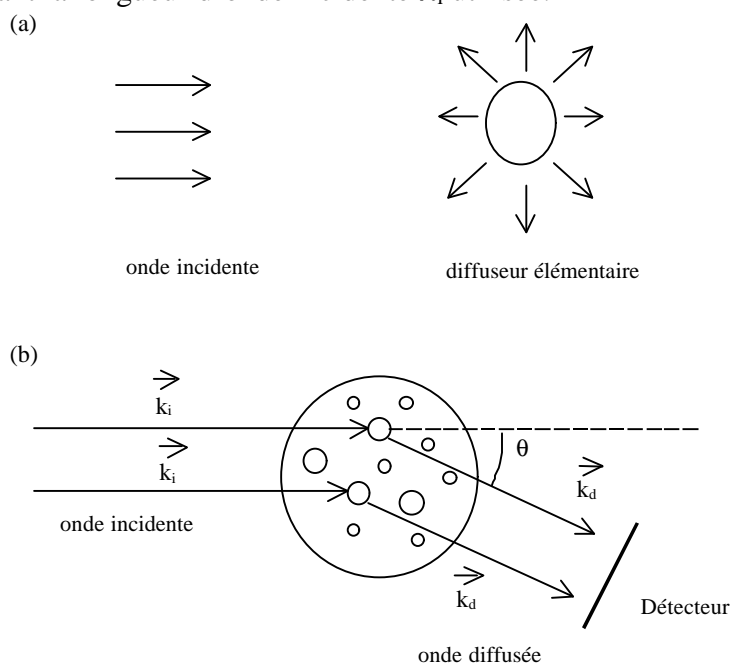


Figure II-9 : Diffusion
a) par un diffuseur ponctuel ou élémentaire.
b) par un ensemble de particules.

Une macromolécule est ainsi constituée d'un ensemble de diffuseurs élémentaires de la taille d'un monomère. Les modules des vecteurs d'onde incident \vec{k}_i et diffusé \vec{k}_d sont définis par les relations suivantes :

$$|\vec{k}_i| = \frac{2pn}{\lambda_i} \quad |\vec{k}_d| = \frac{2pn}{\lambda_d} \quad (\text{II-6})$$

où λ_i et λ_d sont les longueurs d'onde incidente et diffusée dans le vide et n l'indice de réfraction du milieu (1,33 pour l'eau à 20°C).

Le vecteur d'onde de transfert \vec{q} est défini comme étant la différence des vecteurs incident et diffusé :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (\text{II-7})$$

Dans le cas d'une diffusion élastique (c'est-à-dire sans transfert d'énergie), les modules des vecteurs d'onde incident et diffusé sont égaux :

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| \quad (\text{II-8})$$

Dans ce cas, le module du vecteur d'onde de transfert sera donné par la relation suivante où θ représente l'angle de diffusion, c'est-à-dire l'angle caractéristique entre les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_d :

$$|\vec{q}| = \frac{4pn}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{II-9})$$

L'inverse du module du vecteur d'onde, q^{-1} , représente l'échelle d'observation du système fixée par l'angle de diffusion θ et la longueur incidente λ_i . Dans le cas de la diffusion de la lumière, l'angle θ varie typiquement entre 15° et 150°. Ainsi, pour une longueur d'onde incidente fixée à 488 nm et un indice de réfraction égal à 1,34 (solution aqueuse), q^{-1} varie de 300 Å à 2300 Å. La diffusion de la lumière est donc une technique complémentaire de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles où q^{-1} varie typiquement entre 10 et 200 Å.

II.2. Facteur de structure et facteur de forme

II.2.1. Amplitude diffusée par N diffuseurs élémentaires

L'intensité diffusée par un ensemble de N points matériels identiques est la somme de N termes correspondant aux amplitudes diffusées par les N diffuseurs déphasés suivant leurs positions relatives. Pour une distance $R \gg r_i$ où \vec{r}_i représente la position du centre de la particule i , l'amplitude de l'onde sphérique diffusée par les N particules en un point défini par le vecteur \vec{R} à l'infini (\vec{R} étant défini par la distance échantillon-détecteur) s'écrit :

$$\vec{A}(\vec{q}) = A_0 \frac{\exp\left\{i(\vec{k}_d \cdot \vec{R} - \omega t)\right\}}{R} \sum_{i=1}^N f_i \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)) \quad (\text{II-10})$$

avec f_i un facteur de réponse du diffuseur i .

II.2.2. Intensité diffusée par une solution macromoléculaire

L'intensité diffusée représente la moyenne temporelle et spatiale (déterminée par le détecteur) du carré du module de l'amplitude diffusée.

Dans le cas d'une solution de macromolécules, l'intensité peut s'exprimer en fonction du facteur de forme et du facteur de structure de la solution. Dans le cas de particules à symétrie sphérique, à la fois du point de vue " intra " pour le facteur de forme et du point de vue " inter " pour le facteur de structure, on peut écrire :

$$I(q) = A_0^2 f^2 \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}(t) \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \exp i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_{kl}(t) \right\rangle_T = A_0^2 f^2 NP(q)S(q) \quad (\text{II-11})$$

$\langle \rangle_T$ représente une moyenne temporelle sur la durée de l'expérience T , A_0^2 une constante, $P(q)$ le facteur de forme de la macromolécule, $S(q)$ le facteur de structure de la solution, N le nombre de macromolécules (i, j) présentes dans la solution et n le nombre de diffuseurs élémentaires identiques (k, l) constituant une macromolécule c'est-à-dire le nombre de monomères (Figure II-10). Cette diffusion correspond au cas général de la diffusion élastique par un milieu de $N \times n$ diffuseurs et peut être reliée aux corrélations entre paires par l'intermédiaire des vecteurs $\vec{r}_{ij}(t) = \vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)$ et $\vec{r}_{kl}(t) = \vec{r}_k(t) - \vec{r}_l(t)$. Pour des particules en solution, ces vecteurs sont fonctions du temps car les diffuseurs sont soumis au mouvement brownien. C'est pourquoi dans le cas des liquides pour lesquels la position des diffuseurs varie au cours du temps, l'intensité diffusée mesurée est moyennée sur un temps très grand T par rapport aux temps caractéristiques du système. Dans le cas d'un système ergodique, les diffuseurs explorent la totalité des configurations dans l'espace pendant la durée de l'expérience T . La moyenne temporelle sera ainsi égale à la moyenne spatiale.

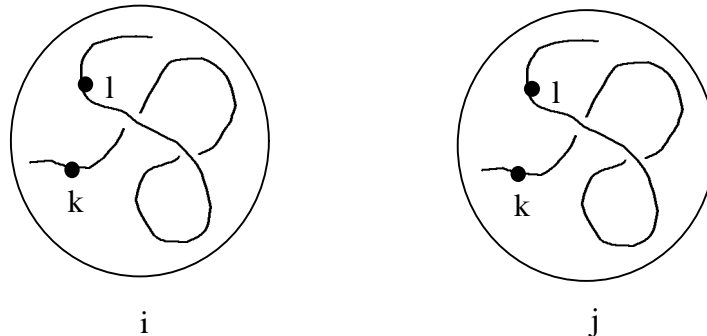


Figure II-10 : Représentation des macromolécules (i, j) avec les diffuseurs élémentaires (k, l) (monomères).

Le facteur de structure normé de la solution $S(q)$ s'écrit pour $i \neq j$:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}(t) \quad (\text{II-12})$$

Il mesure les corrélations spatiales entre les N macromolécules i et j et donne ainsi des informations sur la structure de la solution.

Lorsque $i = j$, on définit le facteur de forme $P(q)$ de l'objet individuel de la manière suivante :

$$P(q) = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \exp i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_{kl}(t) \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{kl}(t) = \vec{r}_k(t) - \vec{r}_l(t) \quad (\text{II-13})$$

Il mesure les corrélations entre les diffuseurs k et l de l'objet. Il donne ainsi par exemple des informations sur la forme, la masse et la taille des macromolécules. On a accès aux propriétés individuelles des particules et aux corrélations intramoléculaires.

Ainsi, à partir de la géométrie des objets, le facteur de forme peut être calculé. On a, par exemple :

- pour une pelote gaussienne de rayon de giration R_G :

$$P(X) = \frac{2}{X^4} [\exp(-X^2) + X^2 - 1] \quad (\text{II-14})$$

avec $X=qR_G$ et $R_G^2 = \frac{\langle h^2 \rangle}{6}$, $\langle h^2 \rangle$ étant la moyenne du carré de la distance bout-à-bout de la chaîne.

- pour une sphère solide de rayon R_S :

$$P(X) = \left[\frac{3}{X^3} \{ \sin(X) - X \cos(X) \} \right]^2 \quad \text{avec} \quad X = qR_S \quad (\text{II-15})$$

- pour une sphère creuse de rayon interne R_I et de rapport $\gamma=R_I/R_S$:

$$P(X) = \left[\frac{3}{X^3(1-\gamma^3)} \{ \sin(X) - \sin(\gamma X) - X \cos(X) + \gamma X \cos(\gamma X) \} \right]^2 \quad \text{avec} \quad X = qR_S \quad (\text{II-16})$$

- pour un bâtonnet rigide de longueur L , $R_G^2 = \frac{L^2}{12}$ et

$$P(X) = \frac{2}{X} \int_0^X \frac{\sin(Z)}{Z} dZ - \left[\frac{2}{X} \sin \frac{X}{2} \right]^2 \quad \text{avec} \quad X = qL \quad (\text{II-17})$$

Les facteurs de forme de ces différents objets sont illustrés sur la figure suivante [119] :

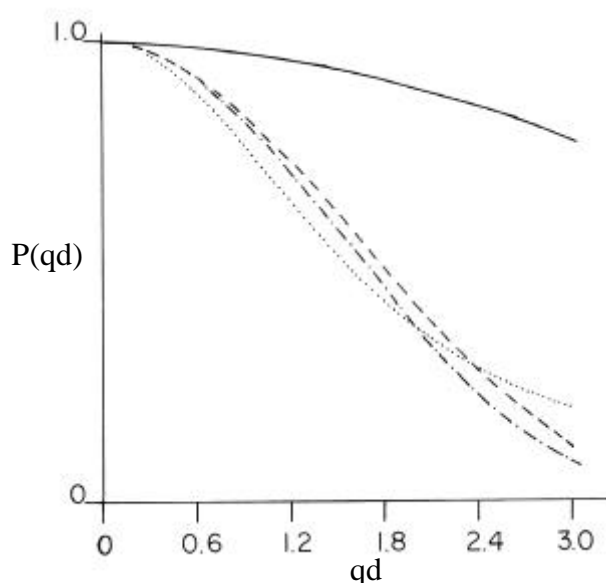


Figure II-11 :Exemples de facteurs de forme $P(qd)$ typiques en fonction du vecteur d'onde de transfert et de la dimension caractéristique d de l'objet. La ligne représente le facteur de forme d'un bâtonnet rigide, les pointillés représentent le facteur de forme d'une pelote gaussienne, les tirets représentent le facteur de forme d'une sphère solide et le facteur de forme d'une sphère creuse est représenté par les point-tirets pour une valeur de $\gamma=1/10$.

II.3. La diffusion statique ou élastique de la lumière

La diffusion de la lumière est une technique très utilisée pour étudier la dynamique et la structure des solutions macromoléculaires et colloïdales. C'est une technique complémentaire de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles.

Deux types d'expériences seront abordés :

- la diffusion quasi-élastique ou dynamique de la lumière qui permet d'étudier les propriétés dynamiques et viscoélastiques des solutions et des gels. A partir de la mesure des temps de relaxation coopératifs on peut déterminer, par exemple, les coefficients de diffusion du système.
- la diffusion élastique ou statique de la lumière qui, par mesure de l'intensité diffusée permet d'accéder aux facteurs de structure et de forme de la solution et donc à la masse, la forme, la taille des particules et aux coefficients du viriel qui renseignent sur les interactions inter-moléculaires. On remonte ainsi aux propriétés d'équilibre et de structure de la solution.

II.3.1. Intensité diffusée

Le champ électrique diffusé par un ensemble de N diffuseurs s'écrit :

$$\vec{E}_d(q,t) = \sum_{i=1}^N a_i \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)) \exp(-i\omega t) \quad (\text{II-18})$$

avec N le nombre de diffuseurs, a_i l'amplitude du champ électrique diffusé par le $i^{\text{ème}}$ diffuseur et $\vec{r}_i(t)$ sa position à l'instant t. En diffusion de la lumière, a_i est fonction de la polarisabilité de la molécule.

Pour les solutions, les molécules étant soumises au mouvement brownien, l'intensité diffusée fluctue au cours du temps. L'intensité diffusée pendant la durée de l'expérience T est moyennée dans le temps et est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} I(q) &= \langle I(q,t) \rangle_T = \langle |E_d(q,t)|^2 \rangle_T = \langle E_d^*(q,t) E_d(q,t) \rangle_T \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N a_i \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t)) \sum_{j=1}^N a_j \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}_j(t)) \right\rangle_T \end{aligned} \quad (\text{II-19})$$

Pour un système ergodique, les diffuseurs explorent la totalité des configurations dans l'espace de phase pendant la durée de l'expérience T. Il est alors possible de remplacer la moyenne d'ensemble par une moyenne temporelle. Le détecteur mesure une moyenne temporelle sur la durée de l'expérience T, d'où :

$$\langle \rangle_{\text{espace}} = \langle \rangle_{\text{temporelle}} = \text{moyenne}$$

On a ainsi :

$$I(q) = \sum_{i,j=1}^N a_i^2 + \left\langle \sum_{i \neq j}^N a_i a_j \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}_{ij}(t)) \right\rangle \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{ij}(t) = \vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t) \quad (\text{II-20})$$

II.3.2. Facteur de Rayleigh

Lors d'une expérience de diffusion statique (ou élastique) de la lumière, on mesure l'intensité diffusée de la lumière. Elle permet de remonter aux propriétés d'équilibre et de structure de la solution telles que la masse des particules, leur forme, leur taille, les interactions entre les molécules... Pour cela, l'intensité diffusée de la lumière est généralement exprimée en terme de facteur de Rayleigh R (cm^{-1}), c'est-à-dire en unité absolue :

$$R(q) = \frac{4\mathbf{p}^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \mathbf{I}^4} c M_w P(q) S(q) = K c M_w P(q) S(q) \quad (\text{II-21})$$

où M_w représente la masse molaire moyenne en poids des molécules, N_A le nombre d'Avogadro, c la concentration massique en particules en g/cm^3 , n l'indice de réfraction du milieu, dn/dc l'accroissement de l'indice de réfraction avec la concentration en particules et K la constante de diffusion. Expérimentalement, on obtient la mesure du facteur de Rayleigh de

façon indirecte, en comparant l'intensité diffusée par l'échantillon, I , à celle diffusée par un liquide de référence (le toluène dans notre cas), I_{ref} , mesurée dans les mêmes conditions expérimentales, pour lequel le facteur de Rayleigh est connu ($40 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 488 \text{ nm}$ pour le toluène). $R(q)$ est ainsi obtenu de la manière suivante :

$$R(q) = \frac{I - I_{\text{solvant}}}{I_{\text{ref}}} \left(\frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{ref}}} \right)^2 R_{\text{ref}}(q) \quad (\text{II-22})$$

Notre liquide de référence étant le toluène, à la longueur d'onde utilisée dans nos expériences le rapport $I_{\text{eau}}/I_{\text{toluène}}$ est égal à 0,115. On peut donc évaluer l'intensité diffusée normée par les particules ainsi que le facteur de Rayleigh si le solvant est de l'eau. Dans le tableau II-3, nous avons récapitulé les valeurs de la constante de diffusion et de l'accroissement de l'indice de réfraction avec la concentration en particules pour les différents systèmes étudiés dans cette thèse.

Polymère	Solvant	$K \text{ (cm}^2 \cdot \text{mol/g}^2)$	$dn/dc \text{ (cm}^3/\text{g)}$
Chitosane	$\text{CH}_3\text{COOH } 0,3 \text{ M} / \text{CH}_3\text{COONa } 0,05 \text{ M}$	$7,9 \times 10^{-7}$	0,195
Chitosane alkylé	$\text{CH}_3\text{COOH } 0,3 \text{ M} / \text{CH}_3\text{COONa } 0,05 \text{ M}$	$\sim 7,9 \times 10^{-7}$	$\sim 0,195$
Xanthane	NaCl 0,1 M	$4,24 \times 10^{-7}$	0,143
Hyaluronane	NaCl 0,1 M	$4,07 \times 10^{-7}$	0,14

Tableau II-3 : Valeurs de la constante de diffusion, K , et de l'accroissement de l'indice de réfraction avec la concentration en particules, dn/dc , pour les différents systèmes étudiés dans cette thèse.

II.3.3. Paramètres moléculaires et thermodynamiques obtenus par diffusion élastique de la lumière

La grandeur caractéristique première des particules est leur masse. Pour l'obtenir, il est nécessaire d'extrapoler les résultats expérimentaux à concentration nulle ($S(q)=1$) et à angle nul ($P(q)=1$). Dans le régime de Guinier défini pour $qR_G \ll 1$, le facteur de forme $P(q)$ se met sous la forme suivante :

$$P(q)_{q \rightarrow 0} \approx 1 - \frac{q^2}{3} \langle R_G^2 \rangle \quad (\text{II-23})$$

où R_G est le rayon de giration des particules défini de la manière suivante :

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_k^n r_k^2 \quad (\text{II-24})$$

avec n le nombre de diffuseurs élémentaires k appartenant à la molécule (k monomères composant une macromolécule par exemple).

Pour obtenir la masse molaire moyenne en masse M_w des particules, on mesure l'intensité diffusée à différents angles pour chaque concentration et on extrapole à la fois à concentration nulle et à angle nul. On utilise habituellement le diagramme de Zimm (Figure II-12) qui permet de représenter sur le même graphe le produit $Kc/R(q)$ en fonction de q^2 pour chaque concentration. Cette méthode, valable en régime dilué et dans le cas où les macromolécules sont caractérisées par une taille inférieure à 200 nm, permet d'obtenir simultanément la masse, le rayon de giration R_G , et le second coefficient du viriel A_2 .

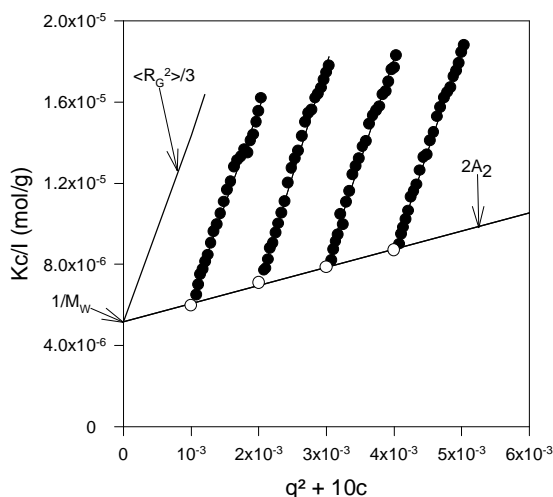


Figure II-12: Diagramme de Zimm du chitosane non modifié en régime dilué à 25°C. Le solvant est une solution d'acide acétique ($[CH_3COOH]=0,3$ M) en présence de 0,05 M de CH_3COONa . Les points (O) représentent l'extrapolation des données à $q^2=0$. Les pentes des droites représentant l'extrapolation des données à angle nul et à concentration nulle donnent respectivement R_G et A_2 .

La courbe obtenue par extrapolation à angle nul ($q^2 \rightarrow 0$) représente $\approx 1/M_w S(0)$ en fonction de c . L'ordonnée à l'origine de cette courbe donne $1/M_w$ et donc M_w . Les valeurs de $Kc/R(q)$ divisées par l'ordonnée à l'origine donnent $S(0)^{-1}$, c'est-à-dire $(\partial c / \partial \Pi)^{-1} / kT$, l'inverse de la compressibilité osmotique χ (Π étant la pression osmotique). Pour des solutions où c tend vers zéro, on peut faire un développement de viriel de $S(0)^{-1}$:

$$S(0)_{c \rightarrow 0}^{-1} \approx 1 + 2A_2c + \dots \quad (\text{II-25})$$

où A_2 est le second coefficient du viriel qui traduit les interactions entre les macromolécules (Figure II-12). Ce coefficient est positif pour des interactions répulsives entre molécules et négatif pour des interactions attractives. En solvant thêta, A_2 est nul et on a une chaîne idéale sans interaction c'est-à-dire gaussienne.

Pour chaque concentration c tendant vers zéro ($S(q)=1$), la courbe $Kc/R(q)$ en fonction de q^2 représente $1/M_w P(q)$. L'ordonnée à l'origine ($q=0$) vaut $1/M_w P(0)$, tandis que la pente vaut $\langle R_G^2 \rangle / 3$ (Figure II-12). En effet, pour c tendant vers zéro (régime dilué) et pour q^{-1} très grand par rapport à la taille des particules ($q \rightarrow 0$) nous avons :

$$\frac{c}{I(q)} = \frac{c}{I(0)} \left[1 + \frac{q^2 R_G^2}{3} \right] \quad \text{avec} \quad qR_G \ll 1 \quad (\text{II-26})$$

II.4. La diffusion quasi-élastique ou dynamique de la lumière

La diffusion dynamique ou quasi-élastique de la lumière permet d'étudier le mouvement des particules en solution ainsi que la dynamique du système. En solution, dû au mouvement brownien, les diffuseurs sont en mouvement et leur position dépend du temps. De ce fait, on a un déplacement en fréquence $\Delta\omega$ par rapport à la pulsation initiale ω_i de la lumière incidente. Le rapport $\Delta\omega/\omega_i$ est très faible, de l'ordre de 10^{-12} . On parlera donc de diffusion quasi-élastique de la lumière.

II.4.1. Le mouvement brownien et les fonctions d'autocorrélation temporelles

Si l'on enregistre en fonction du temps l'intensité diffusée par un système physique constitué de particules browniennes dans un milieu continu (solvant), l'intensité mesurée $I(t)$ représente la somme des intensités diffusées par le solvant et les particules browniennes (macromolécules par exemple).

$$I(t)_{\text{solution}} = I(t)_{\text{polymère}} + I(t)_{\text{solvant}} \quad (\text{II-27})$$

Les fluctuations de $I(t)$ autour de sa valeur moyenne $\langle I \rangle$ sont dues à la marche au hasard des particules browniennes dans le volume diffusant défini par la géométrie expérimentale. Une illustration de la variation de $I(t)$ est donnée sur la figure II-13.

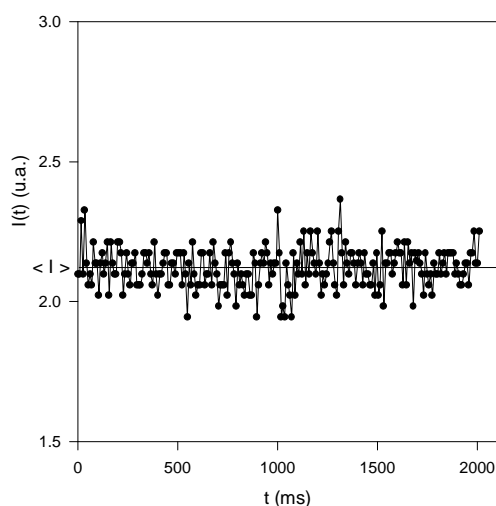


Figure II-13 : Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps autour de sa valeur moyenne $\langle I \rangle$.

Une méthode classique pour extraire des informations d'une grandeur fluctuante $f(t)$ consiste à calculer sa fonction d'autocorrélation temporelle $G(t) = \langle f(0)f(t) \rangle$ qui exprime le degré de corrélation entre deux temps voisins séparés de t ou le degré de mémoire d'un événement survenu t plus tôt. $G(t)$ est en général une fonction qui décroît lorsque t augmente. Après un temps suffisamment long, la corrélation avec l'instant zéro est devenue inexistante,

ce phénomène est la conséquence du mouvement brownien et $G(\infty) = \langle f \rangle^2$. Si le temps est très court, la fonction f à l'instant t est similaire à celle de l'instant zéro et $G(0) = \langle f^2 \rangle$.

II.4.2. Fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique diffusé

La première de ces fonctions est la fonction d'autocorrélation de l'amplitude de l'onde diffusée ou du champ électrique diffusé, $G_1(t) = \langle E(0)E(t) \rangle$. A $t = 0$, $G_1(0)$ n'est autre que l'intensité de la lumière diffusée (à un facteur de normalisation près). $G_1(t)$ est proportionnelle au facteur de structure dynamique $S(q, t)$ défini par :

$$S(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \exp \left[i q \cdot (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)) \right] \right\rangle \quad (\text{II-28})$$

Nous avons donc $S(q,0)=S(q)$ et $S(q,\infty)=0$. $S(q, t)$ est la transformée de Fourier spatiale de la fonction $g(r, t)$, probabilité de trouver une particule en r à l'instant t sachant qu'une particule (éventuellement la même) se trouvait à l'origine à l'instant initial.

Cependant, dans une expérience de diffusion de la lumière on ne détecte pas directement le champ électrique diffusé, mais l'intensité de la lumière diffusée par la solution. On mesure donc ainsi la fonction d'autocorrélation temporelle normée de l'intensité diffusée, notée :

$$g^{(2)}(q, t) = \frac{\langle I(q,0)I(q,t) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} \quad (\text{II-29})$$

Le symbole $\langle \rangle$ représente une moyenne temporelle. Pour un système ergodique, les diffuseurs explorent la totalité des configurations dans l'espace de phase pendant la durée de l'expérience. Il est alors possible de remplacer la moyenne d'ensemble par une moyenne temporelle. Pour la variable I , nous avons $\langle I^2 \rangle = 2\langle I \rangle^2$.

Si le champ électrique obéit à une distribution gaussienne, on peut relier par la relation de Siegert les fonctions d'autocorrélations temporelles normées du champ électrique diffusé, $g^{(1)}(q, t)$, et de l'intensité diffusée, $g^{(2)}(q, t)$:

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + |g^{(1)}(q, t)|^2 \quad (\text{II-30})$$

Expérimentalement, on mesure une fonction d'autocorrélation qui tient compte du facteur de cohérence entre les ondes diffusées détectées et du rapport signal sur bruit:

$$g^{(2)}(q, t) = A + \beta |g^{(1)}(q, t)|^2 \quad (\text{II-31})$$

où β représente le facteur de cohérence et A l'asymptote. Ces deux facteurs dépendent de la géométrie de l'expérience.

$$g^{(1)}(q,t) = \frac{\langle E_d^*(q,0)E_d(q,t) \rangle}{\langle |E_d(q,0)|^2 \rangle} \quad (\text{II-32})$$

La fonction d'autocorrélation temporelle normée du champ électrique diffusé est également la fonction d'autocorrélation temporelle normée des fluctuations de concentrations, le facteur de structure dynamique $S(q, t)$ étant lié aux fluctuations de concentrations.

$$g^{(1)}(q,t) = \frac{\langle dc(q,0)dc(q,t) \rangle}{\langle dc^2(q,0) \rangle} \quad (\text{II-33})$$

II.5. Appareillage

Les principales composantes du montage de diffusion de la lumière sont illustrées sur la figure II-14. La source cohérente de lumière est un laser à argon ionisé, type Spectra Physics série 2020, de puissance 5 Watts toutes raies confondues. Les mesures sont réalisées à la longueur d'onde incidente $\lambda_i = 488$ nm (bleu).

L'axe de la cuve au centre de laquelle se trouve le porte échantillon est également l'axe de rotation de l'unité de détection caractérisant ainsi l'angle de diffusion θ . Le centre de diffusion est défini par l'intersection de cet axe et du faisceau incident qui est fixe et parallèle au plan de rotation de l'unité de détection. A l'aide d'une lentille biconvexe L1 (distance focale de 700nm), le faisceau est focalisé au centre de diffusion.

L'unité de détection est constituée de deux parties : une partie optique et une partie électronique. La partie optique est composée d'un trou de diamètre D1 variable et d'une seconde lentille biconvexe L2 (focale de 64nm) qui est précédée par une fente D2 de diamètre fixe de 200 μ m. La disposition est telle que l'on obtient l'image sur D2 de L2 du volume diffusant dans un rapport 1 (configuration 2f-2f). Tous ces éléments sont alignés sur un même axe parallèle au plan de détection. La deuxième partie de détection qui est électronique comporte un photomultiplicateur (PM) de type Thorm Emi. Le PM est solidaire d'un bras en rotation autour de la cellule de mesure grâce à un goniomètre de type ALV. On peut ainsi faire varier l'angle de diffusion de 15° à 150°. Le PM est composé d'une partie de détection photoélectrique qui convertit des ondes diffusées en impulsions de courant, puis d'un discriminateur sélectionnant les amplitudes supérieures à une amplitude seuil.

Un corrélateur digital de type ALV 5000 (LANGEN-FRG) analyse le signal provenant du PM. Le corrélateur construit ainsi la fonction d'autocorrélation de l'intensité sur 256 canaux.

La présence des poussières qui se comportent comme des grosses particules, provoque une augmentation importante de l'intensité diffusée, surtout aux petits angles. Pour remédier à ce problème, les échantillons sont préalablement filtrés sur des membranes de type SARTORIUS (0,1 ou 0,2 μ m) directement dans les cellules de mesure.

Le porte échantillon (cuve) contient du toluène, son indice de réfraction est égal à 1,49 c'est-à-dire le même que celui du verre. Le toluène sert à l'adaptation de l'indice de réfraction et minimise ainsi les réfractions parasites à l'interface verre-liquide. Le toluène sert également de bain thermostaté. La régulation de la température se fait à l'aide d'un thermostat Ministat Bioblock Scientific modèle cryothermostat huber.

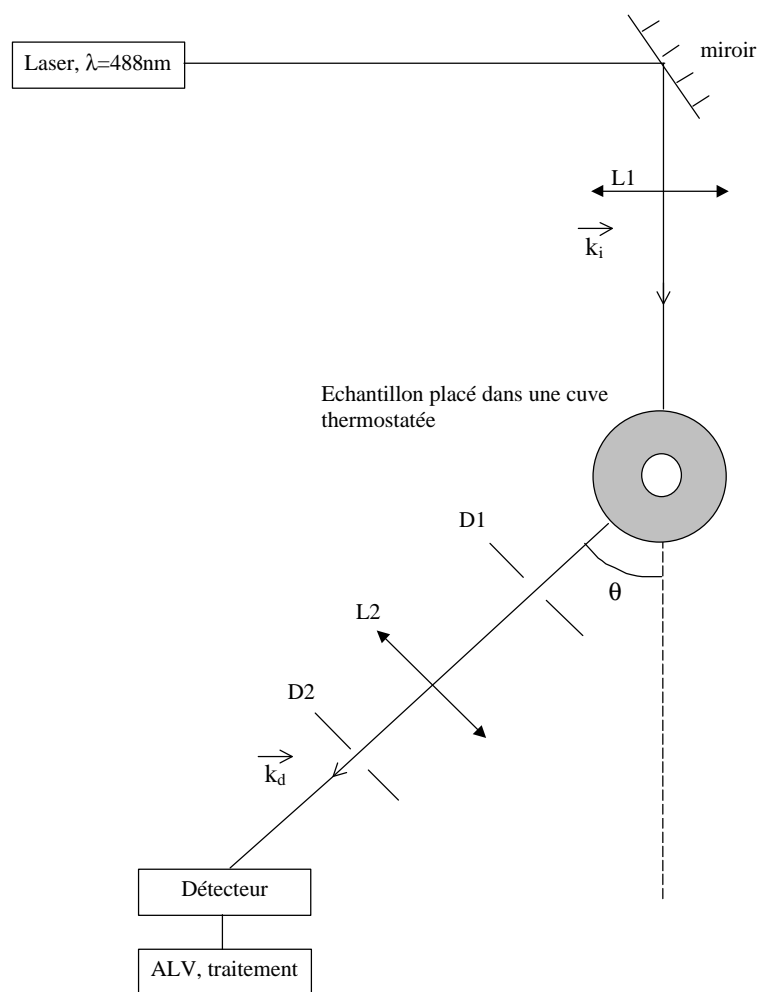


Figure II-14 : Dispositif expérimental de l'expérience de diffusion de la lumière.

II.6. Diffusion des neutrons aux petits angles

Les expériences de diffusion des neutrons ont été réalisées à l'aide du spectromètre PACE au sein du Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay. Selon les séries

d'expériences, la longueur d'onde incidente est égale à 13, 10 ou 5Å. Pour une longueur d'onde donnée, le domaine de vecteurs d'onde est choisi en changeant la distance échantillon-détecteur.

Lors d'une expérience de diffusion des neutrons ce sont les noyaux des atomes qui diffusent, et en conséquence l'intensité diffusée mesurée doit être traitée en tenant compte du bruit de fond des échantillons et de leur transmission et en utilisant l'eau comme référence. On exprime l'intensité diffusée en unité absolue de diffusion (cm^{-1}) de la façon suivante :

$$I(q) = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{I(q)}{Te} - \frac{I_{cv}(q)}{T_{cv}e_{cv}} \right)}{\frac{1}{V} \left(\frac{I_{eau}(q)}{T_{eau}e_{eau}} - \frac{I_{cv}(q)}{T_{cv}e_{cv}} \right)} \left(\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} \right)_{eau} \quad (\text{II-34})$$

où $(d\sigma/d\Omega)_{eau}$ est la section efficace à la longueur d'onde considérée, d'un échantillon d'eau légère d'épaisseur égale à 1mm. I , I_{eau} et I_{cv} sont les intensités non corrigées diffusées par la solution, l'eau et la cellule vide. T , T_{eau} , T_{cv} et e , e_{eau} , e_{cv} sont respectivement les transmissions et les épaisseurs correspondantes. V désigne le volume diffusant des échantillons.

L'intensité obtenue à la suite de ce traitement est constituée de la somme de deux termes : l'intensité absolue cohérente qui est reliée aux interférences entre toutes les paires de centres diffusants contenues dans le système et l'intensité absolue incohérente qui ne dépend que de la diffusion de chaque élément diffuseur isolé (indépendante de q). L'information structurale est entièrement contenue dans le premier terme. On cherche par conséquent à soustraire le second terme qui est indépendant de q à l'aide de " témoins " dont la diffusion cohérente est nulle et dont la diffusion incohérente permet de reconstituer celle de l'échantillon étudié.

Pour des solutions où le solvant est de l'eau deutérée et les chaînes moléculaires sont constituées d'atomes d'hydrogène, on reconstitue l'intensité incohérente absolue B (en cm^{-1}) des échantillons en utilisant la méthode suivante :

$$B = \Phi_H I_{H_2O} + (1 - \Phi_H) I_{D_2O} \quad (\text{II-35})$$

où Φ_H désigne la fraction volumique d'eau légère et $(1 - \Phi_H)$ celle d'eau lourde. I_{D_2O} est le témoin du solvant pur, si le solvant est de l'eau lourde.

Pour des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles ($\theta < 5^\circ$), q varie typiquement entre 10^{-3} et 10^{-1}Å^{-1} .

Pour des solutions de polymère, l'intensité diffusée est reliée au facteur de diffusion intrachaîne, $S_1(q)$, et au facteur de diffusion interchaîne $S_2(q)$ par la relation suivante :

$$I(q)(cm^{-1}) = \frac{1}{V} \frac{dS}{d\Omega} = (\Delta\rho)^2 (S_1(q) + S_2(q)) = (\Delta\rho)^2 (\Phi_{vol} V_{chaîn} P(q) + S_2(q)) \quad (II-36)$$

avec $P(q)$ le facteur de forme, $(\Delta\rho)^2$ le facteur de contraste par unité de volume entre le polymère et le solvant, Φ_{vol} la fraction volumique de monomères et $V_{chaîn}$ le volume occupé par les N monomères d'une chaîne (" volume sec "). Le contraste $(\Delta\rho)^2$ est déterminé à partir de la composition chimique du système : $(\Delta\rho)^2 = (\rho_{monomère} - \rho_{D2O})^2$, avec $\rho = (\sum n_i b_i) / (\sum m_i v / N_A)$. b_i représente la longueur de diffusion neutronique de l'espèce i , m_i la masse de l'espèce i et v le volume spécifique du monomère ou de l'eau deutérée.

III. ANALYSE DES FONCTIONS D'AUTOCORRELATION

III.1. Méthode d'analyse " Contin "

Une méthode classique et récente pour déterminer les différents temps de relaxation est la méthode " Contin " développée par Provencher [120, 121], basée sur la transformée de Laplace de $g^{(1)}(q,t)$. Si le profil du spectre de diffusion de la lumière est décrit par une multi-Lorentzienne, alors $g^{(1)}(q,t)$ peut se mettre sous la forme :

$$g^{(1)}(q,t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp[-\Gamma t] d\Gamma \quad (II-37)$$

$G(\Gamma)$ représente la distribution des constantes de décroissance normalisées et $\Gamma = 1/\tau$ l'amplitude de décroissance.

Cependant, comme de nombreuses méthodes, la méthode " Contin " a ses limites, et il faut prendre des précautions lorsqu'on l'utilise. On rencontre ainsi plusieurs situations :

- i) Solution idéale polydispersée (plusieurs populations monodisperses)

Cette méthode est très bien appropriée dans le cas où l'on a plusieurs types de particules de tailles très différentes. La fonction $g^{(1)}(q,t)$ sera donc une somme discrète ou continue d'exponentielles. Le traitement est relativement aisé pour des mélanges de particules bien distinctes (pics bien définis dans la distribution). Dans le cas contraire cette méthode peut donner lieu à des difficultés (recouvrement de pics, épaulements...).

- ii) Exponentielles étirées

De même, dans le cas où l'une des exponentielles est une exponentielle étirée, le pic de distribution obtenu par cette méthode ne sera pas symétrique (voir III.3). Il faudra donc analyser la fonction avec une autre méthode.

iii) Solution composée d'une population polydisperse

La dernière limite est le cas où la solution contient une seule population très polydisperse. Dans ce cas, le pic de distribution obtenu sera très large et l'interprétation sera plus complexe, voire très difficile.

III.2. Méthode d'analyse des cumulants

Une autre méthode, couramment utilisée lorsqu'un seul temps de relaxation caractéristique est présent, consiste à traiter l'écart à une mono-exponentielle en termes de cumulants [122]. On développe le logarithme de la fonction d'autocorrélation en puissance de t et en s'arrêtant généralement au terme quadratique.

$$\ln g^{(1)}(t)_{t \rightarrow 0} \approx k_0 - k_1 t + k_2 \frac{t^2}{2} + \dots \quad (\text{II-38})$$

Les coefficients k_n sont appelés cumulants. Pour une solution idéale monodispersée, le développement s'arrête au terme linéaire et $k_1 = \Gamma$. Pour une solution polydisperse, le premier cumulant $k_1 = \langle \Gamma \rangle$ donne la valeur moyenne tandis que le deuxième cumulant $k_2 = \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2$ donne l'écart type de la distribution $G(\Gamma)$. Le degré de polydispersité est donné par le rapport k_2/k_1^2 .

III.3. Analyse des temps caractéristiques des modes de relaxation et des amplitudes correspondantes

Lors de nos expériences, nous avons étudié différents systèmes physiques. Plusieurs types d'analyse ont été nécessaires pour extraire les temps de relaxation caractéristiques du système et les amplitudes correspondantes. Les différents cas que nous avons rencontrés et les méthodes d'analyse que nous avons utilisées sont décrits dans les paragraphes qui suivent.

III.3.1. Simple mono-exponentielle : solution idéale monodispersée

Une illustration typique d'une fonction d'autocorrélation temporelle des fluctuations de concentration $g^{(1)}(q,t)$ caractérisée par une simple exponentielle est représentée en échelle logarithmique sur la figure II-15. Cette fonction a été obtenue à partir d'une solution diluée de hyaluronane de masse molaire égale à 900 K. Nous observons clairement pour cette concentration diluée une relaxation unique. La fenêtre montre la fonction de distribution temporelle $A(t)$ des relaxations obtenue à partir de la méthode d'analyse "Contin". Cette

méthode montre que le pic correspondant à la relaxation est symétrique et qu'il caractérise donc un simple processus de relaxation exponentiel. L'ajustement de la fonction d'autocorrélation avec l'expression d'une simple exponentielle est également représentée sur la figure (ligne continue) et l'illustration des résidus dans la fenêtre permet de juger de la qualité de cet ajustement. Dans ce cas, nous avons également utilisé la méthode classique des cumulants, et des résultats similaires ont été obtenus. La méthode des cumulants a donc été utilisée par commodité dans notre travail pour analyser les solutions diluées de hyaluronane caractérisées par un facteur de structure dynamique monoexponentiel.

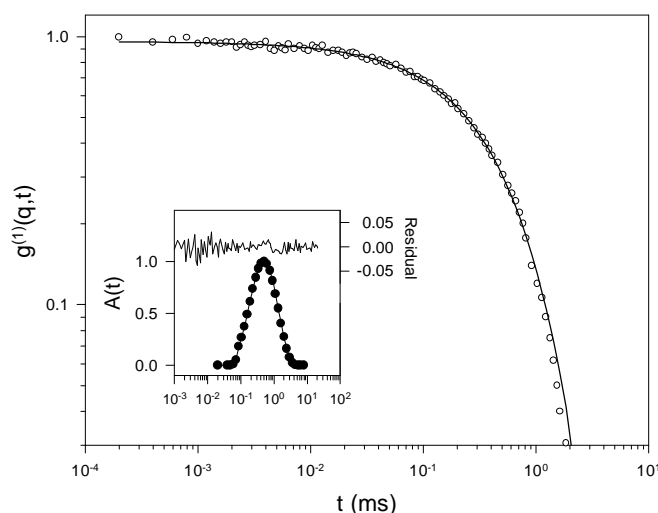


Figure II-15 : Représentation en coordonnées logarithmiques de $g^{(1)}(q,t)$ pour une solution diluée de hyaluronane de masse molaire 900K à la concentration de $3 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ et à $\theta=90^\circ$. La ligne continue noire représente l'ajustement de $g^{(1)}(q,t)$ obtenu en utilisant l'équation II-39. Dans la fenêtre sont représentés les résidus de cet ajustement ainsi que le pic (symétrique) obtenu par la méthode " Contin ".

De plus, l'analyse de $g^{(1)}(q,t)$ nous a permis de conclure que ce mode unique exponentiel est un mode coopératif avec un temps caractéristique τ proportionnel à q^{-2} . Dans ce cas, le facteur de structure dynamique est défini de la manière suivante :

$$g^{(1)}(q,t) = A \exp(-Dq^2 t) \quad (\text{II-39})$$

Il est ainsi possible de déterminer le coefficient de diffusion apparent égal à $D=1/\tau q^2$ (loi de Fick) lorsque $q^2=0$ à une concentration donnée en polymère. L'équation d'Einstein relie le coefficient D au facteur de frottement hydrodynamique ζ_0 de la particule : $D=kT/\zeta_0$ (k étant la constante de Boltzmann et T la température absolue). Pour une sphère, Stokes a montré que $\zeta_0=6\pi\eta_s R_H$ où η_s représente la viscosité du solvant et R_H le rayon hydrodynamique de la particule. On obtient ainsi la formule de Stokes-Einstein.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_s R_H} \quad (\text{II-40})$$

Le coefficient de diffusion apparent, D , que l'on mesure à concentration fixe s'exprime à l'aide des coefficients d'interaction et du coefficient de diffusion réel obtenu à concentration nulle, D_0 :

$$D(\Phi) = D_0 (1 + k_D \Phi + \alpha \Phi^2) \quad (\text{II-41})$$

L'expression ci dessus représente le développement de viriel de D en fonction de la fraction volumique Φ . k_D est le deuxième coefficient du viriel dynamique (il est relié au deuxième coefficient du viriel statique par l'intermédiaire d'un terme hydrodynamique) et α le troisième coefficient du viriel. Pour une suspension de sphères dures dans laquelle les interactions sont seulement dues aux effets de volume exclu, $k_D = 1,56$; les interactions sont légèrement répulsives.

Le coefficient de diffusion réel D_0 est donc obtenu par extrapolation à angle nul et à concentration nulle. C'est à partir de ce dernier que l'on peut calculer le rayon hydrodynamique réel des chaînes en régime dilué.

III.3.2. Facteur de structure dynamique bimodal

Dans certains cas, le facteur de structure dynamique $g^{(1)}(q,t)$ est bimodal, c'est-à-dire qu'il est caractérisé par la somme de deux relaxations séparées distinctement dans le temps et qu'il peut être exprimé de la manière suivante :

$$g^{(1)}(q,t) = A_{fast}(q) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{fast}}\right) + A_{slow}(q) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{slow}}\right) \quad (\text{II-42})$$

avec $A_{fast}(q) + A_{slow}(q) = 1$. $\tau_{fast}(q)$ et $\tau_{slow}(q)$ représentent respectivement les temps caractéristiques associés à la relaxation rapide et lente. A_{fast} et A_{slow} sont les amplitudes correspondantes.

La figure II-16 représente un facteur de structure dynamique typique obtenu pour une solution semi-diluée de hyaluronane de faible masse (900K). Sur cette figure, on peut observer que l'ajustement de $g^{(1)}(q,t)$ obtenu avec l'équation (II-42) est très satisfaisant (ligne noire continue). La qualité de cet ajustement est également traduit par la faible variation des résidus représentée dans la fenêtre de la figure II-16. De plus, les deux relaxations étant très bien séparées dans le temps (au moins une décade), la méthode " Contin " est également très satisfaisante car elle permet d'obtenir deux pics de relaxation très fins et très bien séparés. De plus, ces deux relaxations étant exponentielles, les deux pics obtenus sont symétriques. Les résultats obtenus avec la méthode " Contin " sont également illustrés sur la figure II-16. Par commodité, la méthode " Contin " sera ainsi utilisée pour les solutions semi-diluées de

hyaluronane de faibles masses. De plus, les relaxations lente et rapide sont d'origine diffusive avec des temps de relaxation proportionnels à q^{-2} .

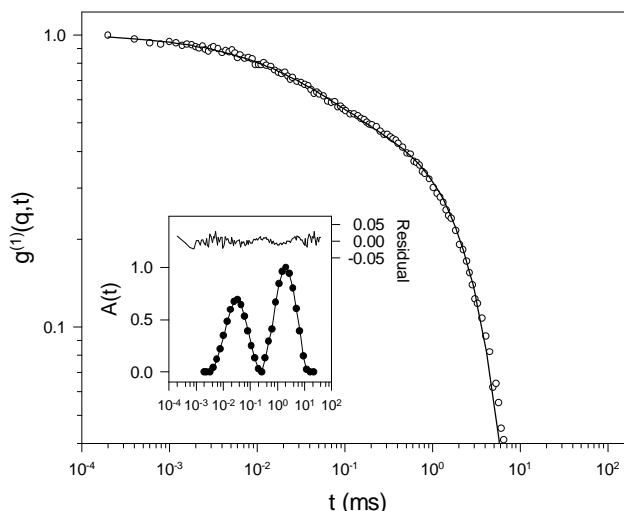


Figure II-16 : Représentation du facteur de structure dynamique $g^{(1)}(q,t)$ en échelle logarithmique obtenu sur une solution semi-diluée de hyaluronane de masse 900K à une concentration de 5×10^{-3} g/cm³ et pour un angle de diffusion $\theta=130^\circ$. La ligne continue noire représente l'ajustement de $g^{(1)}(q,t)$ obtenu en utilisant l'équation II-42. Les résidus de cet ajustement ainsi que les pics obtenus à partir de la méthode " Contin " sont présentés dans la fenêtre.

III.3.3. Relaxations de type exponentielles étirées

Dans certains cas (solutions semi-diluées de masses élevées), les pics de certaines relaxations, obtenus par la méthode " Contin ", sont asymétriques. La figure II-17 représente le facteur de structure dynamique $g^{(1)}(q,t)$ obtenu pour une solution de xanthane. Cette figure montre clairement que le facteur de structure dynamique est bimodal. La fenêtre présente la fonction de distribution temporelle des relaxations, $A(t)$, obtenue par la méthode " Contin ". Nous observons clairement que le pic correspondant à la relaxation rapide est symétrique tandis que le pic correspondant à la relaxation lente est asymétrique. Une asymétrie est généralement observée pour des relaxations décrites par une exponentielle étirée. Dans ce cas, le facteur de structure dynamique est ajusté en utilisant l'équation générale suivante :

$$g^{(1)}(q,t) = A_{fast}(q) \exp\left(\frac{-t}{t_{fast}}\right) + A_{slow}(q) \exp\left(-\left(\frac{t}{t_{slow}}\right)^\gamma\right) \quad (\text{II-43})$$

L'ajustement de la fonction d'autocorrélation en utilisant l'équation II-43 est représenté sur la figure (ligne noire continue). Le meilleur ajustement est obtenu pour une valeur du coefficient d'étirement γ de l'ordre de $2/3$. La qualité de cet ajustement est illustrée dans la fenêtre. La valeur de $\gamma=2/3$ caractérise le comportement du mode lent et donc d'une relaxation de type exponentielle étirée. Dans ce cas la méthode " Contin " ne peut être utilisée de manière

satisfaisante. En effet, les résultats obtenus avec la méthode " Contin " montrent un pic associé au mode lent étiré très asymétrique et donc difficile à analyser.

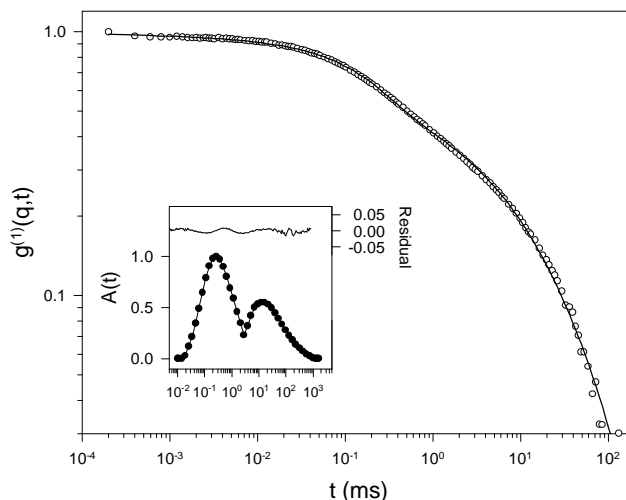


Figure II-17 : Représentation en coordonnées logarithmiques de $g^{(1)}(q, t)$ pour une solution semi-diluée de xanthane à une concentration égale à $2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ et à $\theta=130^\circ$. La ligne continue noire représente l'ajustement de $g^{(1)}(q,t)$ obtenu en utilisant l'équation II-43. Les résidus de cet ajustement ainsi que les pics obtenus avec la méthode " Contin " sont également présentés.

Nous montrerons dans le chapitre III que le temps associé à la relaxation lente, τ_{slow} , ainsi que l'amplitude correspondante, A_{slow} , dépendent de la norme du vecteur d'onde de transfert, q . Nous montrerons qu'une dépendance en q^{-3} de τ_{slow} accompagnée d'un coefficient d'étirement $\gamma = 2/3$ est caractéristique de la présence de modes intradynamiques. Nous montrerons notamment, qu'à partir de ces données, il est possible de remonter à la valeur de la viscosité macroscopique de la solution (voir chapitre III).

III.3.4. Modes lents q -indépendants

Dans certains cas, le mode associé au processus lent est indépendant de q (temps caractéristique et amplitude correspondante). Sur la figure II-18, représentant des fonctions d'autocorrélation $g^{(1)}(q,t)$ obtenues sur une solution semi-diluée de bromure d'hexacetyltriméthylammonium (CTAB) (micelles allongées : autoassemblage cylindrique de tensioactifs) à différents angles de diffusion, nous observons que les courbes relatives au processus de relaxation rapide sont décalées les unes par rapport aux autres, alors que celles relatives au processus de relaxation lent se superposent. L'observation de ces courbes permet de conclure que le mode de relaxation rapide est un mode diffusif avec un temps caractéristique τ_{fast} proportionnel à q^{-2} et que le mode de relaxation lent est un mode viscoélastique pour lequel le temps de relaxation τ_{slow} est indépendant de q [123].

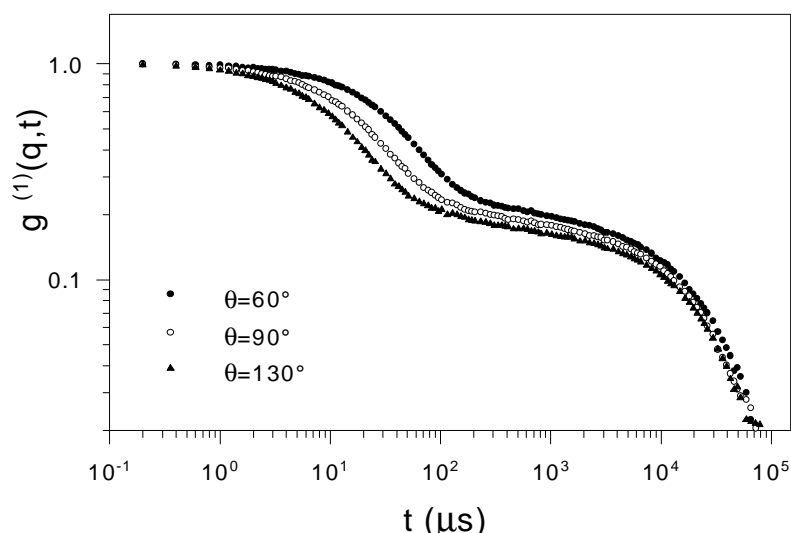


Figure II-18 : Représentation logarithmique de la fonction $g^{(1)}(q,t)$ obtenue sur une solution semi-diluée de bromure d'hexacyltriméthylammonium (CTAB) à $0,1 \text{ g/cm}^3$ en présence de $0,5 \text{ M}$ de KBr à $T = 33,2^\circ\text{C}$ (Micelles géantes enchevêtrées).

A partir du mode lent viscoélastique, on peut remonter à des informations sur la dynamique des solutions semi-diluées. Plusieurs études théoriques [7, 124, 125] utilisant les travaux initiaux de de Gennes et Brochard, et quelques études expérimentales [123, 126-128] ont mis en évidence la relation entre le processus de reptation et les modes lents indépendants de q dans les solutions semi-diluées de systèmes polymères.

Dans le cas des micelles géantes (micelles cylindriques allongées), le temps associé au mode lent, indépendant de q , est relié au processus de reptation tronqué par les phénomènes de coupure-recombinaison. L'amplitude associée au mode lent, quant à elle, est proportionnelle au rapport des modules élastique et osmotique.

$$A_{slow} \propto \frac{M_g}{K_{os}} \quad \text{et} \quad \tau_{slow} = (\tau_{rep} \cdot \tau_{vie})^{1/2} \quad (\text{II-44})$$

où τ_{rep} est le temps de reptation et τ_{vie} le temps caractéristique entre deux coupures. M_g et K_{os} sont respectivement les modules élastique et osmotique.

IV. RHEOLOGIE

La rhéologie couvre un domaine d'investigation très large, puisqu'elle traite de l'écoulement des matériaux et de leur déformation sous l'action de contraintes. Elle permet l'étude de systèmes complexes, intermédiaires entre le solide élastique et le fluide newtonien. La rhéologie apporte de nombreuses informations sur l'organisation des solutions (simples enchevêtrements et/ou réseau de liaisons physiques, par exemple).

IV.1. Régime dynamique

IV.1.1. Viscoélasticité linéaire

Dans le régime linéaire, on impose au matériau une faible déformation. Dans ce régime, où on a de petites déformations $\gamma(t)$, le principe de superposition de Boltzmann a permis d'établir l'expression suivante de la contrainte $\sigma(t)$ à laquelle le matériau est soumis :

$$\mathbf{s}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\mathbf{g}(t')}{dt'} dt' \quad (\text{II-45})$$

Cette contrainte dépend linéairement du gradient de déformation. $G(t)$ est la fonction réponse du matériau. Il convient de rappeler que tous les matériaux présentent un comportement linéaire s'ils sont soumis à des contraintes et déformations suffisamment faibles. En régime non linéaire (fortes déformations) l'échantillon est soumis à un écoulement permanent.

IV.1.2. Réponse à une sollicitation sinusoïdale (régime dynamique)

En régime dynamique, le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma^*(t)$, d'amplitude γ_0 . Si cette amplitude est suffisamment faible pour que la réponse soit linéaire, la contrainte résultante $\sigma^*(t)$ est également sinusoïdale d'amplitude σ_0 et de même pulsation que la déformation.

$$\mathbf{g}^*(t) = \mathbf{g}_0 \exp i\omega t \quad (\text{II-46})$$

$$\mathbf{s}^*(t) = \mathbf{s}_0 \exp i(\omega t + \mathbf{d}) \quad (\text{II-47})$$

Pour un matériau viscoélastique l'angle de perte, δ , qui représente le déphasage entre σ et γ est compris entre 0 et $\pi/2$ selon que le comportement de l'échantillon se rapproche plus ou moins d'un solide ($\delta \rightarrow 0$) ou d'un liquide ($\delta \rightarrow \pi/2$). A partir de $\sigma^*(\omega)$ et $\gamma^*(\omega)$ on peut définir le module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (\text{II-48})$$

et

$$\mathbf{s}^*(\omega) = G^*(\omega) \mathbf{g}^*(\omega) \quad (\text{II-49})$$

La partie réelle $G'(\omega)$ de ce module est appelée module élastique ou module de conservation, $G'(\omega)$ représente la composante élastique du milieu proportionnelle à l'énergie emmagasinée dans le matériau. La partie imaginaire $G''(\omega)$ est appelée module visqueux ou

module de perte, c'est une composante visqueuse du milieu proportionnelle à l'énergie dissipée (énergie dispensée sous forme d'écoulement visqueux). On définit ainsi $\tan\delta$ comme le facteur de perte. La détermination des modules G' et G'' d'une solution macromoléculaire en fonction de la fréquence de sollicitation permet de caractériser le comportement viscoélastique du milieu et renseigne sur sa structure. Le module G^* dépend par exemple des mouvements des segments de chaînes, de la durée de vie des enchevêtrements et de la densité des zones de jonction.

IV.1.3. Viscosité complexe

On définit la viscosité complexe η^* par la relation suivante:

$$h^* = \frac{s^*(t)}{dg^*(t)/dt} = h'(w) - ih''(w) \quad (\text{II-50})$$

et

$$h^* = \int_{-\infty}^t G(t-t')dt' = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t)dt \quad (\text{II-51})$$

On peut écrire les parties réelle et imaginaire, $\eta'(\omega)$ et $\eta''(\omega)$, de η^* de la manière suivante :

$$h'(w) = \frac{G''(w)}{w} \quad (\text{II-52})$$

et

$$h''(w) = \frac{G'(w)}{w} \quad (\text{II-53})$$

IV.1.4. Liquide de Maxwell

Un liquide de Maxwell est un liquide visqueux possédant une élasticité instantanée. En introduisant le temps de relaxation $\tau = \eta_0/G_0$ du liquide de Maxwell, on a :

$$G^*(w) = G_0 \frac{w^2\tau^2}{1+w^2\tau^2} + iG_0 \frac{w\tau}{1+w^2\tau^2} \quad (\text{II-54})$$

Le module élastique, $G'(\omega)$, et de perte, $G''(\omega)$, valent alors respectivement $G_0\omega^2\tau^2/1+\omega^2\tau^2$ et $G_0\omega\tau/1+\omega^2\tau^2$. On obtient de manière identique :

$$h'(w) = h_0 \frac{1}{1+w^2\tau^2} \quad (\text{II-55})$$

et

$$h''(\omega) = h_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II-56})$$

G_0 représente la valeur limite (plateau) de G' à haute fréquence et η_0 la valeur limite (plateau) à basse fréquence. La courbe $G'' = f(G')$ (représentation de type Cole-Cole) paramétrée par ω a pour équation celle d'un cercle de centre $(G_0/2, 0)$ et de rayon $G_0/2$. Le maximum de G'' est obtenu pour $\omega\tau=1$.

$$\left(G' - \frac{G_0}{2}\right)^2 + G''^2 = \left(\frac{G_0}{2}\right)^2 \quad G', G'' \geq 0 \quad (\text{II-57})$$

IV.1.5. Appareillages

Les expériences de rhéologie, essentiellement celles présentées dans le chapitre V, ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif (RS 100 Rheostress Haake Fisons). Il permet d'effectuer des mesures à des fréquences comprises entre 10^{-3} et 100 Hz, et à des vitesses de cisaillement $d\gamma/dt$ comprises entre 10^{-3} et 10^3 s^{-1} . Le système que nous avons utilisé est le système cône-plan où l'échantillon est placé entre un cône de rayon défini et une surface plane perpendiculaire à l'axe du cône. On choisit le diamètre du cône et son angle en fonction des conditions expérimentales et de la viscosité du matériau.

Les mesures de viscosité ont été réalisées sur un rhéomètre Low Shear 40. Cet appareil est constituée d'une cellule de Couette constituée de deux cylindres coaxiaux et parfaitement adaptée aux échantillons présentant une faible viscosité. Avec cet appareil, le système est étudié à gradient nul. Nous pouvons ainsi obtenir la viscosité intrinsèque, $[\eta]$, et la viscosité spécifique, $\eta_{\text{spécifique}}$, à partir des relations suivantes :

$$[\eta] = \left(\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{h - h_s}{h_s c} \right) \quad (\text{II-58})$$

et

$$h_{\text{spécifique}} = \frac{h - h_s}{h_s} = \frac{h}{h_s} - 1 \quad (\text{II-59})$$

où η représente la viscosité absolue de la solution de polymère à la concentration c et η_s la viscosité absolue du solvant.

Chapitre III



COMPORTEMENT DES SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES RIGIDES ET SEMI- RIGIDES EN PRESENCE D'UN EXCES DE SEL

Chapitre III



COMPORTEMENT DES SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES RIGIDES ET SEMI- RIGIDES EN PRESENCE D'UN EXCES DE SEL

INTRODUCTION

Depuis les 20 dernières années, les polysaccharides polyélectrolytes solubles dans l'eau ont été étudiés pour des raisons scientifiques mais aussi pour des intérêts commerciaux. Les polysaccharides sont des polymères naturels fortement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et agro-alimentaires. Dans ce chapitre, les expériences de diffusion statique et dynamique de la lumière et de diffusion des neutrons aux petits angles sont réalisées sur des solutions aqueuses de hyaluronane (polymère semi-rigide) et de xanthane (polymère rigide) en présence de sel. Le hyaluronane est caractérisé par un paramètre de charge $\zeta=l_B/b$ égal à 0,7, tandis que le xanthane est caractérisé par un paramètre de charge voisin de 1. En présence de 0,1M de NaCl, ces deux polymères peuvent être considérés comme neutres. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'effet de la rigidité intrinsèque L_0 des chaînes sur le comportement des polysaccharides en bon solvant. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier un polymère semi-rigide et un rigide. Pour cela, notre choix s'est naturellement porté sur le hyaluronane, pour lequel $L_0 \sim 100\text{\AA}$, et le xanthane, pour lequel $L_0 \sim 1000\text{\AA}$. Ils sont respectivement un polymère semi-rigide modèle et un polymère rigide modèle.

Habituellement, dans les solutions de faible force ionique, nous observons un mode lent polyélectrolyte dans les régimes dilués et semi-dilués [129-135]. Afin d'éviter ce mode

lent, nous avons réalisé les expériences sur des solutions contenant un large excès de sel afin de diminuer les répulsions électrostatiques entre les charges le long de la chaîne (écranage des charges par les ions du sel). Dans ces conditions la longueur de persistance totale, $L_T=L_0+L_e$ [16], est égale à la longueur de persistance intrinsèque, L_0 , puisque la longueur de Debye, κ^{-1} , est environ égale à 10\AA (pour un excès de sel de concentration égale à $0,1\text{ M}$) et que donc la longueur de persistance électrostatique $L_e=\zeta^2/4\kappa^2l_B$ est quasiment nulle. La concentration en sel ($0,1\text{ M NaCl}$) a été choisie de telle sorte que les interactions électrostatiques soient écrantées et que les conditions de bon solvant soient encore respectées. (Les expériences ont été réalisées loin du point θ).

Dans ce chapitre, nous montrerons que les systèmes étudiés sont thermodynamiquement stables et qu'ils présentent un comportement typique de bon solvant en régime dilué. En bon solvant, les systèmes semi-dilués en présence de sel ne présentent généralement pas de mode lent. Cependant, dans notre étude, les systèmes de polysaccharides semi-rigides et rigides ont montré un comportement opposé en régime semi-dilué. Nous discuterons l'effet de la grande rigidité intrinsèque, de la concentration en polymère ainsi que de la masse moléculaire sur les propriétés structurales et dynamiques des solutions de polysaccharides en bon solvant en régime dilué et semi-dilué. Nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus à partir d'expériences de diffusion statique et dynamique de la lumière ainsi que de rhéologie. Nous parlerons dans un premier temps du comportement du hyaluronane en régime dilué puis en régime semi-dilué. Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus sur un polysaccharide rigide : le xanthane. Pour ces deux polyélectrolytes, les longueurs de persistance intrinsèques seront déterminées. Nous montrerons notamment que ces deux polysaccharides ont un comportement idéal de bon solvant en régime dilué. Nous montrerons aussi que, dans le régime semi-dilué, le comportement du mode lent est relié à la formation d'associations de chaînes de polysaccharide ou à la formation de microgels. Nous tenterons également de comprendre l'origine de ce processus d'agrégation typique des polysaccharides.

I. ETUDE D'UN POLYSACCHARIDE SEMI-RIGIDE

MODELE : LE HYALURONANE

Nous avons étudié des solutions aqueuses de hyaluronane (HA) de différentes masses moléculaires moyennes en poids (85×10^3 , 610×10^3 , 900×10^3 et 2×10^6 g/mol) [136, 137]. Les solutions aqueuses ont été étudiées dans une gamme de concentrations variant entre 10^{-4} et

10^{-2} g/cm^3 à la température $T = 25^\circ\text{C}$. Afin d'écranter les charges du polyélectrolyte nous avons travaillé en présence d'un excès de sel (0,1M NaCl). Le hyaluronane peut être considéré comme un polyélectrolyte semi-rigide car sa longueur de persistance intrinsèque, L_0 , est facilement supérieure à la longueur de persistance électrostatique, L_e . Avant chaque étude, les solutions ont été filtrées sur des membranes de nitrate de cellulose $0,2 \mu\text{m}$ de type SARTORIUS.

I.1. Etude en régime dilué

I.1.1. Diffusion statique de la lumière : Régime de Guinier

Pour les solutions diluées de hyaluronane, le rayon de giration R_G et le second coefficient du viriel A_2 peuvent être déterminés par des expériences de diffusion statique de la lumière. Dans le régime de Guinier défini pour $qR_G \ll 1$, l'intensité diffusée peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{Kc}{I(q, c)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + q^2 \frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} + \dots \right] + 2A_2c + \dots \quad \text{si } qR_G \ll 1 \quad (\text{III-1})$$

avec $K=4,07 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol/g}^2$ [136] la constante de diffusion définie dans le chapitre II et M_w la masse moyenne en poids. Les valeurs du rayon de giration R_G et du second coefficient du viriel A_2 pour les quatre masses moléculaires de hyaluronane étudiées sont collectées dans le tableau III-1.

Les résultats expérimentaux indiquent que les solutions aqueuses diluées de hyaluronane ont un comportement typique de bon solvant avec un second coefficient du viriel positif (voir tableau III-1). Pour ces solutions diluées, nous obtenons la loi suivante :

$$A_2 = 0,0155 \times M_w^{-0,25} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol} / \text{g}^2 \quad (\text{III-2})$$

Cette loi d'échelle confirme un comportement de bon solvant pour les solutions diluées de hyaluronane [7]. La loi d'échelle théorique [7] pour des polymères monodisperses, en bon solvant est $A_2 \propto M^{-0,20}$. La valeur expérimentale de l'exposant caractéristique obtenue pour les solutions de hyaluronane est en très bon accord avec la valeur théorique [138]. De plus, on peut noter que, dans nos conditions salines, le coefficient du viriel est relativement faible car les interactions électrostatiques sont écranées. Le facteur de structure $S(q)$ sera donc proche de 1.

Mw (g/mol)	R _G (Å)	L ₀ (Å)	D ₀ (nm ² /s)	R _H (Å)	10 ⁴ A ₂ (cm ³ .mol/g ²)	[η] (cm ³ /g)	c*(g/cm ³)
85×10 ³	270 ± 20	100	2,11×10 ⁷ ± 2,45×10 ⁶	116 ± 10	9,5 ± 1,0	330 ± 50	3×10 ⁻³
610×10 ³	600 ± 50	70	7×10 ⁶ ± 8,17×10 ⁵	350 ± 30	6,0 ± 0,5	900 ± 100	1,1×10 ⁻³
900×10 ³	760 ± 50	76	7,33×10 ⁶ ± 6,12×10 ⁵	460 ± 40	5,3 ± 0,5	1200 ± 100	8,3×10 ⁻⁴
2×10 ⁶	1200 ± 100	85	3,27×10 ⁶ ± 3,5×10 ⁵	750 ± 70	4,3 ± 0,5	2500 ± 200	4×10 ⁻⁴

Tableau III-1 : Variation du rayon de giration R_G, de la longueur de persistance intrinsèque L₀ déterminée à partir de l'équation III-3, du rayon hydrodynamique R_H et du coefficient de diffusion D, du second coefficient du viriel A₂, de la viscosité intrinsèque [η] et de la concentration critique de recouvrement c* en fonction des différentes masses moléculaires de hyaluronane étudiées.

Benoît et Doty [3] ont calculé, dans les conditions θ, le rayon de giration moyen d'une chaîne vermiforme en utilisant la longueur de persistance intrinsèque L₀ et la longueur de contour L_c de la chaîne :

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{(L_c L_0)}{3} - L_0^2 + 2 \frac{L_0^3}{L_c} - 2 \frac{L_0^4}{L_c^2} \left[1 - \exp\left(\frac{-L_c}{L_0}\right) \right] \quad (\text{III-3})$$

Ce modèle de chaîne " vermiforme " permet de faire le lien entre un régime de bâtons rigides, pour lequel L₀ >> L_c et <R_G²> = L_c²/12, et un régime de pelotes statistiques pour lequel L_c >> L₀ et <R_G²> = L_cL₀/3. L'équation III-3 s'applique uniquement pour des molécules semi-rigides pour lesquelles les effets de volume exclu sont nuls. Dans le cas présent, l'addition de sel (0,1 M NaCl) permet d'obtenir une force ionique élevée de la solution et d'écranter les répulsions électrostatiques. Ainsi la longueur de persistance intrinsèque, L₀, est proche de la longueur de persistance totale, L_T, la longueur de persistance électrostatique étant caractérisée par une valeur voisine de zéro (L_e ≈ 1,5 Å et κ⁻¹ ≈ 10 Å). La valeur mesurée du rayon de giration permet également d'évaluer la longueur de persistance L₀ des chaînes de hyaluronane dans le régime L₀/L_c << 1 : L₀ ≈ L_T = 3R_G²/L_c. Les valeurs mesurées du rayon de giration et de la longueur de persistance intrinsèque L₀ déduite à partir de l'équation III-3 pour les quatre masses moléculaires de hyaluronane étudiées sont collectées dans le tableau III-1. Notons que dans ce cas, nous avons négligé l'effet de la polydispersité.

I.1.2. Détermination de la longueur de persistance intrinsèque : diffusion des neutrons aux petits angles

Dans la fenêtre de la figure III-1, est représentée la courbe de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde diffusé q dans le régime intermédiaire défini pour $qR_G > 1$. Cette variation a été obtenue à l'aide d'expériences de diffusion des neutrons aux petits angles réalisées par E. Buhler et F. Boué au sein du laboratoire Léon Brillouin de Saclay [20]. Dans ce domaine de q , les données expérimentales font clairement apparaître une transition entre deux domaines. L'analyse de cette figure nous amène à conclure que le premier domaine correspond à un régime de " pelotes statistiques " pour lequel le facteur de forme $P(q)$ est proportionnel à q^{-2} et que le deuxième domaine correspond à un régime de " bâtons " (le facteur de forme $P(q)$ est proportionnel à q^{-1}). On a pour habitude d'illustrer ce type de données expérimentales à l'aide d'une représentation de type " Kratky " [139] qui consiste à montrer la variation du produit $I(q)q^2$ avec q .

Dans le but d'extraire la longueur de persistance intrinsèque L_0 du hyaluronane, nous avons ajusté sur l'ensemble des domaines de q (lumière et neutrons) la courbe expérimentale $I(q)q^2$ au facteur de forme d'une chaîne vermiciforme et monodisperse de longueur de contour L_c . Dans le cas d'une chaîne de longueur finie, Sharp et Bloomfield ont calculé une expression décrivant la variation du facteur de forme [140] avec q :

$$P(q) = \frac{2[\exp(-x) + x - 1]}{x^2} + \left[\frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left(\frac{11}{15} + \frac{7}{15x} \right) \exp(-x) \right] \frac{2L_0}{L_c} \quad (\text{III-4})$$

avec $x = L_c L_0 q^2 / 3$. Cette expression est une approximation qui est uniquement valable pour $L_c > 10L_0$ et dans le domaine $qL_0 < 2$. En pratique, une telle expression ajuste bien la montée parabolique pour une chaîne de masse finie tout en ajustant également le plateau ($qR_G > 1$) si R_G est suffisamment grand pour que ce plateau ne soit pas masqué par le début du comportement en $1/q$. Pour $qL_0 = 2$, les valeurs rejoignent parfaitement [141] les valeurs de l'expression asymptotique de des Cloizeaux [142] valable pour $qL_0 > 2$ et calculée pour des chaînes de longueur infinie :

$$P(q) = \frac{P}{qL_c} + \frac{2}{3q^2 L_0 L_c} \quad (\text{III-5})$$

La valeur de L_0 est déterminée en ajustant les données expérimentales sur tout le domaine de q avec simultanément l'expression de Sharp et Bloomfield ($qL_0 < 2$) et l'expression de des Cloizeaux ($qL_0 > 2$). La figure III-1 représente la variation de Iq^2 avec le vecteur d'onde de transfert sur l'ensemble des quatre domaines de q explorés par diffusion de la lumière et des

neutrons aux petits angles. Cette expérience a été réalisée sur une solution diluée de hyaluronane de masse $M_w=85K$, c'est-à-dire de longueur de contour $L_c=2170\text{\AA}$. L'ajustement obtenu avec les expressions de Sharp-Bloomfield et de des Cloizeaux sont également représentés. Finalement, les deux paramètres caractérisant l'ajustement des données, $L_0 \approx L_T=86,5 \text{\AA}$ [20] et $L_c=2311 \text{\AA}$, sont obtenus. Notons également que la qualité de l'ajustement n'est pas sensible au petit problème de connexion entre les données de diffusion de la lumière et de diffusion des neutrons. De plus la valeur de L_0 est en très bon accord avec la valeur déterminée précédemment ($\sim 100 \text{\AA}$) en utilisant la relation de Benoît et Doty pour l'échantillon de masse $M_w=85K$. Les expériences ayant été réalisées en présence d'un fort taux de sel, la longueur de persistance totale est très voisine de la longueur de persistance intrinsèque. De plus, les répulsions électrostatiques étant écrantées, le facteur de structure est proche de 1 et l'intensité diffusée est donc directement proportionnelle à $P(q)$: $I(q)=\Delta\rho^2\phi_{vol}V_{chaîne}P(q)$, avec $\Delta\rho^2$ la variation de contraste, ϕ_{vol} la fraction volumique en monomères et $V_{chaîne}$ le volume sec d'une chaîne. La valeur de L_c obtenue est également très satisfaisante.

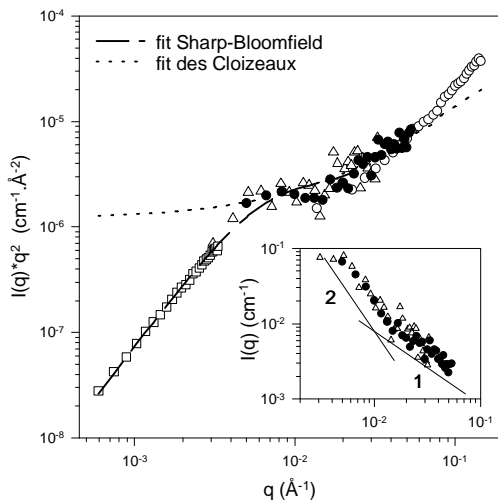


Figure III-1 : Variation du produit Iq^2 avec q (expériences conjointes de diffusion de la lumière et des neutrons aux petits angles) pour une solution diluée de hyaluronane ($c=1,5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $M_w=85K$). La fenêtre représente la variation de l'intensité diffusée avec q dans le régime intermédiaire. Avec $5,95 \times 10^{-4} \leq q (\text{\AA}^{-1}) \leq 3,31 \times 10^{-3}$ (\square); $3 \times 10^{-3} \leq q \leq 3,3 \times 10^{-2}$ (Δ); $5 \times 10^{-3} \leq q \leq 5,33 \times 10^{-2}$ (\bullet) et $1,37 \times 10^{-2} \leq q \leq 1,45 \times 10^{-1}$ (\circ).

I.1.3. Propriétés dynamiques

La fonction d'autocorrélation normée du champ électrique diffusé $g^{(1)}(q, t)$ obtenue à l'aide d'expériences de diffusion dynamique de la lumière est caractérisée par une relaxation unique décrite par une simple exponentielle (Figure III-2). L'ajustement de la fonction de corrélation obtenue avec l'expression d'une simple mono-exponentielle est représentée sur la figure avec une ligne noire. La qualité de cet ajustement est représentée dans la fenêtre sous forme de résidus. On notera que la méthode des cumulants [122] (méthode utilisée en régime dilué) et la méthode "Contin" [120, 121] sont également en très bon accord avec cet

ajustement. La dépendance angulaire montre que cette relaxation est diffusive avec un temps caractéristique τ inversement proportionnel à q^2 . L'extrapolation de $(\tau q^2)^{-1}$ à $q=0$ donne la valeur de la constante de diffusion mutuelle D . Cette dernière est reliée au rayon hydrodynamique moyen R_H des macromolécules en régime dilué par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\eta_s R_H} = \left(\frac{1}{tq^2} \right)_{q^2=0} \quad (\text{III-6})$$

où k est la constante de Boltzmann, η_s la viscosité du solvant et T la température absolue. Les valeurs du coefficient de diffusion D et du rayon hydrodynamique R_H des chaînes de hyaluronane en fonction des quatre masses moléculaires étudiées sont collectées dans le tableau III-1. L'étude de la dépendance des différentes grandeurs physiques avec la masse moléculaire révèle que $R_G \sim M_w^{0,5}$, $R_H \sim M_w^{0,6}$ et $[\eta] \sim M_w^{0,83}$. Ces données expérimentales sont en très bon accord avec les prédictions théoriques calculées en bon solvant pour des polymères flexibles [7], c'est-à-dire, $R \sim M^{3/5}$ et $[\eta] \sim M^{4/5}$.

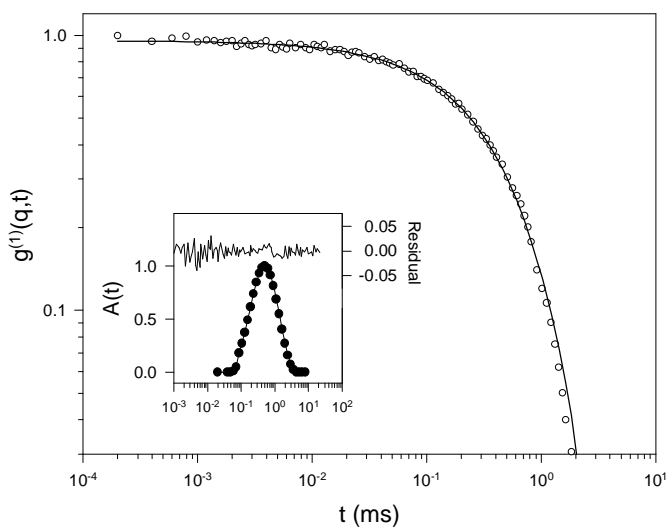


Figure III-2 : Représentation en coordonnées logarithmiques de $g^{(1)}(q,t)$ pour un angle de diffusion $\theta=90^\circ$ relative à une solution diluée de hyaluronane de masse $M_w=900K$ et de concentration $3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. La ligne noire représente l'ajustement obtenu avec l'expression d'une simple exponentielle. Dans la fenêtre sont représentés les résidus de cet ajustement ainsi que la fonction de distribution temporelle des relaxations $A(t)$ obtenue par la méthode " Contin ".

I.2. Comportement en régime semi-dilué

I.2.1. Facteur de structure dynamique et intensité diffusée

La séparation entre le régime dilué et le régime semi-dilué est caractérisée par la concentration critique de recouvrement c^* . A partir de cette concentration, les chaînes de polymère commencent à se recouvrir. Pour déterminer cette concentration, on observe habituellement l'évolution de la viscosité spécifique de la solution, $\eta_{\text{spécifique}}$, en fonction de $c[\eta]$ où c est la concentration en polymère et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque de la solution. La

concentration critique de recouvrement est définie comme la valeur de la concentration pour laquelle $c[\eta]$ est égale à 1 [7]. Les valeurs de la concentration critique de recouvrement c^* et de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ pour les différentes solutions étudiées de hyaluronane sont présentées dans le tableau III-1.

Les figures III-3a et III-3b représentent respectivement une illustration typique de la fonction d'autocorrélation temporelle des fluctuations de concentrations, $g^{(1)}(q,t)$, obtenue pour des solutions de hyaluronane de petite masse ($M_w = 85K, 610K$ et $900K$) et pour des solutions de hyaluronane de grande masse (2×10^6 g/mol). Nous observons clairement que dans ce domaine de concentration le facteur de structure dynamique $g^{(1)}(q,t)$ est bimodal, c'est-à-dire qu'il est caractérisé par la somme de deux relaxations séparées distinctement dans le temps. Les fenêtres des figures III-3a et III-3b montrent la fonction de distribution temporelle des relaxations $A(t)$ obtenue par la méthode d'analyse "Contin". Le pic correspondant à la relaxation rapide est symétrique et caractérise donc un processus de relaxation exponentiel. Le pic relatif à la relaxation lente est symétrique pour les petites masses de hyaluronane (Figure III-3a) alors qu'il est asymétrique pour les grandes masses de hyaluronane (Figure III-3b). Cette asymétrie est généralement observée pour des relaxations décrites par une exponentielle étirée. Pour analyser les données de diffusion quasi-élastique de la lumière, la fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique diffusé $g^{(1)}(q,t)$ a donc été ajustée en utilisant l'équation générale suivante :

$$g^{(1)}(q,t) = A_{fast}(q)e^{-\left(t/\tau_{fast}\right)} + A_{slow}(q)e^{-\left(t/\tau_{slow}\right)^\gamma} \quad (III-7)$$

avec $A_{fast}(q) + A_{slow}(q) = 1$. τ_{fast} et τ_{slow} sont respectivement les temps de relaxation caractéristiques associés au mode rapide et au mode lent. $A_{fast}(q)$ et $A_{slow}(q)$ représentent les amplitudes correspondantes.

Les résultats de l'ajustement obtenus à partir de l'équation III-7 montrent que $\gamma = 1$ pour les échantillons de hyaluronane de petite masse et que $\gamma \approx 2/3$ pour les échantillons de grande masse. L'ajustement de la fonction d'autocorrélation (ligne noire), également représenté sur les figures III-3a et III-3b, ainsi que l'illustration des résidus dans les fenêtres permettent de juger la qualité des résultats obtenus avec cette méthode. Dans le cas où $\gamma = 1$ (c'est-à-dire pour les petites masses moléculaires de hyaluronane), nous constatons que les deux modes de relaxation sont très bien séparés dans le temps (contrairement au cas où $\gamma \approx 2/3$). Nous avons ainsi pu également utiliser la méthode classique "Contin". Dans ce cas, nous constatons qu'il existe un très bon accord entre les résultats obtenus à l'aide de

l'équation III-7 et de la méthode "Contin". Cette dernière méthode sera utilisée par commodité lorsque $\gamma=1$.

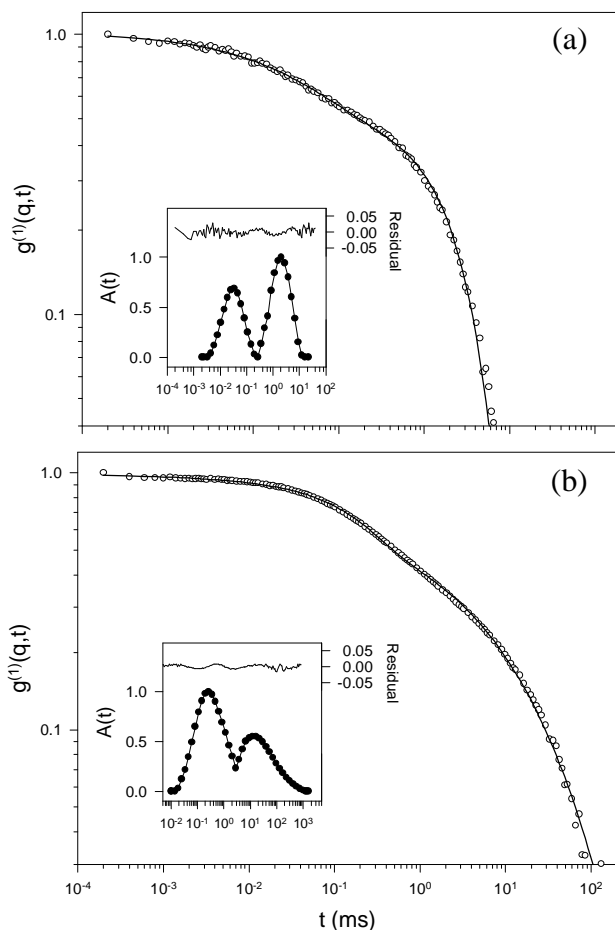


Figure III-3 : a) Représentation en coordonnées logarithmiques de $g^{(1)}(q,t)$ pour $\theta=130^\circ$ relative à une solution semi-diluée de hyaluronane de masse $M_w=900K$ et de concentration $5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Le temps long est q^{-2} -dépendant et $\gamma=1$ (pic symétrique). b) Représentation en coordonnées logarithmiques de $g^{(1)}(q,t)$ pour $\theta=130^\circ$ relative à une solution semi-diluée de hyaluronane de masse $M_w=2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ et de concentration $2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Dans ce cas, le temps long est q^{-3} -dépendant et $\gamma \approx 2/3$ (ce pic associé au mode lent est asymétrique). La fenêtre représente la fonction de distribution temporelle des relaxations obtenue avec la méthode d'analyse "Contin". L'ajustement obtenu avec l'équation III-7 (ligne continue) ainsi que les résidus de cet ajustement sont également présentés dans la fenêtre.

Les valeurs de $A_{\text{fast}}(q)$ et $A_{\text{slow}}(q)$ déterminées à partir de la méthode "Contin" et de l'équation III-7 sont en très bon accord. $\tau_{\text{fast}}(q)$, $\tau_{\text{slow}}(q)$, et γ sont obtenus en ajustant la fonction de corrélation avec la somme d'une simple exponentielle et d'une exponentielle étirée (équation III-7). L'analyse du facteur de structure dynamique [143] nous amène clairement à conclure que le mode rapide est diffusif avec un temps caractéristique τ_{fast} proportionnel à q^{-2} quelque soit la masse moléculaire du hyaluronane. Il est ainsi possible de calculer un coefficient de diffusion rapide D pour chaque concentration. Le temps associé à la relaxation lente, τ_{slow} , est q^{-2} -dépendant pour les échantillons de faible masse moléculaire ($\gamma=1$) et q^{-3} -dépendant pour les échantillons de grande masse moléculaire ($\gamma \approx 2/3$). La figure III-4 représente la dépendance du temps rapide, τ_{fast} , et du temps lent, τ_{slow} , en fonction du vecteur d'onde de transfert pour un échantillon de hyaluronane de petite masse moléculaire (900K) à la concentration de $5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Dans ce cas les deux relaxations sont d'origine diffusives.

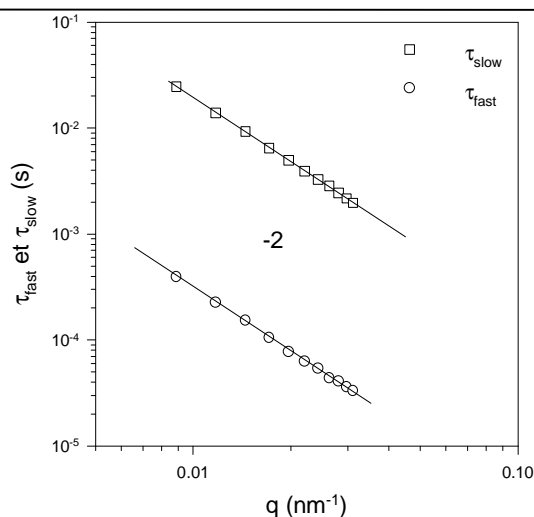


Figure III-4 : Variation des temps caractéristiques rapide et lent en fonction de q mesurés pour une solution semi-diluée de hyaluronane à $5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (900K). Pour cet échantillon de masse faible, $\gamma=1$ et $\tau_{\text{slow}} \sim q^{-2}$. Pour les échantillons de masse élevée ($M_w=2 \times 10^6 \text{ g/mol}$) le temps long, τ_{slow} , est q^{-3} -dépendant et $\gamma \approx 2/3$.

Pour des concentrations en polymère supérieures à la concentration critique de recouvrement, c^* , la variation du rapport de $A_{\text{slow}}/A_{\text{fast}}$ extrapolé à vecteur d'onde nul en fonction de la concentration en polymère pour un échantillon de hyaluronane de masse 900K peut être observée sur la figure III-5. Nous constatons une très forte augmentation de ce rapport lorsque la concentration en polymère augmente. Des résultats analogues ont été observés sur les autres solutions de hyaluronane quelle que soit la masse de l'échantillon étudié.

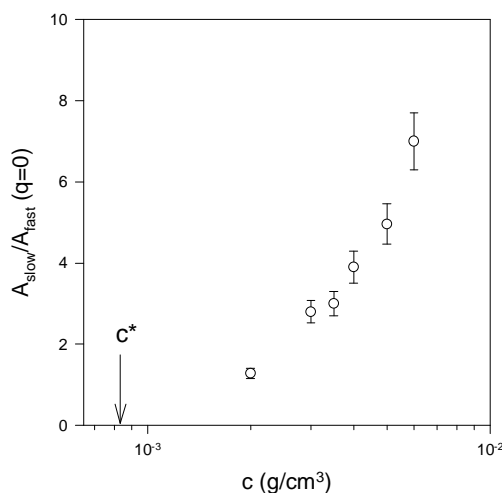


Figure III-5 : Dépendance de $A_{\text{slow}}/A_{\text{fast}}$ à $q=0$ en fonction de la concentration en hyaluronane pour un échantillon caractérisé par une masse moléculaire égale à 900K.

Une autre quantité physique importante qui va nous permettre d'interpréter les résultats est l'intensité diffusée à angle nul qui représente la compressibilité osmotique. Sur la figure III-6, les valeurs de l'intensité diffusée extrapolée à vecteur d'onde nul sont représentées en fonction de la concentration en polymère pour un échantillon de masse moléculaire égale à 900K. Nous remarquons sur cette figure qu'à des concentrations supérieures à la concentration critique de recouvrement c^* (indiquée par une flèche), l'intensité diffusée augmente fortement avec la concentration. Dans le cas de polymères flexibles neutres en bon solvant, cette intensité extrapolée à angle nul diminue avec la concentration en polymère en régime semi-dilué et suit la loi d'échelle suivante : $I(q^2 \rightarrow 0) \sim c^{-0,31}$ [7]. Dans notre cas, nous

observons une augmentation continue de l'intensité diffusée quelque soit la masse de l'échantillon étudié. Cet accroissement laisse supposer la présence de gros objets (associations de chaînes ou formation de microgels) dans le régime semi-dilué dans des conditions de bon solvant. Cette hypothèse est confortée par la variation du rapport $A_{\text{slow}}/A_{\text{fast}}(q=0)$ représentée sur la figure III-5. Rappelons que le régime dilué présente un comportement typique de bon solvant et analogue à celui des polymères neutres flexibles. La formation d'agrégats en régime semi-dilué semble être une propriété spécifique des polysaccharides semi-rigides et rigides.

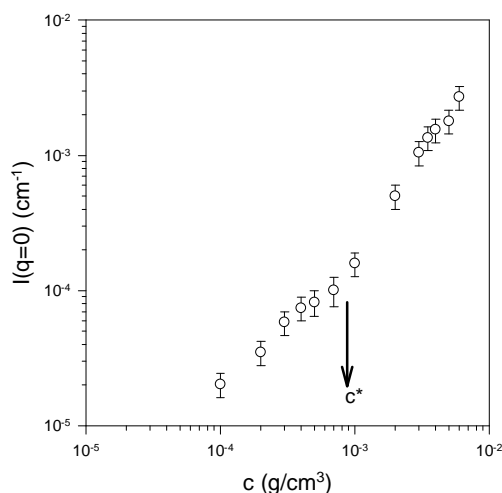


Figure III-6 : Intensité diffusée de la lumière à angle nul en fonction de la concentration en hyaluronane pour un échantillon de masse moléculaire 900K. La flèche indique la concentration critique de recouvrement c^* .

I.2.2. Origine du mode de relaxation rapide

Dans le régime semi-dilué, le coefficient de diffusion rapide, $D=(1/\tau_{\text{fast}}q^2)_{q=0}$, obtenu à partir de l'analyse de la relaxation rapide augmente fortement avec la concentration en polymère. La variation du coefficient de diffusion avec la concentration en polymère peut être décrite par une loi de puissance caractérisée par un exposant proche de 0,77. de Gennes a développé une approche en loi d'échelle pour les solutions semi-diluées de polymères flexibles neutres en bon solvant [7]. La principale conclusion de cette étude prédit que le comportement dynamique d'une telle solution peut être décrit par une simple longueur caractéristique, la longueur de corrélation ξ . Le coefficient de diffusion coopératif rapide D est relié à cette longueur de corrélation par l'intermédiaire de la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_s \xi_H} \quad (\text{III-8})$$

ξ_H est la longueur de corrélation hydrodynamique et varie comme la longueur de corrélation statique ξ ; η_s représente la viscosité du solvant. La longueur de corrélation et par conséquent le coefficient de diffusion coopératif D suivent des lois simples et similaires de dilution [7] en bon solvant :

$$\chi \approx c^{-0.77} \quad \text{et} \quad D \approx c^{0.77} \quad (\text{III-9})$$

Nous avons reporté sur la figure III-7 la variation de la longueur de corrélation hydrodynamique ξ_H en fonction de la concentration en hyaluronane pour les différentes masses moléculaires étudiées. Au-delà de la concentration critique de recouvrement c^* , la longueur ξ_H s'identifie à la taille du blob, c'est-à-dire à la maille du réseau semi-dilué (Figure III-8). La maille du réseau semi-dilué diminue lorsque la concentration en polymère augmente et est indépendante de la masse des chaînes comme le prédit les modèles théoriques. Cette longueur caractérise la portée des interactions de volume exclu.

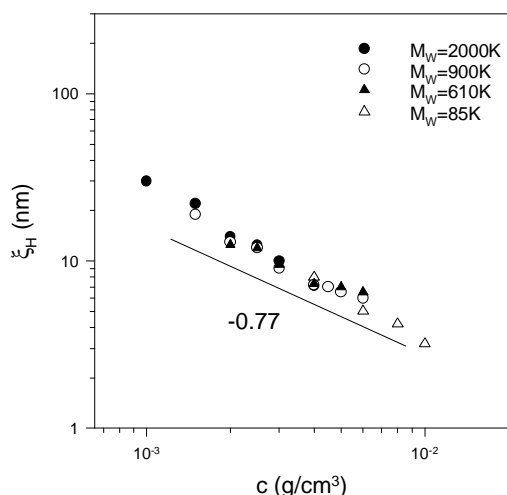


Figure III-7 : Influence de la concentration en polymère sur la longueur de corrélation hydrodynamique en fonction de la masse des chaînes de hyaluronane. On obtient respectivement $\chi_H \propto c^{-0.80}$, $\chi_H \propto c^{-0.65}$, $\chi_H \propto c^{-0.86}$ et $\chi_H \propto c^{-0.94}$ pour des masses moléculaires égales à $M_W=85K$ (Δ), $610K$ (\blacktriangle), $900K$ (O) et 2×10^6 (\bullet).

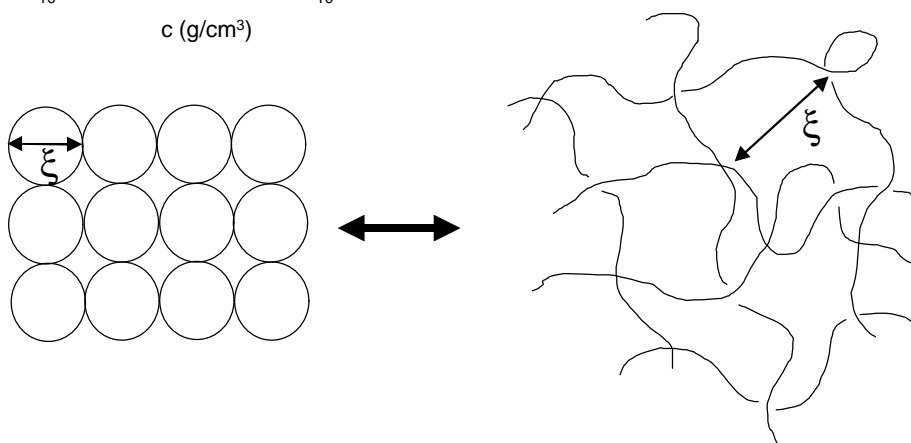


Figure III-8 : Représentation de la longueur de corrélation ξ . Le réseau semi-dilué peut être visualisé comme un empilement compact de sous unités de taille ξ appelées " blobs ". A l'intérieur d'un blob, les interactions sont de type volume exclu.

Un résultat très marquant est que cette longueur de corrélation diminue de la même manière avec la concentration que pour les polymères flexibles neutres en bon solvant, même dans le régime où ξ_H est du même ordre de grandeur que $L_0=86,5 \text{ \AA}$.

I.2.3. Origine du mode de relaxation lent

L'existence de ce mode lent est surprenante et inattendue dans la mesure où les expériences de diffusion dynamique de la lumière réalisées sur des solutions semi-diluées de polymère en bon solvant et à force ionique élevée ne présentent généralement pas de relaxation lente. De plus, les solutions diluées de hyaluronane en présence de 0,1 M de NaCl présentent un comportement typique de bon solvant avec un second coefficient du viriel A_2 positif (Tableau III-1).

La présence d'un mode lent est expérimentalement souvent observée [144-147]. Dans le cas présent, le temps de relaxation lent, τ_{slow} , ainsi que l'amplitude associée au mode lent, A_{slow} , dépendent du vecteur d'onde de transfert q [143]. Rappelons que dans le cas d'une solution de polymères en régime semi-dilué, la relaxation d'une contrainte due à une fluctuation de concentration, δc , se fait en deux étapes [123, 124, 148-150]. La première étape est la diffusion coopérative des blobs (effet des gradients de pression osmotique) entraînant une déformation élastique du réseau. La deuxième étape est une relaxation viscoélastique (prenant en compte les effets de Rouse et de reptation). Cependant, une étude expérimentale antérieure [123] ainsi que plusieurs modèles théoriques détaillés [148-150] ont montré que le temps de relaxation viscoélastique et l'amplitude de relaxation correspondante sont indépendants de q , contrairement à nos résultats. De plus, l'augmentation de A_{slow} et de l'intensité diffusée avec la concentration en polymère (Figures III-8 et III-9), ainsi que la diminution de A_{slow} avec q suggèrent que le mode lent est lié à la formation d'agrégats, d'associations ou de domaines [143].

La dépendance en q^{-3} de τ_{slow} accompagnée d'une valeur de 2/3 pour γ observée pour les grandes masses de hyaluronane (2×10^6 g/mol), est caractéristique de la présence de modes intradynamiques [151-153]. La composante lente pourrait être reliée à des domaines non compacts de taille caractéristique plus grande que les valeurs de q^{-1} explorées dans les expériences de diffusion de la lumière, c'est-à-dire plus grande que 200 nm. Par analogie avec les solutions diluées de longues chaînes de polymère, nous pouvons écrire que [152, 153] :

$$\tau_{slow}^{-1} = A \frac{kT}{h} q^3 \quad (\text{III-10})$$

avec A une constante numérique qui dépend de la qualité du solvant et de la rigidité des chaînes et η une viscosité [152]. Si de gros objets (associations de chaînes de polymère) sont immergés dans une solution semi-diluée, la viscosité η devrait tendre vers la viscosité

macroscopique, c'est-à-dire la viscosité de la solution. Sur la figure III-9 sont représentées les valeurs de la viscosité calculées à partir des valeurs expérimentales de $\tau_{slow}(q)$ en utilisant l'équation III-10 et en supposant arbitrairement que $A=(6\pi)^{-1}$ en fonction de la concentration en polymère. Les valeurs de la viscosité des solutions mesurées à partir d'expériences conventionnelles de rhéologie sont également représentées. Nous remarquons qu'il existe un excellent accord entre les deux séries. Ces résultats suggèrent que le temps caractéristique de la relaxation lente est lié à la viscosité macroscopique de la solution semi-diluée et confirment ainsi la présence d'associations de chaînes de polymère se déplaçant dans le réseau.

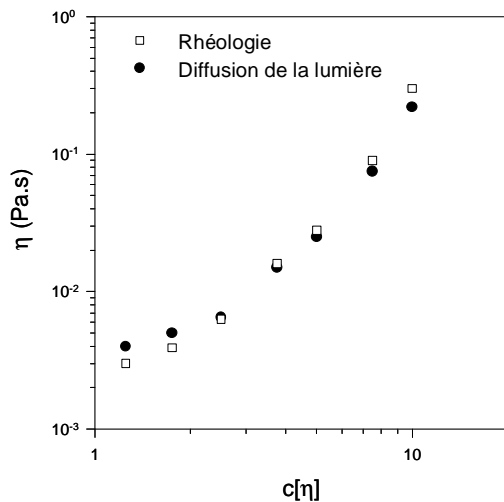


Figure III-9 : Variation avec $c[\eta]$ de la viscosité calculée (●) à partir de l'équation III-10 en supposant que $A = (6\pi)^{-1}$ et de la viscosité mesurée par rhéologie (□). La masse moléculaire du hyaluronane est $M_w = 2 \times 10^6$ g/mol.

Pour les solutions de hyaluronane de faible masse moléculaire, le temps de relaxation lent présente une dépendance en q^{-2} , caractéristique d'un mécanisme de diffusion coopérative des associations de polymère. Si q^{-1} est plus grand que la taille de ces associations, il est possible de déterminer un rayon de giration apparent des domaines responsables de la composante lente. Le rayon de giration apparent de ces agrégats ou associations, $(R_G)_{slow,app}$, est déterminé en utilisant la relation classique suivante :

$$I_{slow}(q, c_{slow}) = I_{slow}(0, c_{slow}) \left[1 - \frac{1}{3} q^2 (R_G^2)_{slow,app} \right] \quad si \quad q(R_G)_{slow,app} \ll 1 \quad (III-11)$$

$I_{slow}(q) = A_{slow}(q) \times I(q)$ représente l'intensité diffusée associée au mode lent et c_{slow} la concentration des associations. Les données montrent que $(R_G)_{slow,app} = 170 \pm 20$ nm, 130 ± 20 nm et 50 ± 20 nm (suivant la concentration) pour des masses respectivement égales à 900K, 610K et 85K. On constate que les dimensions de ces associations augmentent avec la masse moléculaire. Lorsque la taille des associations devient supérieure à q^{-1} , τ_{slow} devient q^{-3} -dépendant (grandes masses moléculaires). Aussi, pour les échantillons de faible masse moléculaire, nous nous attendons également à une transition en q^{-3} pour le mode lent à haute concentration due à la formation de complexes plus larges. En effet, la taille des complexes

associatifs augmente également avec la concentration. L'origine de ces associations reste aujourd'hui une question ouverte. En effet la formation d'associations est inattendue dans des solutions de force ionique élevée en bon solvant. Rappelons que les conditions salines expérimentales utilisées sont très loin des conditions θ pour lesquelles un processus d'agrégation est possible. Cependant, d'autres études réalisées sur des solutions de polymères d'origine naturelle ont également montré la formation d'associations [93, 154-158]. On peut néanmoins penser que des liaisons hydrogènes possibles entre des chaînes voisines en régime semi-dilué peuvent être à l'origine de la formation de ces domaines. Il est également raisonnable de penser que la grande rigidité intrinsèque de ce type de polymère est responsable de la création de ces associations en régime semi-dilué.

Nous venons d'étudier un polyélectrolyte semi-rigide modèle à force ionique élevée en bon solvant. En régime semi-dilué, le temps caractéristique lent τ_{slow} n'a pas la même dépendance en q selon la valeur de la masse moléculaire de l'échantillon. Pour des faibles masses moléculaires, τ_{slow} est proportionnel à q^{-2} , alors que pour des grandes masses τ_{slow} est q^{-3} - dépendant, cette dépendance étant caractéristique de la présence de modes intradynamiques. Quelque soit la masse moléculaire, le temps caractéristique associé au mode rapide est quant à lui toujours q^{-2} dépendant. Nous avons ainsi pu remonter à la valeur de la longueur de corrélation, ξ , caractérisant les propriétés du réseau. Cette valeur suit la loi d'échelle prédite par de Gennes en bon solvant pour des polymères flexibles neutres et est indépendante de la masse moléculaire. Il est raisonnable de se demander si la rigidité de la molécule n'influence pas le comportement des polymères en régime semi-dilué. Afin de pouvoir répondre à cette question, nous avons décidé d'étudier un polyélectrolyte rigide : le xanthane. Ainsi l'effet de la valeur de la rigidité intrinsèque, L_0 , sur ce processus d'agrégation sera élucidé.

II. ETUDE D'UN POLYELECTROLYTE RIGIDE MODELE : LE XANTHANE

Dans cette partie, nous avons étudié des solutions aqueuses de xanthane à 25°C. Toutes les solutions aqueuses contiennent 0,1 M de chlorure de sodium (NaCl) et sont préchauffées avant les expériences afin d'obtenir une conformation ordonnée (rigide) des chaînes. Toutes les solutions ont été étudiées dans les 6 jours qui suivent leur préparation afin d'éviter toute altération de la conformation du polymère. La gamme de concentrations étudiée

varie entre $5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ et $3,5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Pour éviter les pertes de produit, les solutions semi-diluées sont filtrées 2 fois sur des membranes de nitrate de cellulose de $3 \mu\text{m}$ puis une fois sur des membranes de $1,2 \mu\text{m}$. Les solutions diluées sont directement filtrées sur des membranes de $0,2 \mu\text{m}$.

II.1. Comportement en régime dilué

II.1.1. Détermination de la concentration critique de recouvrement c^*

Sur la figure III-10 nous avons représenté l'évolution de la viscosité spécifique de la solution, $\eta_{\text{spécifique}} = (\eta - \eta_s)/\eta_s$, en fonction de $c[\eta]$ où c représente la concentration en polymère et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque de la solution. La flèche indique l'emplacement de la concentration critique de recouvrement c^* (valeur pour laquelle $c[\eta]$ est égale à 1) [7].

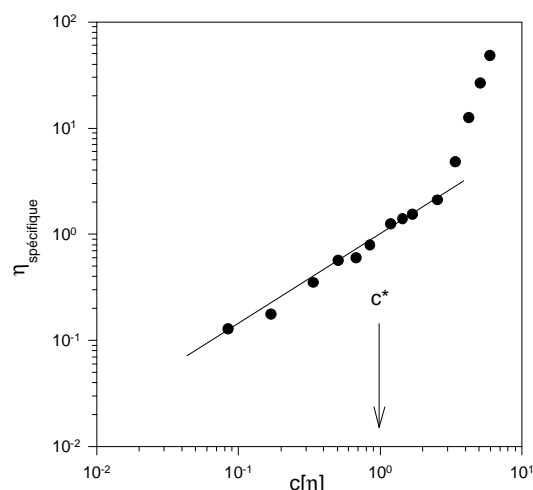


Figure III-10 : Variation de la viscosité spécifique, $\eta_{\text{spécifique}}$, en fonction de $c[\eta]$

avec $[h] = \left(\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{h - h_s}{h_s c} \right)$. La flèche

indique l'emplacement de la concentration critique de recouvrement c^* obtenue lorsque $c[\eta]=1$. La concentration en sel est égale à $[\text{NaCl}]=0,1 \text{ M}$.

Les valeurs de c^* , de $[\eta]$ et du second coefficient du viriel, A_2 , sont données dans le tableau III-2. La valeur positive de A_2 montre un comportement typique de bon solvant des solutions de xanthane en régime dilué en présence de $0,1 \text{ M NaCl}$ (conformation ordonnée des chaînes).

M_w (g/mol)	L_0 (Å)	$10^4 A_2$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$)	$[\eta]$ (cm^3/g)	c^* (g/cm^3)
$4,2 \cdot 10^6$	1020 ± 50	$4,90^a$	1600 ± 200	$6,25 \cdot 10^{-4}$

Tableau III-2 : Valeur de la masse moléculaire moyenne en masse M_w , de la longueur de persistance intrinsèque L_0 , du second coefficient du viriel A_2 , de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et de la concentration critique de recouvrement c^* de l'échantillon de xanthane étudié pour $[\text{NaCl}]=0,1 \text{ M}$.

^a valeur obtenue à partir de la référence [159] où les expériences ont été réalisées à $\lambda=633 \text{ nm}$ dans le régime de Guinier c'est-à-dire pour $qR_G \ll 1$. La masse moyenne en masse, M_w , a été obtenue à partir d'expériences de GPC.

II.1.2. Détermination de la longueur de persistance intrinsèque L_0

A faible concentration de xanthane, la représentation du produit $I(q)q^2$ en fonction de q donnée dans la figure III-11 montre que pour les vecteurs d'onde q étudiés par diffusion statique de la lumière, $I(q)$ est q^{-1} -dépendant. Ceci suggère que les chaînes de xanthane sont localement rigides sur une longueur de persistance $L_0 \approx L_T$. Les courbes expérimentales de diffusion de la lumière ont été ajustées au facteur de forme d'une chaîne vermiforme [141, 142] en supposant que l'intensité diffusée soit directement proportionnelle au facteur de forme. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où les expériences ont été réalisées en présence d'un excès de sel et que les interactions sont écrantées.

$$I(q) \approx KcM_w P(q) \quad (\text{III-12})$$

avec $K = 4,24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol/g}^2$ la constante de diffusion (définie dans le chapitre II), c la concentration en polymère, M_w la masse moléculaire et $P(q)$ le facteur de forme défini par l'expression asymptotique de des Cloizeaux (III-5), valable pour $qL_0 > 2$, c'est-à-dire dans un régime où les chaînes sont localement rigides et ont un comportement de type " bâtons rigides ".

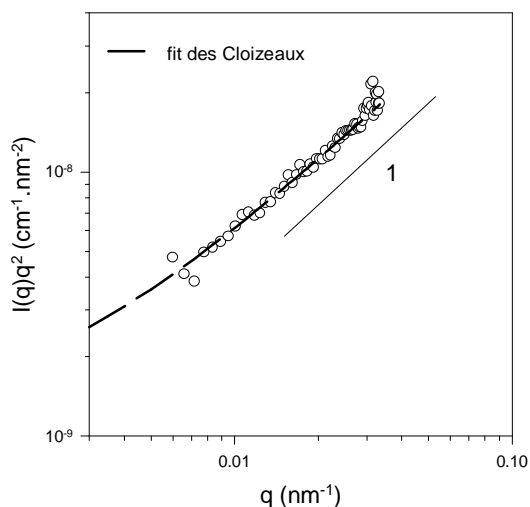


Figure III-11 : Variation du produit $I(q)q^2$ en fonction de q mesurée en diffusion de lumière pour une solution diluée de xanthane de concentration en polymère $c=10^{-4} \text{ g/cm}^3$. La ligne en pointillée représente l'ajustement obtenu avec l'expression asymptotique de des Cloizeaux (équation III-5).

Dans l'équation III-12, les interactions résiduelles entre les macromolécules sont négligées (les répulsions électrostatiques sont écrantées par l'ajout de sel, $\kappa^{-1} \approx 10 \text{ \AA}$). Dans ce modèle, la chaîne est un bâton aux petites échelles et suit aux grandes échelles le chemin au hasard d'une chaîne vermiforme (Figure III-12). Les deux paramètres L_0 et $M_L = M_w/L_c$ sont obtenus en ajustant les données de diffusion de la lumière et en utilisant l'expression asymptotique dérivée par des Cloizeaux [142] (chaînes de longueur infinie, équation III-5). Pour le xanthane, nous obtenons $L_0 = 1020 \pm 50 \text{ \AA}$ et $M_L = M_w/L_c = 240 \pm 50 \text{ g.mol}^{-1}/\text{\AA}$ (Tableau III-2). Le xanthane est donc bien un polysaccharide rigide puisque $L_0 \sim 1000 \text{ \AA}$. De

plus ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs obtenues par Stokke et al. [108] en utilisant des expériences de microscopie électronique. Selon les valeurs de M_L , la masse par unité de longueur de contour, les auteurs proposent une conformation en double brin pour le xanthane. Le résultat obtenu à l'aide de nos expériences de diffusion de la lumière confirme cette conformation en double hélice puisque $M_L=240 \sim 2 \times m/a$ et permet d'apporter une réponse pertinente à ce problème très controversé (m est la masse d'un monomère et a sa longueur).

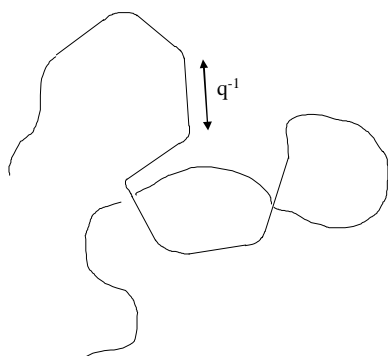


Figure III-12 : Représentation d'une chaîne de xanthane. Dans notre situation, $M_w=4,2 \times 10^6$ g/mol : $q^{-1} < L_0 < L_C$.

Des études antérieures ont pris en compte l'effet de la polydispersité pour la détermination de L_0 [160, 161] ainsi que celui de A_2 en fonction de la masse moléculaire [107, 160, 162].

II.1.3. Propriétés dynamiques

Dans le régime dilué, la fonction d'autocorrélation du champ électrique diffusé, $g^{(1)}(q,t)$, est une simple relaxation. Le pic de la fonction de distribution temporelle des relaxations obtenue par la méthode " Contin " montre une asymétrie comme cela pourrait être le cas pour un mode de relaxation décrit par une exponentielle étirée. Le meilleur ajustement de $g^{(1)}(q,t)$ est obtenu en utilisant une exponentielle étirée caractérisée par un exposant γ variant entre 0,65 et 0,75 selon le vecteur d'onde diffusé. De plus le temps de relaxation caractéristique est q^{-3} -dépendant (Figure III-13).

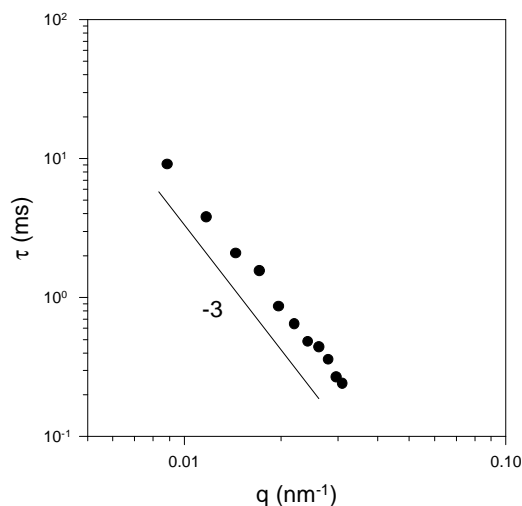


Figure III-13 : Variation du temps de relaxation caractéristique τ en fonction du vecteur d'onde de transfert q obtenue pour une solution diluée en xanthane, $c=10^{-4}$ g/cm³ et [NaCl]=0,1 M.

Il est à noter que, puisque la taille des chaînes de polymère est plus grande que le domaine q^{-1} exploré selon la Figure III-11, la relaxation des indices de fluctuations pourrait être due aux modes internes des chaînes de xanthane, tant que ces dernières ne sont pas compactes. Dans le cas des polymères linéaires, une dépendance en q^{-3} du temps caractéristique accompagnée d'une exponentielle étirée caractérisée par un exposant $\gamma=2/3$ [151, 153, 163] traduit la présence de modes intradynamiques. Les valeurs expérimentales de γ obtenues dans notre cas sont proches de cette valeur dans tout le domaine de q étudié. Ce temps caractéristique varie de la manière suivante :

$$t^{-1} = A \frac{kT}{h_s} q^3 \quad (\text{III-13})$$

η_s représente la viscosité du solvant, τ^{-1} est l'inverse du premier cumulant de la fonction d'autocorrélation et A une constante numérique qui dépend de la qualité du solvant [152].

Selon une approche basée sur une théorie de réponse linéaire $A \approx 0,08$ alors que les calculs de groupe de renormalisation conduisent plutôt à $A \approx 0,045$. La figure III-14 permet de visualiser la dépendance de la quantité $A = \eta_s / kT\tau q^3$ en fonction de la concentration en xanthane dans le régime dilué. Dans tout le domaine de q (insertion dans la figure III-14) et de concentration, les valeurs tendent vers un plateau aux alentours de 0,04. La grande rigidité du xanthane pourrait expliquer une valeur relativement plus faible pour A ($A \leq 0,045$).

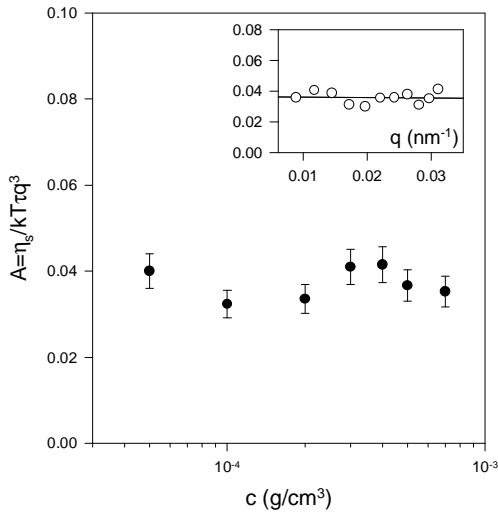


Figure III-14 : Variation de la constante $A = \eta_s / kT\tau q^3$ en fonction de la concentration en xanthane en régime dilué. La fenêtre représente la variation de la constante A en fonction de q pour une concentration de $c = 5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

II.2. Comportement en régime semi-dilué

II.2.1. Présence de deux modes de relaxation

La fonction d'autocorrélation $g^{(1)}(q,t)$ typique obtenue pour une solution aqueuse semi-diluée de xanthane est similaire à celle obtenue pour une solution semi-diluée de

hyaluronane de grande masse moléculaire (Figure III-3b). Les résultats de diffusion dynamique de la lumière suggèrent là encore, deux relaxations bien définies pour la fonction de corrélation $g^{(1)}(q,t)$: i) le pic correspondant au mode rapide est tout à fait symétrique comme cela est attendu pour une simple relaxation exponentielle ; ii) le pic correspondant au mode lent montre une asymétrie comme cela est le cas pour une relaxation étirée. La méthode " Contin " peut être utilisée comme un outil de diagnostic indiquant le nombre de modes de relaxation et permettant ainsi de déterminer les valeurs de $A_{fast}(q)$ et $A_{slow}(q)$. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues à partir de l'équation générale III-7 définie précédemment. $\tau_{fast}(q)$, $\tau_{slow}(q)$, et γ sont obtenus en ajustant la fonction de corrélation avec la somme d'une simple exponentielle et d'une exponentielle étirée (équation III-7). γ varie typiquement entre 0,59 et 0,67 selon le vecteur d'onde diffusé et la concentration en polymère. La figure III-15 représente la variation des temps de relaxation rapide, τ_{fast} , et lent, τ_{slow} , en fonction de q pour une solution semi-diluée de xanthane de concentration $c=2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. L'analyse des résultats montre que le mode rapide est diffusif avec un temps caractéristique τ_{fast} inversement proportionnel à q^2 et que le temps de relaxation lent, τ_{slow} , est caractérisé par une dépendance en q^{-3} .

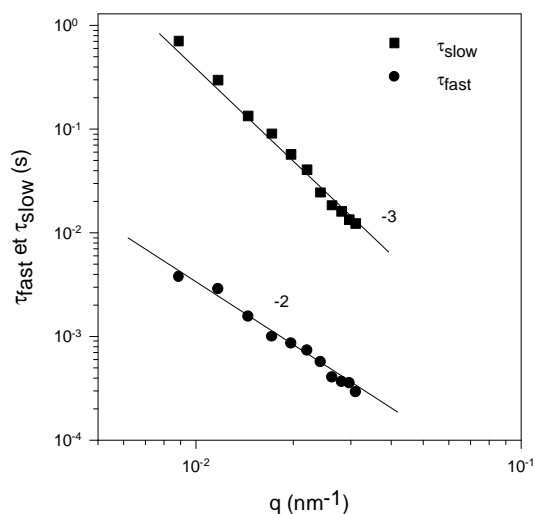


Figure III-15 : Variation des temps caractéristiques rapide, τ_{fast} , et lent, τ_{slow} , en fonction de q mesurés pour une solution semi-diluée de xanthane à $2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

Il est également très important de noter que les amplitudes correspondantes, $A_{fast}(q)$ et $A_{slow}(q)$, sont dépendantes du vecteur d'onde diffusé q , comme le montre la figure III-16. La figure 16a permet de visualiser la dépendance en q du rapport A_{slow}/A_{fast} pour différentes concentrations en xanthane. La variation du rapport A_{slow}/A_{fast} extrapolé à angle nul avec la concentration en xanthane peut être observée sur la figure 16b.

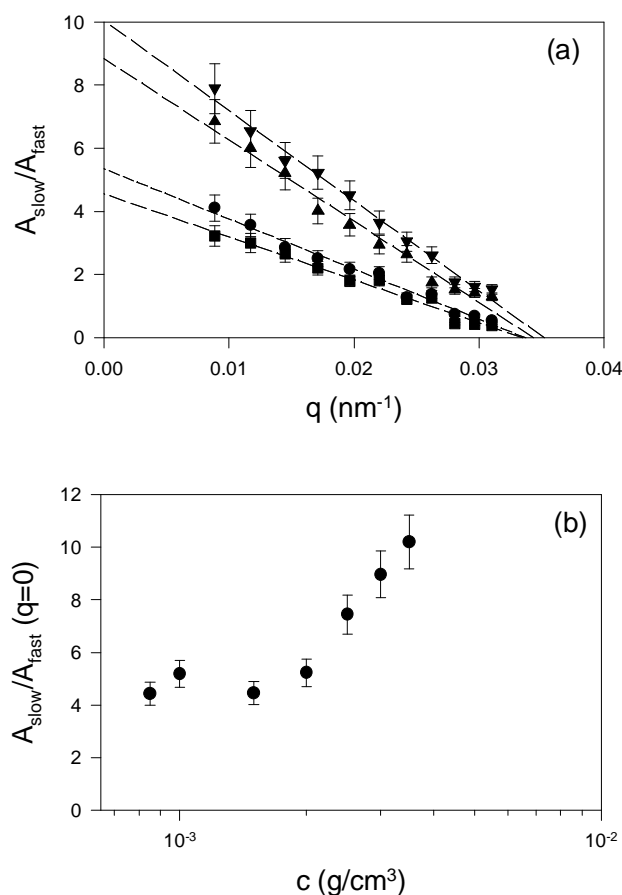


Figure III-16 : (a) Dépendance en q du rapport $A_{\text{slow}}/A_{\text{fast}}$ pour différentes solutions semi-diluées de xanthane de concentration $c = 1,5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (■); $c = 2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (●); $c = 3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (▲); et $c = 3,5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (▼). Les lignes en pointillé représentent les ajustements des données obtenus à partir de régressions linéaires. (b) Dépendance du rapport $A_{\text{slow}}/A_{\text{fast}}$ extrapolé à $q=0$ en fonction de la concentration en xanthane. Les barres d'erreur sont typiquement de 10%.

Les résultats obtenus à partir des expériences de diffusion dynamique de la lumière sur les solutions semi-diluées de xanthane sont rigoureusement identiques à ceux obtenus sur les solutions semi-diluées de hyaluronane de masse élevée. Le résultat le plus marquant est sans doute la présence d'un mode lent q^{-3} -dépendant lié à des modes intradynamiques. Ces modes intradynamiques sont reliés à la formation d'objets ou de domaines non compacts de taille caractéristique supérieure à 200 nm.

La figure III-17 reportant la variation de l'intensité diffusée extrapolée à vecteur d'onde nul en fonction de la concentration en xanthane confirme ce comportement. En effet, nous observons, comme dans le cas des solutions de hyaluronane de grande masse moléculaire, une augmentation importante de l'intensité diffusée avec la concentration en polymère en régime semi-dilué.

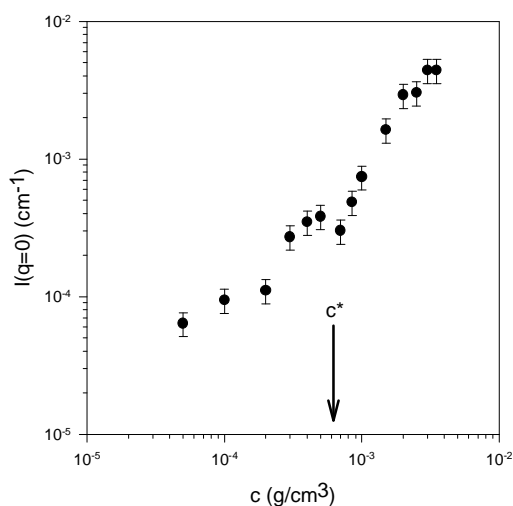


Figure III-17 : Variation de l'intensité diffusée extrapolée à vecteur d'onde nul en fonction de la concentration en xanthane. La flèche indique la concentration critique de recouvrement c^* , c'est-à-dire la séparation entre le régime dilué et semi-dilué.

II.2.2. Origine du mode rapide

Le mode rapide étant diffusif (τ_{fast} inversement proportionnel à q^2), nous pouvons remonter au coefficient de diffusion rapide, D , puis par la relation de Stokes-Einstein à la longueur de corrélation hydrodynamique ξ_H (équation III-8). Nous avons reporté sur la figure III-18 la variation de la longueur de corrélation hydrodynamique, ξ_H , en fonction de la concentration en xanthane. Nous remarquons que la maille du réseau semi-dilué diminue lorsque la concentration en polymère augmente et devient assez rapidement plus petite que la longueur de persistance $L_0 \sim 100$ nm. C'est pourquoi il faut prendre ces résultats avec beaucoup de prudence. Cependant, la variation de la longueur de corrélation hydrodynamique ξ_H avec la concentration peut être décrite par une loi de puissance caractérisée par un exposant proche de $-0,77$ comme le prévoit la théorie pour des solutions neutres de polymères flexibles en bon solvant [7]. Cette loi est, étrangement, encore observée pour les très fortes concentrations en xanthane.

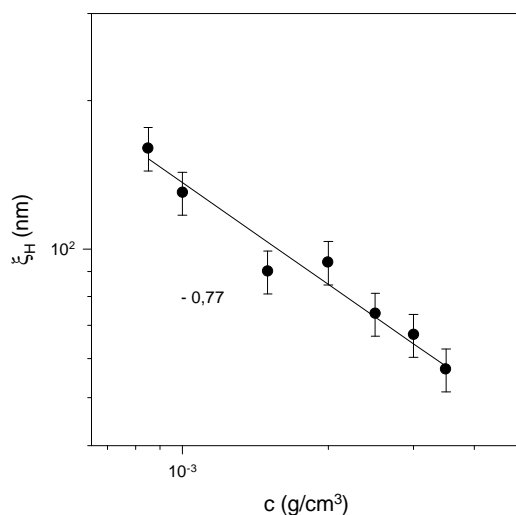


Figure III-18: Influence de la concentration en xanthane sur la longueur de corrélation hydrodynamique. La ligne représente l'ajustement des données : $\xi_H \propto c^{-0,68}$.

II.2.3. Origine du mode lent

Le temps caractéristique associé au mode lent est, comme pour les grandes masses de hyaluronane, inversement proportionnel à q^3 . Il est donc caractéristique de la présence de modes intradynamiques. Nous pouvons donc, à partir des valeurs expérimentales de τ_{slow} et de la relation III-10, en prenant $A=0,04$ (selon les résultats obtenus sur les solutions diluées de xanthane), calculer la viscosité macroscopique des solutions. Ces valeurs ainsi que celles obtenues par des expériences conventionnelles de rhéologie sont présentées sur la figure III-19. Nous remarquons qu'il existe un excellent accord entre les deux séries. Le temps caractéristique de la relaxation lente est donc, sans aucun doute, lié à la viscosité macroscopique de la solution semi-diluée et correspond à des domaines ou des associations non compacts de taille caractéristique supérieure à 200 nm (supérieure à q^{-1}) diffusant dans le réseau. Des études antérieures [157] ont déjà montré l'existence de microgels dans les solutions semi-diluées de xanthane. Notre étude montre que ces microgels sont non compacts et qu'ils sont présents à force ionique élevée dans des conditions de bon solvant. Ce résultat est analogue à celui observé pour les solutions semi-diluées de hyaluronane et est typique des polysaccharides rigides et semi-rigides.

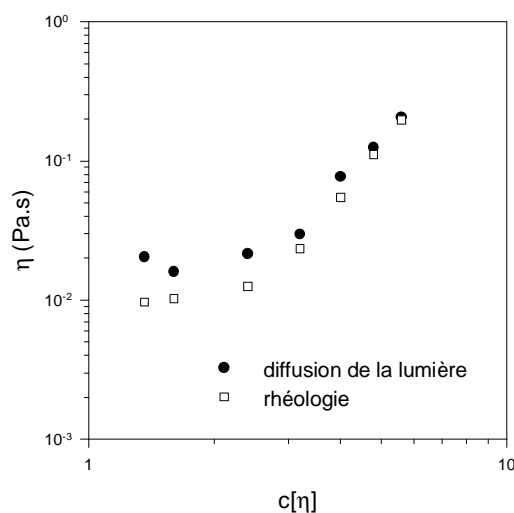


Figure III-19 : Variation avec le produit $c[\eta]$ de la viscosité calculée (●) à partir des résultats de diffusion de la lumière et en utilisant $A = 0,04$ et de la viscosité mesurée par rhéologie (□) pour des solutions semi-diluées de xanthane de masse élevée.

CONCLUSION : ORIGINE DES ASSOCIATIONS

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus à partir d'expériences conjointes de diffusion de la lumière et des neutrons aux petits angles et de rhéologie sur des solutions aqueuses de polysaccharides polyélectrolytes rigides et semi-rigides en régime dilué et semi-dilué. Le but de cette étude était de comparer le comportement en solution d'un polyélectrolyte semi-rigide modèle, le hyaluronane pour lequel $L_0 \sim 100 \text{Å}$, et d'un

polyélectrolyte rigide modèle, le xanthane pour lequel $L_0 \sim 1000 \text{ \AA}$. Les expériences ont été réalisées en présence d'un taux de sel égal à 0,1M de telle sorte que les répulsions électrostatiques le long de la chaîne soient écrantées ($L_e \sim 0$) et que les chaînes soient globalement neutres. Nous avons ainsi observé l'effet de la rigidité intrinsèque sur le comportement des solutions et comparé les propriétés structurales et dynamiques de ces solutions avec celle des solutions de polymères flexibles neutres en bon solvant. L'influence de la masse moléculaire a également été abordée.

Les résultats obtenus sur les solutions diluées de xanthane et de hyaluronane montrent un comportement typique de bon solvant et confirment l'analogie entre les solutions neutres de polymères flexibles et semi-flexibles en régime dilué. En utilisant un modèle de chaîne vermiforme, il a été ainsi possible de déterminer la longueur de persistance intrinsèque du hyaluronane et du xanthane.

Le comportement des solutions semi-diluées de force ionique élevée en bon solvant est quant à lui inattendu et original. En effet, la fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique diffusé est bimodale. Les résultats relatifs au processus rapide peuvent être comparés aux prédictions théoriques décrivant les phénomènes de diffusion coopérative des "blobs" en bon solvant. Par contre la présence du mode lent est reliée à la formation de domaines. Ces domaines non compacts (donnant lieu à une dépendance en q^{-3}) apparaissent uniquement pour des concentrations supérieures à la concentration critique de recouvrement et quelle que soit la masse des échantillons de hyaluronane ou de xanthane étudiés. La masse des échantillons permet d'obtenir des domaines de taille variable (voir Figure III-20).

L'origine de ces associations reste aujourd'hui une question ouverte. En effet la formation d'associations est inattendue dans des solutions de force ionique élevée en bon solvant. Les solutions de polyélectrolytes montrent généralement la création de domaines à très faible force ionique, ou à l'opposé, dans des conditions proches des conditions thêta où $A_2 \sim 0$ (fort taux de sel). La présence d'associations dans notre cas semble être une propriété spécifique et particulière des solutions semi-diluées de polysaccharides rigides et semi-rigides. Cependant, d'autres études réalisées sur des solutions de polymères d'origine naturelle (neutres ou chargés) ont également montré la formation d'associations [93, 155-158]. Des études théoriques sur les polyélectrolytes prévoient la création d'associations dans certaines conditions électrostatiques [164, 165]. On peut néanmoins penser que dans notre cas des liaisons hydrogènes [154] entre les chaînes voisines (possibles pour ce type de systèmes) soient à l'origine de ce processus d'agrégation. Ces associations peuvent résulter, par exemple, d'un arrangement latéral de segments de différentes chaînes comme le montre la

figure III-20. Cette structure a été récemment proposée dans le cas des solutions de cellulose [155], de xanthane [157] ou encore d'ADN [156]. Dans le cas de l'ADN, les associations étaient non compactes comme dans notre étude. Il est également raisonnable de penser que la grande rigidité intrinsèque de ces systèmes est à l'origine de la formation de ce type de domaines organisés en régime semi-dilué, régime où les encombrements stériques de segments rigides sont possibles. Rappelons également que la concentration de ces domaines est très faible et qu'il est très difficile de les observer en microscopie électronique par exemple.

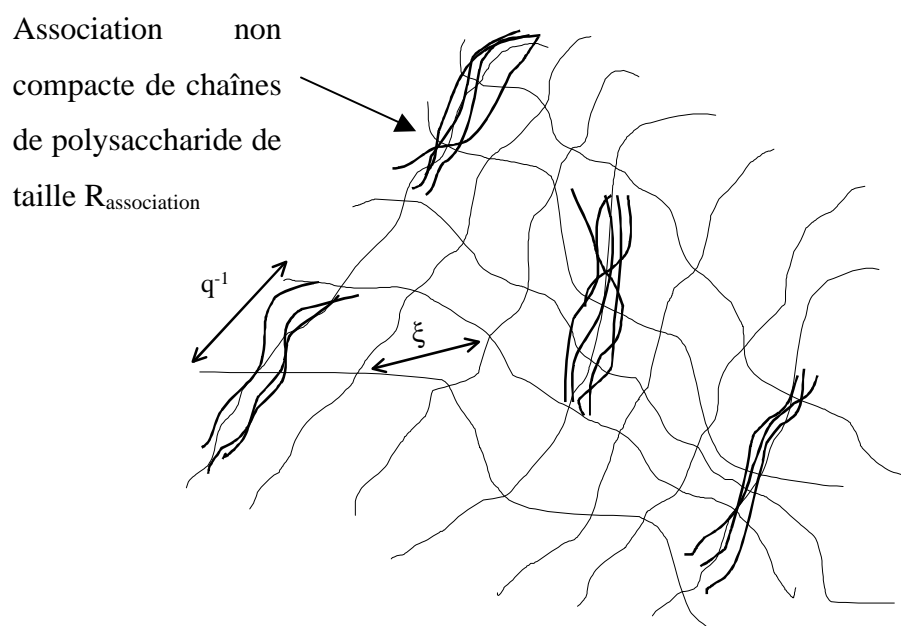


Figure III-20 : Représentation schématique d'une solution semi-diluée de polysaccharides semi-rigides et rigides. Pour des échantillons de faible masse, on a : $q^{-1} > R_{\text{associations}} > \xi$; et pour des échantillons de masse élevée, on a : $R_{\text{associations}} > q^{-1} > \xi$.

Chapitre IV



COMPORTEMENT DE PHASE DE SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES ASSOCIATIFS : PROCESSUS D'AGREGATION ET STRUCTURE MICELLAIRE EN REGIME DILUE

Chapitre IV



COMPORTEMENT DE PHASE DE SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES ASSOCIATIFS : PROCESSUS D'AGREGATION ET STRUCTURE MICELLAIRE EN REGIME DILUE

INTRODUCTION

Depuis les 20 dernières années, les polymères solubles dans l'eau et modifiés de façon hydrophobe, aussi appelés polymères associatifs, ont trouvé une forte augmentation du nombre de leurs applications. A cause de leurs extraordinaires propriétés rhéologiques, ils sont utilisés comme agents épaississants dans les peintures, les cosmétiques, l'industrie pharmaceutique et pétrolière [166-169]... Ces nouveaux matériaux, solubles dans l'eau, portent une petite quantité de groupements greffés fortement hydrophobes [170-172]. De nombreuses études ont été consacrées aux polysaccharides polyélectrolytes modifiés de façon hydrophobe c'est-à-dire à des polysaccharides ayant généralement un faible taux de substitution de groupements hydrophobes (1 à 5%) [173-175].

Les polyélectrolytes associatifs ont montré des caractéristiques rhéologiques inhabituelles et des propriétés de haute solubilisation en régime dilué. Ces propriétés sont dues à des interactions inter et intramoléculaires entre les groupements hydrophobes dans la solution aqueuse et donnant ainsi naissance à des microdomaines. Ces auto-associations entre les groupes hydrophobes liés de manière covalente à la chaîne principale, peuvent se produire au sein d'une simple chaîne unique de polymère ou entre différentes chaînes, ou les deux. En

général, dans une solution aqueuse fortement diluée, les associations hydrophobes intrapolymères sont favorisées. Cependant, avec l'augmentation de la concentration en polymère les associations hydrophobes intermoléculaires tendent à apparaître. Les polyélectrolytes ayant un faible taux de groupements hydrophobes montrent une forte tendance à former des associations interpolymères même à très faible concentration [176]. Avec l'augmentation de la concentration les associations interpolymères de ces polyélectrolytes entraînent une forte élévation de la viscosité, pouvant aller jusqu'à la formation d'un gel. Au contraire, les polymères avec une forte propension pour les associations intrapolymères conduisent à la formation de " polymères micelles " constitués d'une simple chaîne macromoléculaire (" micelle unimoléculaire " ou " micelle monomère " [177]) et cela indépendamment de la concentration en polymère. Les solutions aqueuses pour ce type d'association sont bien moins visqueuses même à très haute concentration. La compréhension des polysaccharides polyélectrolytes modifiés de façon hydrophobe, ou polysaccharides associatifs, est un challenge important car ils sont souvent rencontrés dans les systèmes complexes biologiques. De plus, les associations hydrophobes rentrent en compétition avec les répulsions électrostatiques. Cependant, il est à noter que les travaux théoriques décrivant les propriétés structurales et dynamiques des polyélectrolytes associatifs sont peu nombreux [178-180].

Dans le travail présenté dans ce chapitre, nous avons étudié la structure de solutions de chitosanes modifiés de façon hydrophobe, ou chitosanes alkylés (appelée par la suite du chapitre HMC : " Hydrophobically modified chitosan ") caractérisés par un degré de substitution hydrophobe égal à 2%. Le chitosane alkylé est constitué d'une chaîne principale polyélectrolyte sur laquelle est greffée des chaînons alkyls de longueur variable. En milieu acide, le chitosane est soluble dans l'eau dû à la présence de groupements amines protonés qui vont induire le caractère polyélectrolyte de la chaîne. La longueur et le nombre des pendentifs alkyls le long du polycation contrôlent le degré hydrophobe du HMC. Dans ce chapitre, nous reporterons les résultats obtenus à l'aide d'expériences conjointes de viscosimétrie et de diffusion de la lumière réalisées sur des solutions aqueuses de chitosane alkylé en présence d'acide acétique (0,3 M) et d'acétate de sodium (0,05 M). Dans cette partie, la concentration en polymère varie typiquement entre 2×10^{-6} et $7,5 \times 10^{-3}$ g/cm³. Nous avons, dans un premier temps, déterminé le diagramme de phase en fonction de la longueur des chaînons alkyls greffés (longueur variant entre 6 et 14 atomes de carbone) et de la concentration en polymère à la température fixe T=25°C. Lorsque la concentration en chitosane alkylé augmente, quatre domaines ont ainsi été délimités dans le diagramme de

phase : (i) une phase surnageante (chaînes isolées non associées) aux faibles concentrations ; (ii) une phase diluée de micelles ; (iii) un domaine biphasique constitué d'une phase de gel en équilibre avec une solution visqueuse ; et (iv) une phase gel associatif aux concentrations élevées.

Dans cette partie, les expériences combinées de diffusion statique et dynamique de la lumière ont permis de montrer que les agrégats micellaires dilués sont caractérisés par une structure de type " bouquet de fleurs ". Les chaînes de chitosane alkylé vont ainsi former des fleurs constituées d'un noyau dense hydrophobe et d'une couronne polyélectrolyte chargée et interconnectées les unes entre les autres par des ponts moléculaires. Ce chapitre concerne essentiellement l'étude des propriétés structurales et dynamiques des phases surnageante et micellaire, tandis que le chapitre suivant abordera les propriétés rhéologiques et dynamiques des gels associatifs. Une analyse détaillée a permis de mettre en évidence le processus d'agrégation en régime dilué ainsi que les caractéristiques des micelles. Beaucoup d'expériences de diffusion et de rhéologie ont été réalisées sur du chitosane alkylé caractérisé par des pendentifs hydrophobes constitués de 8 carbones. Dans la suite du chapitre, ce composé sera appelé HMC-C8. La synthèse et la caractérisation du chitosane alkylé sont détaillées dans le chapitre II. Pour les concentrations assez faibles (phases diluées) les solutions ont été filtrées facilement sur des membranes 0,2 μ m avant les expériences de diffusion de la lumière.

I. DIAGRAMME DE PHASE DU CHITOSANE ALKYLE

I.1. Comportement de phase

Le taux d'alkylation déterminé par RMN [87] (voir chapitre II) étant égal à 2% et la masse moyenne en masse à 195000 g/mol [93, 181], il est très facile de déterminer la masse d'une chaîne individuelle de chitosane alkylé. Ainsi pour un chitosane alkylé caractérisé par des pendentifs hydrophobes constitués de 8 carbones, on trouve une masse égale à $M_w = 197600$ g/mol. Rappelons que l'indice de polydispersité de la chaîne principale est $M_w/M_n=1,3$ [93, 181]. Cette quantité sera déterminante par la suite pour l'interprétation des résultats. La valeur de la longueur de persistance intrinsèque du chitosane L_{0-80} Å a été déterminée dans une étude antérieure [181].

La figure IV-1 représente le diagramme de phase partiel obtenu en fonction de la longueur des chaînons alkyls et de la concentration en polymère à la température fixe de

25°C. Le solvant est une solution aqueuse d'acide acétique à 0,3 M et d'acétate de sodium à 0,05 M. Dans ces conditions, tous les groupements amines sont protonés [93, 181] et le solvant est un bon solvant pour le chitosane non modifié, le coefficient du viriel déterminé par diffusion statique de la lumière étant caractérisé par une valeur positive : $A_2 = 4,47 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$. La concentration en excès de sel étant assez grande ($\kappa^{-1} \sim 13,5 \text{ \AA}$), les charges de la chaîne principale polyélectrolyte sont écrantées. Le diagramme de phase partiel du HMC est obtenu à l'aide d'observations visuelles et d'expériences conjointes de viscosimétrie et de diffusion statique de la lumière. La concentration en polymère varie entre 0 et 10^{-1} g/cm^3 et les chaînons alkyls comprennent entre 6 et 14 atomes de carbone. Sur cette figure est aussi représenté le diagramme de phase du chitosane non modifié caractérisé par une longueur de chaîne alkyle nulle : C_0 . Le comportement du chitosane non modifié montre une séquence classique lorsque la concentration augmente : régime dilué et régime semi-dilué [181], puis régime concentré pour lequel $L_0 > \xi$.

En augmentant la concentration en polysaccharide associatif, nous avons ainsi identifié 4 régions dans le diagramme de phase (Figure IV-1) :

- une phase surnageante, c'est-à-dire une phase composée de chaînes de chitosane alkylé individuelles diluées (non associées) appelées monomères (ou " unimers ").
- une phase micellaire.
- un domaine biphasique composé d'un gel en équilibre avec une solution visqueuse.
- une phase de gel associatif aux concentrations élevées.

A faible concentration en polymère (concentration inférieure à la concentration d'agrégation critique c.a.c.) la phase du surnageant correspond à des chaînes de polymère libres isolées de HMC dissoutes dans le solvant. Ces chaînes individuelles seront appelées " monomères " (ou " unimers ") dans la suite du chapitre. La phase intermédiaire ($c.a.c. < c < c^*$) correspond à une phase d'agrégats micellaires (association de monomères) caractérisée par une viscosité quasi-constante de la solution (Figure IV-2). Ces micelles ne sont ainsi pas connectées entre elles et sont diluées dans le solvant. La structure de ces agrégats sera étudiée et décrite plus loin. Aux plus hautes concentrations en polymère ($c > c^*$), le système présente une forte augmentation de la viscosité et un comportement visuel macroscopique de type gel (figure IV-2). Ce comportement est caractéristique de la formation d'un réseau de polymères associatifs. Le point correspondant à la transition micelles – réseau ($c = c^*$) a ainsi été déterminé par des mesures de viscosité et des observations visuelles. c^* correspond à la concentration à partir de laquelle on observe une augmentation significative

de la viscosité de la solution. Dans le domaine des fortes concentrations ($c > c^*$) on observe l'apparition d'une séparation de phases. Ce domaine est constitué d'une phase de type gel solide en équilibre avec une phase visqueuse (microgels en suspension dans la solution). Par la suite, nous appellerons respectivement c_1 et c_2 , les concentrations initiales et finales du domaine biphasique. La structure et le comportement du réseau associatif va dépendre de la concentration (passage d'une solution de microgels à un "gel solide") et fait l'objet du chapitre V. La concentration d'agrégation critique est plus grande pour l'échantillon de HMC-C6, la longueur du pendentif hydrophobe étant plus faible. Il est important de noter que le diagramme de phase est similaire au diagramme de phase théorique proposé par Vasilevskaya et al. pour des polyélectrolytes associatifs de type téléchéliques [178]. Il est donc tout à fait naturel de comparer les résultats obtenus sur notre système avec ceux obtenus sur des copolymères triblocs (ou téléchéliques) dont les extrémités sont des pendentifs hydrophobes.

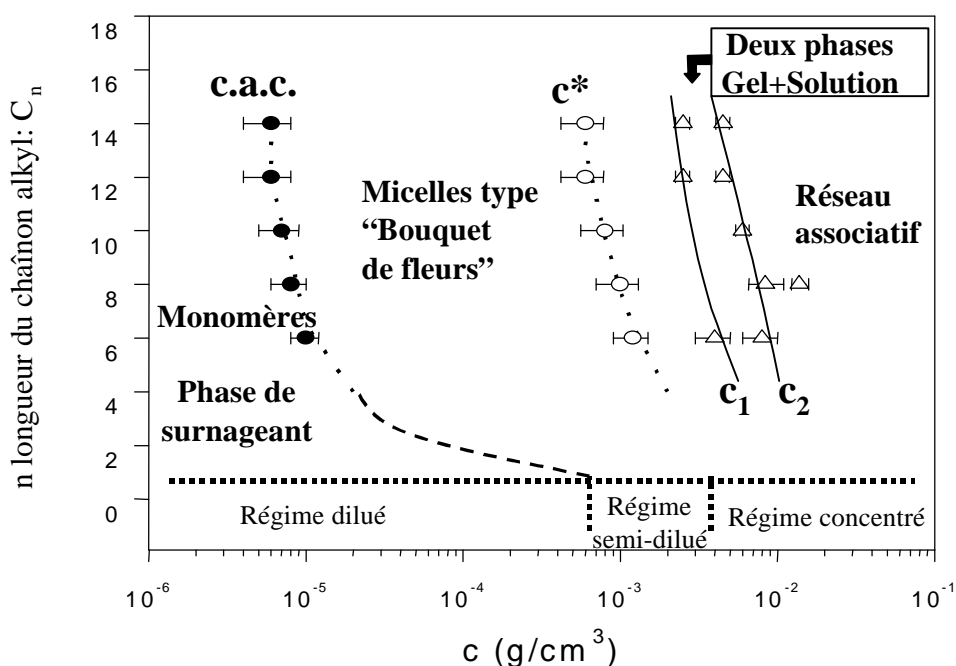


Figure IV-1 : Diagramme de phase obtenu dans le plan : longueur des chaînons alkyls – concentration en polymère à la température $T=25^\circ C$. Les points (\bullet) représentent la transition monomères (chaînes isolées) – micelles (c'est-à-dire la concentration d'agrégation critique ($c.a.c.$) déduite des mesures de diffusion statique de la lumière) et les points (\circ) représentent la transition micelles – réseau associatif (c'est-à-dire la concentration c^* déduite des mesures de viscosité). Le degré d'alkylation est égal à 2%. La longueur des chaînons alkyls est définie par C_n , avec n variant de 6 à 14. Le comportement du chitosane non modifié (c'est-à-dire C_0) est aussi représenté.

La figure IV-2 représente la variation de la viscosité de la solution, η , avec la concentration en polymère pour l'échantillon HMC-C8. Les flèches indiquent la position de la concentration d'agrégation critique ($c.a.c.$) et de la concentration de recouvrement c^* . Les concentrations initiales, c_1 , et finales, c_2 , du domaine biphasique sont également représentées.

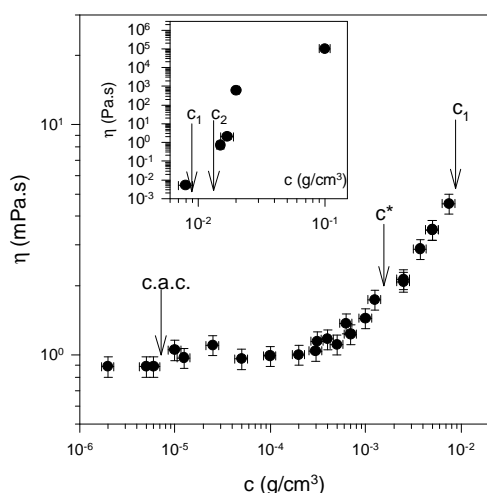


Figure IV-2 : Variation de la viscosité η de la solution obtenue à gradient de cisaillement nul avec la concentration en chitosane alkylé pour un échantillon C8. Les flèches indiquent la concentration d'agrégation critique, c.a.c., et la concentration critique de recouvrement, c^* . Les concentrations initiales, c_1 , finales, c_2 , du domaine biphasique sont également représentées.

I.2. Détermination de la concentration d'agrégation critique, c.a.c.

La concentration d'agrégation critique, c.a.c., aussi appelée concentration micellaire critique a été déterminée à partir d'expériences de diffusion statique de la lumière. Pour des concentrations inférieures à la c.a.c, la masse moléculaire mesurée par diffusion de la lumière correspond à la masse moléculaire d'une chaîne individuelle de polymère libre. Pour des concentrations supérieures à la c.a.c., la masse moléculaire et donc l'intensité diffusée extrapolée à vecteur d'onde nul, $I(q^2=0)$, sont beaucoup plus grandes que les valeurs correspondantes obtenues pour des chaînes de chitosane alkylé non associées et correspondent ainsi à la formation d'agrégats micellaires. Notons également que dans le régime de concentrations pour lequel $c < c.a.c.$ on observe aucune remontée aux petits angles de l'intensité diffusée.

Sur la figure IV-3 est représentée l'intensité diffusée extrapolée à vecteur d'onde nul, $I(q^2=0)$, en fonction de la concentration en polymère, c , pour un échantillon de HMC-C8. A une concentration inférieure à la concentration d'agrégation critique, $c.a.c. = (8 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$, l'intensité diffusée augmente lentement avec la concentration, ce qui implique une augmentation continue de la concentration en monomères libres. L'extrapolation à vecteur d'onde nul de l'intensité diffusée dans cette gamme de concentrations ($c < c.a.c.$) nous permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en masse apparente de la chaîne de polymère non associée HMC-C8 : $M_{W, \text{apparent}} \approx 197600 \text{ g/mol}$. Le faible niveau de l'intensité diffusée dans ce régime de concentrations conduit à une détermination approximative de la valeur de la masse moléculaire des monomères libres (erreur d'environ 40%). Cependant, la valeur de la masse déterminée est très proche de la valeur attendue et connue pour une chaîne de chitosane alkylé C8 non associée (monomère individuel).

A une concentration supérieure à la concentration d'agrégation critique, c.a.c., l'intensité diffusée augmente fortement avec la concentration. Cette augmentation peut être expliquée par un processus de croissance des agrégats micellaires de polyélectrolytes associatifs. Notons également que l'intensité diffusée continue à augmenter lorsque la concentration en polymère est supérieure à la concentration de recouvrement, c^* . Dans le cas de solutions semi-diluées classiques de polymères, l'intensité diffusée devrait diminuer avec la concentration dans ce régime due à l'écrantage des fluctuations de concentration [7, 182]. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre V lorsque nous discuterons de la structure des réseaux de chitosane alkylé.

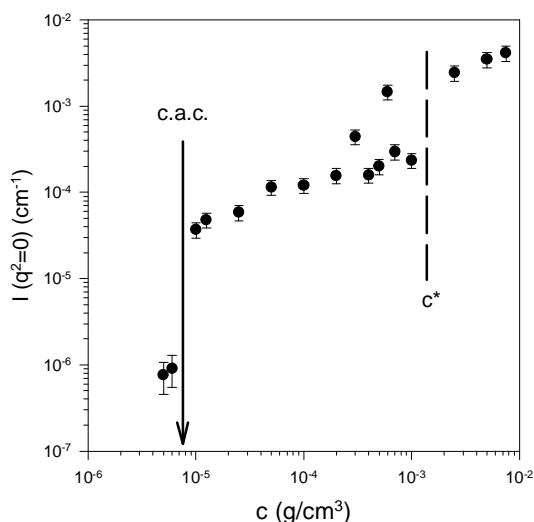


Figure IV-3 : Intensité diffusée de la lumière extrapolée à vecteur d'onde nul en fonction de la concentration, c , pour un échantillon de chitosane modifié C8. La flèche indique la concentration d'agrégation critique, c.a.c., et la ligne verticale pointillée représente la transition entre le régime micellaire et la phase de type gel (réseau associatif).

II. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus sur des solutions de chitosane alkylé C8, c'est-à-dire caractérisé par des pendentifs constitués de 8 carbones.

II.1. Phase du surnageant : $c < c.a.c.$

Dans cette étude, la fonction d'autocorrélation normée du champ électrique diffusé $g^{(1)}(q,t)$ a été mesurée avant et après la concentration critique d'agrégation. Pour les concentrations inférieures à la c.a.c., le facteur de structure dynamique $g^{(1)}(q,t)$ est décrit par une simple relaxation exponentielle dans tout le domaine de q . Le coefficient de diffusion D est indépendant du vecteur d'onde diffusé q et est égal à :

$$D = \left(\frac{1}{tq^2} \right)_{q^2 \rightarrow 0} = (1,75 \pm 0,40) \times 10^7 \text{ nm}^2 / \text{s} \quad (\text{IV-1})$$

On peut donc ainsi déduire, par l'intermédiaire de la relation de Stokes-Einstein, le rayon hydrodynamique des monomères libres, c'est-à-dire des chaînes de chitosane alkylé non associées C8 dans le régime $c < c.a.c.$:

$$R_H = (14 \pm 3) nm \quad (IV-2)$$

Ce résultat est cohérent avec le mouvement diffusif des chaînes de polymère isolées (monomères) présentes dans la solution (phase du surnageant). Le faible niveau de l'intensité diffusée dans cette gamme de concentrations conduit à une grande erreur sur la valeur de $R_{H,monomères}$. De plus, le rayon de giration des monomères est trop petit pour pouvoir être mesuré à partir des expériences de diffusion statique de la lumière. Il est donc impossible de discuter la valeur du rapport R_H/R_G pour les monomères. Notons que dans ce régime on s'attend à observer une structure compacte des chaînes isolées liée aux interactions hydrophobes intrapolymères. Plusieurs travaux ont prédit une structure de type " fleur " pour ces " unimermicelles " ou micelles monomoléculaires [177, 180, 183] constituées d'une chaîne unique de chitosane alkylé.

Afin de confirmer cette hypothèse, des expériences de diffusion de la lumière ont été réalisées dans les mêmes conditions à la température de $T=25^\circ C$ sur des chaînes analogues de chitosane non modifiées de masse moléculaire identique de 195000 g/mol [93, 181]. Le solvant utilisé est identique et correspond donc à une solution aqueuse d'acide acétique à 0,3 M en présence d'acétate de sodium à 0,05 M. Un rayon de giration R_G égal à (70 ± 10) nm et un rayon hydrodynamique R_H égal à (48 ± 4) nm ont été obtenus. La valeur positive du second coefficient du viriel A_2 (A_2 étant égal à $(4,47 \pm 0,50) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$) indique que, pour les conditions choisies, le solvant utilisé est un bon solvant pour le chitosane non modifié. La grande différence entre le rayon hydrodynamique d'une chaîne libre de chitosane modifié et d'une chaîne libre de chitosane non modifié est liée à la présence d'associations hydrophobes intrapolymères qui conduisent à la formation de micelles unimoléculaires constituées d'une chaîne unique de chitosane modifiée (" micelles monomères " ou " unimermicelles ").

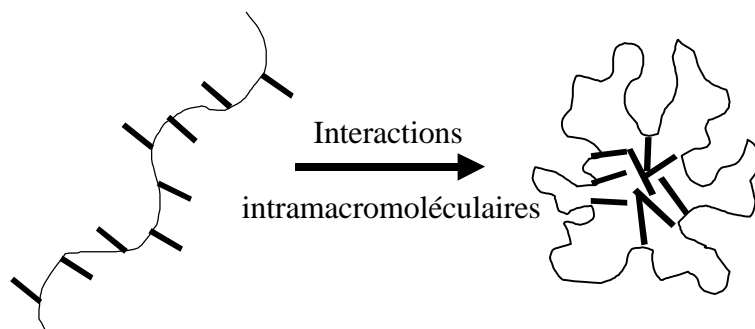


Figure IV-4 : Représentation de la structure d'une chaîne de polymère modifiée libre. On observe la formation d'une micelle unimoléculaire de type " fleur " de taille égale à 14 nm.

II.2. Phase diluée des micelles : c.a.c.<c<c*

II.2.1. Facteur de structure dynamique

Pour des concentrations supérieures à la concentration d'agrégation critique, c.a.c., la fonction d'autocorrélation normée du champ électrique diffusé peut être décrite comme la somme de deux relaxations exponentielles très bien séparées dans le temps. La figure IV-5 montre une fonction $g^{(1)}(q,t)$ typique obtenue pour une solution de chitosane modifié C8 à une concentration de $4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ (c'est-à-dire pour une concentration supérieure à la c.a.c.) et pour un angle de diffusion de 120° . Dans ce cas, la fonction d'autocorrélation s'écrit :

$$g^{(1)}(q,t) = \frac{\langle E_{fast}^*(q,0)E_{fast}(q,t) \rangle + \langle E_{slow}^*(q,0)E_{slow}(q,t) \rangle}{\langle I(q) \rangle} \quad (IV-3)$$

$$g^{(1)}(q,t) = A_{fast}(q) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{fast}}\right) + A_{slow}(q) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{slow}}\right)$$

$E_{fast}(q)$ et $E_{slow}(q)$ représentent respectivement les champs électriques diffusés rapide et lent. τ_{fast} et τ_{slow} sont les temps caractéristiques associés aux relaxations rapide et lente, et $A_{fast}(q)$ et $A_{slow}(q)$ sont les amplitudes correspondantes. La figure IV-5 montre également un exemple typique du résultat obtenu en utilisant la méthode "Contin" [120, 121] pour ajuster la fonction de corrélation $g^{(1)}(q,t)$. $A(t)$ est la fonction de distribution temporelle des relaxations obtenue par cette méthode. Nous distinguons clairement que le mode rapide et le mode lent sont bien séparés dans le temps. Dans ce régime de concentrations, nous nous attendons à obtenir un temps de relaxation rapide correspondant au mode diffusif des monomères libres et un temps de relaxation lent correspondant à la diffusion des agrégats micellaires. Les chaînes libres et les micelles formant deux populations distinctes en équilibre dans ce régime.

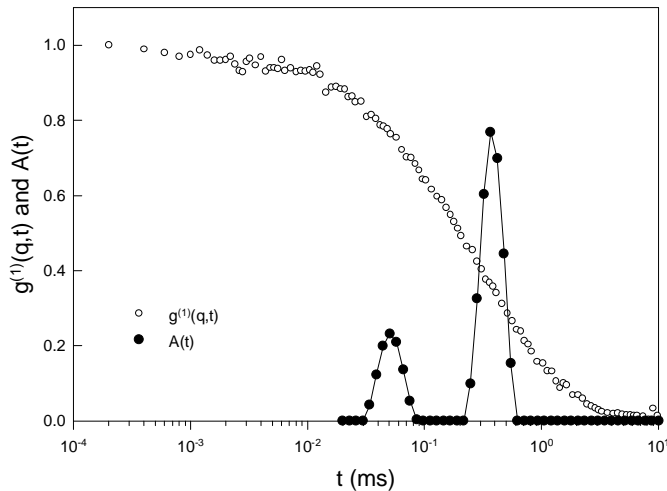


Figure IV-5 : Représentation en coordonnées semi-logarithmiques de $g^{(1)}(q,t)$ à $\theta=120^\circ$ pour une solution de chitosane modifié C8 à la concentration en polymère $c=4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ (O). La fonction de distribution temporelle des relaxations, $A(t)$, obtenue par la méthode "Contin" est également représentée (●).

L'inspection de la figure IV-6 représentant la variation des produits $1/\tau_{\text{fast}}q^2$ et $1/\tau_{\text{slow}}q^2$ en fonction de q^2 pour une concentration en polymère de $4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, montre clairement que les modes rapide et lent sont des modes diffusifs avec des temps caractéristiques, τ_{fast} et τ_{slow} , inversement proportionnels à q^2 . Il est alors possible de calculer, pour chaque concentration en polymère, un coefficient de diffusion rapide, D_{fast} , et un coefficient de diffusion lent, D_{slow} , en utilisant l'équation (IV-1).

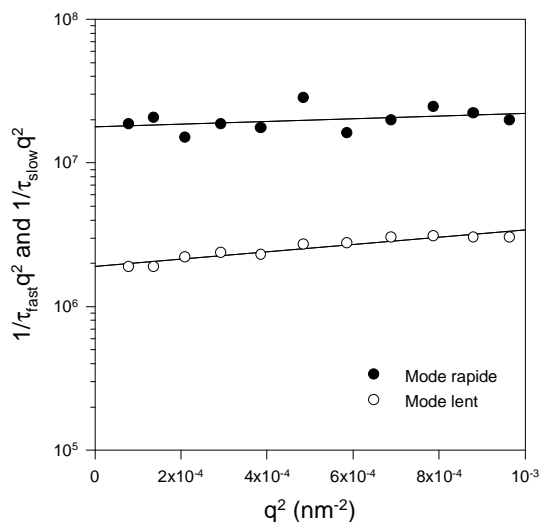


Figure IV-6 : Variation de $1/\tau_{\text{fast}}q^2$ (●) et de $1/\tau_{\text{slow}}q^2$ (○) en fonction de q^2 mesurée pour une solution de chitosane modifié C8 à la concentration en polymère $c=4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. Les lignes noires représentent les meilleurs ajustements linéaires obtenus par la méthode des moindres carrés. Des résultats analogues sont obtenus pour les autres concentrations dans le régime c.a.c. $< c < c^*$.

II.2.2. Mode rapide

Expérimentalement, nous obtenons un coefficient de diffusion rapide, $D_{\text{fast}}=1/(\tau_{\text{fast}}q^2)$, indépendant du vecteur d'onde de diffusion et de la concentration. Ce coefficient de diffusion est égal au coefficient de diffusion obtenu pour les concentrations inférieures à la concentration d'agrégation critique, c.a.c.. Ce résultat confirme notre interprétation précédente qui attribuait le temps de relaxation rapide au mouvement diffusif des monomères, c'est-à-dire des chaînes de chitosane alkylé non associées.

La variation du rayon hydrodynamique des chaînes de chitosane alkylé non associées (monomères) en fonction de la concentration en polymère est représentée sur la figure IV-7. Ce rayon est obtenu à partir de la valeur du coefficient de diffusion rapide, D_{fast} , par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$R_{H,\text{monomères}} = \frac{kT}{6\eta_s D_{\text{fast}}(q^2 \rightarrow 0)} \quad (\text{IV-4})$$

avec η_s la viscosité du solvant. Nous remarquons que la valeur de ce rayon est indépendante de la concentration en polymère et qu'elle est identique à celle obtenue pour des concentrations inférieures à la concentration d'agrégation critique. Le mode rapide

correspond donc sans aucun doute à la diffusion coopérative des chaînes non associées en équilibre avec les micelles dans la solution.

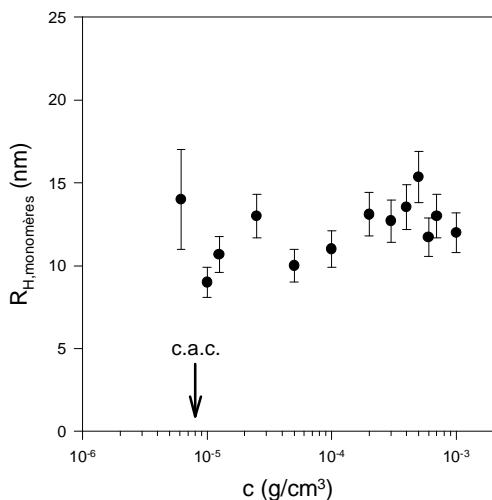


Figure IV-7 : Dépendance du rayon hydrodynamique des monomères (chaînes libres) avec la concentration totale en chitosane modifié C8, déduite du temps rapide de la fonction de corrélation. La flèche indique la concentration d'agrégation critique, c.a.c.

II.2.3. Mode lent

De la même manière, il est possible de calculer le rayon hydrodynamique des micelles à partir du temps caractéristique associé à la relaxation lente :

$$R_{H,micelles} = \frac{kT}{6\phi_s D_{slow} (q^2 \rightarrow 0)} \tag{IV-5}$$

Sur la figure IV-8 est représentée la variation du rayon hydrodynamique des micelles, $R_{H,micelles}$, dans la gamme de concentrations étudiées entre la c.a.c. et c^* (gamme comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} g/cm³) à T=25°C. Les résultats révèlent une augmentation du rayon hydrodynamique des micelles avec la concentration en polymère dans le domaine des faibles concentrations en polymère. $R_{H,micelles}$ atteint une valeur constante d'environ 160 nm pour des concentrations supérieures à 10^{-4} g/cm³. Nous discuterons des valeurs de $R_{H,micelles}$ dans la partie IV lorsque nous aborderons la discussion concernant la structure des agrégats micellaires.

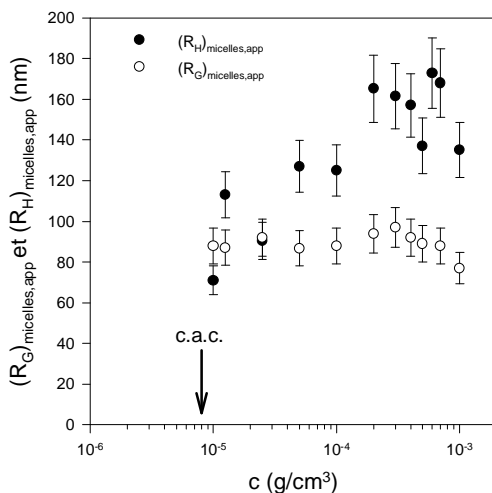


Figure IV-8 : Variation du rayon hydrodynamique apparent des micelles, $(R_H)_{micelles,app}$ (●), et du rayon de giration apparent des micelles, $(R_G)_{micelles,app}$ (○), avec la concentration en chitosane modifié C8 dans la gamme de concentrations en polymère c.a.c.<c<c*.

Une autre discussion intéressante peut être faite à partir de l'examen du comportement des amplitudes relatives A_{fast} et A_{slow} . La somme des amplitudes est égale à 1.

$$A_{fast}(q) + A_{slow}(q) = 1 \quad (IV-6)$$

Il est important de noter que ces amplitudes dépendent du vecteur d'onde de diffusion q comme le montre la figure IV-9. La figure IV-9a permet de visualiser la dépendance du rapport A_{fast}/A_{slow} en fonction de q pour une solution de HMC-C8 de concentration totale en polymère égale à $4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ à la température $T=25^\circ\text{C}$. L'augmentation de A_{slow} avec la diminution de q confirme le fait que le mode lent est relié à la formation d'agrégats micellaires. La variation de A_{fast}/A_{slow} extrapolée à vecteur d'onde nul en fonction de la concentration totale est donnée sur la figure IV-9b. Le comportement des amplitudes de relaxation va nous permettre d'étudier plus en détail le processus d'agrégation des micelles en régime dilué, c'est-à-dire dans le domaine pour lequel $c.a.c. < c < c^*$.

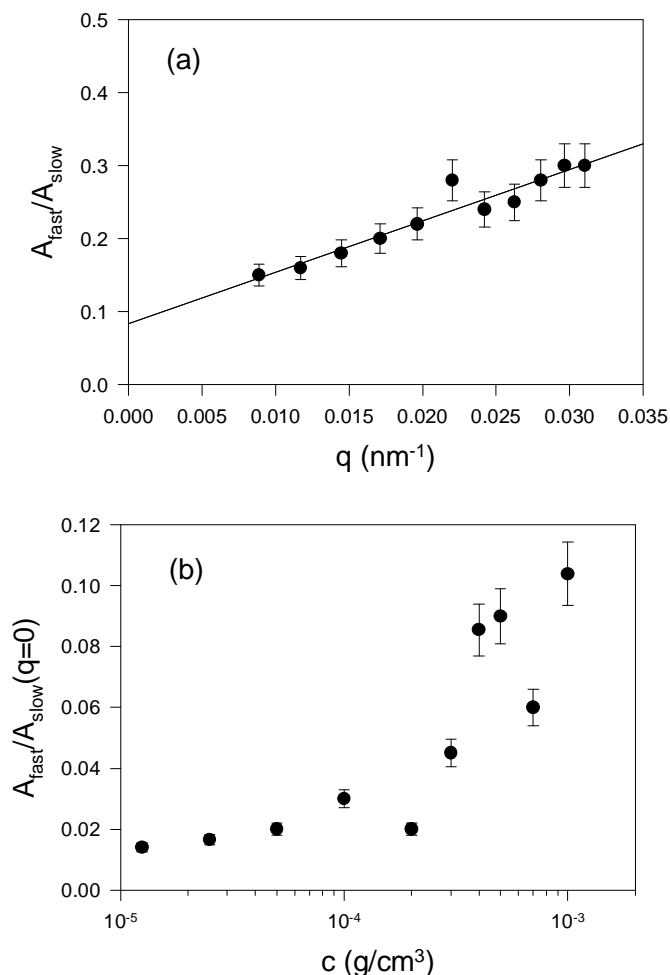


Figure IV-9 : (a) Dépendance avec le vecteur d'onde de diffusion de A_{fast}/A_{slow} pour une concentration de chitosane modifié C8 égale à $c = 4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ et (b) dépendance avec la concentration totale en polymère de $A_{fast}/A_{slow}(q=0)$. La ligne noire représente le meilleur ajustement des données.

III. PROCESSUS D'AGREGATION DES MICELLES EN REGIME DILUE : $C.A.C. < C < C^*$

III.1. Détermination des concentrations des deux espèces présentes dans la solution

La dépendance avec la concentration du rapport A_{fast}/A_{slow} ($q=0$) et de l'intensité diffusée, $I(q)$, permet de fournir des informations pertinentes concernant le processus d'agrégation des micelles. Les amplitudes mesurées par diffusion dynamique de la lumière peuvent être utilisées pour analyser les résultats obtenus à partir des expériences de diffusion statique de la lumière [91, 93, 163]. En effet, nous définissons par $I_{monomères}(q)$ et $I_{micelles}(q)$ les intensités moyennes associées respectivement aux temps de relaxation rapide et lent. Nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned} I_{monomères}(q) &= A_{fast}(q)I(q) \\ I_{micelles}(q) &= A_{slow}(q)I(q) \end{aligned} \quad (IV-7)$$

L'équation IV-7 est obtenue en utilisant la condition de normalisation suivante :

$$g^{(1)}(q,0) = A_{fast}(q) + A_{slow}(q) = 1 \quad (IV-8)$$

La valeur de l'intensité totale, $I(q)$, est bien sûr déduite directement des mesures de diffusion statique de la lumière.

$$I(q) = I_{monomères}(q) + I_{micelles}(q) \quad (IV-9)$$

Pour déterminer la concentration en monomères libres et la concentration en micelles (concentration des monomères associés) en fonction de la concentration totale, nous avons appliqué la procédure suivante : définissons par $M_{monomères}$ la masse moléculaire des chaînes de polymère libres et par $M_{micelles}$ la masse moléculaire des micelles. En définissant p le degré d'agrégation des micelles, c'est-à-dire le nombre de monomères constituant une micelle, nous pouvons écrire que $M_{micelles} = pM_{monomères}$ avec $M_{monomères} \approx 197600$ g/mol. Les concentrations correspondantes aux chaînes libres et aux chaînes associées sous forme de micelles sont respectivement $c_{monomères}$ et $c_{micelles}$. La concentration totale de la solution, c , est égale à la somme de ces concentrations, les micelles et les chaînes non associées étant en équilibre dans la solution.

$$c = c_{monomères} + c_{micelles} \quad (IV-10)$$

A partir de l'intensité diffusée associée aux monomères libres, $I_{\text{monomères}}$, et en négligeant les interactions entre les monomères et/ou les micelles, nous pouvons déduire la concentration en monomères libres, c'est-à-dire en monomères non associés :

$$c_{\text{monomères}} = \frac{I_{\text{monomères}}(q \rightarrow 0)}{KM_{\text{monomères}}} = \frac{A_{\text{fast}}(q \rightarrow 0)I(q \rightarrow 0)}{KM_{\text{monomères}}} \quad (\text{IV-11})$$

où K est la constante de diffusion égale à $K=7,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol/g}^2$ dans le solvant utilisé [93]. A partir de la concentration en monomères libres, $c_{\text{monomères}}$, et de la concentration totale, c , nous pouvons calculer facilement la concentration des monomères associés sous forme de micelles : $c_{\text{micelles}} = c - c_{\text{monomères}}$ (équation IV-10). La figure IV-10 représente la variation de la concentration en monomères libres, $c_{\text{monomères}}$, et en monomères associés, c_{micelles} , en fonction de la concentration totale en polymère, c . D'après la théorie micellaire classique, la concentration en monomères libres devrait saturer et être égale à la concentration d'agrégation critique, $c.a.c.$. Une augmentation continue de $c_{\text{monomères}}$ et de c_{micelles} avec la concentration totale en polymère est observée. Ce résultat est en opposition avec l'image classique de la micellisation où le degré d'association p et la concentration en monomères libres sont indépendants de la concentration (la concentration en monomères libres est en principe constante et égale à la concentration d'agrégation critique $c.a.c.$) [90, 184]. Une augmentation continue de la concentration des chaînes de chitosane alkylé non associées peut s'expliquer par une polydispersité relativement élevée des chaînes de chitosane, $M_w/M_n=1,3$, et des micelles.

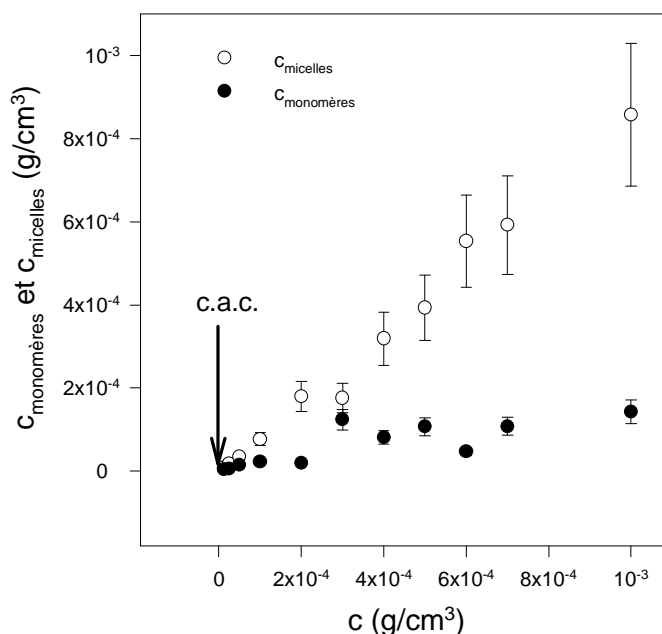


Figure IV-10 : Variation de la concentration en monomères libres (●) et en monomères associés sous forme de micelles (○) en fonction de la concentration totale c de chitosane modifié C8. La flèche indique la concentration d'agrégation critique, $c.a.c.$, avec $T=25^\circ\text{C}$.

III.2. Détermination du degré d'agrégation des micelles

La figure IV-11 représente la variation du degré d'agrégation, p , des micelles déduite à partir de cette analyse en fonction de la concentration totale en chitosane alkylé. Notons que dans ce type d'approche, l'effet du second coefficient du viriel entre les micelles est négligé.

$$p = \frac{M_{micelles}}{M_{monomères}} = \frac{I_{micelles}(q \rightarrow 0)}{Kc_{micelles}M_{monomères}} = \left(\frac{A_{slow}}{A_{fast}} \right)_{q \rightarrow 0} \frac{c_{monomères}}{c_{micelles}} \quad (IV-12)$$

Pour des concentrations inférieures à la concentration d'agrégation critique, c.a.c., le degré d'agrégation, p , est égal à 1 et correspond aux chaînes diluées libres de chitosane alkylé. Dans ce régime ($c < c.a.c.$), les chaînes de polymère sont donc bien isolées les unes par rapport aux autres et ne sont pas encore associées sous forme de micelles. Selon le modèle de micellisation classique [90, 184], le degré d'agrégation p des micelles dans le régime $c.a.c. < c < c^*$ doit être indépendant de la concentration en polymère. Dans notre étude, la barre d'erreur sur le degré d'agrégation est relativement importante. Il est ainsi difficile de dire si la courbe représentant la variation de p avec c présente une légère décroissance dans le régime $c.a.c. < c < c^*$. Cependant, les données révèlent que le nombre d'agrégation p est compris entre 15 et 20 dans la majorité de la gamme de concentrations étudiées dans le régime $c.a.c. < c < c^*$. Au dessus de la concentration d'agrégation critique, c.a.c., les polyélectrolytes associatifs s'associent pour former des agrégats polydisperses caractérisés par un petit nombre d'associations ($p \sim 15-20$) et un grand rayon hydrodynamique (supérieur à 160 nm). Des résultats expérimentaux similaires ont déjà été observés sur des agrégats micellaires polydisperses et lâches de copolymères triblocs [163, 185]. Notons également que des valeurs identiques pour le degré d'agrégation sont souvent observées sur d'autres systèmes de polymères associatifs [186].

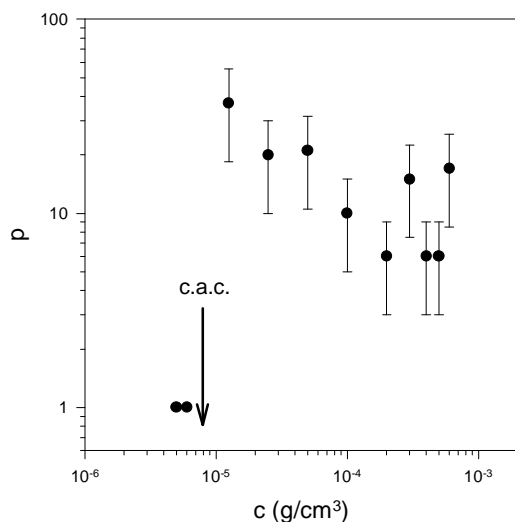


Figure IV-11 : Variation du degré d'agrégation des micelles, p , en fonction de la concentration totale en chitosane modifié C8, c . La flèche indique la position de la concentration d'agrégation critique, c.a.c.. La température est égale à 25°C.

IV. DISCUSSION : STRUCTURE DES MICELLES DANS LE RÉGIME C.A.C.<C<C*

Le mode lent a été attribué à la formation de micelles. La figure IV-8 montre la variation du rayon hydrodynamique apparent et du rayon de giration apparent des micelles dans le régime dilué (régime où la viscosité de la solution est constante). Le rayon de giration apparent des micelles $(R_G)_{micelles, app}$ a été déterminé par la relation suivante :

$$I_{micelles}(q, c_{micelles}) = I_{micelles}(0, c_{micelles}) \left[1 - \frac{1}{3} q^2 (R_G^2)_{micelles, app} \right] \quad \text{si } q(R_G)_{micelles, app} \ll 1 \quad \text{(IV-13)}$$

où $I_{micelles}(0, c_{micelles})$ est l'intensité diffusée associée au mode lent extrapolée à vecteur d'onde nul et $(R_G)_{micelles, app}$ le rayon de giration apparent des micelles. Les résultats montrent que pour toutes les concentrations étudiées dans le régime dilué c.a.c.<C<C*, la valeur de $(R_G)_{micelles, app}$ est égale à 90 ± 10 nm. Notons que la valeur apparente du rayon de giration devrait tendre vers la valeur réelle (obtenue à concentration nulle) car le facteur $2A_2M_{W, micelles}c_{micelles}$ est bien plus petit que 1. L'intensité diffusée étant très faible pour les concentrations inférieures à la concentration d'agrégation critique, c.a.c., il est impossible d'évaluer le second coefficient du viriel entre les monomères libres. La relation entre la moyenne du carré du rayon de giration apparent et du rayon de giration réel est donnée par la relation suivante :

$$(R_G^2)_{micelles, app} = \frac{3\partial \left[\frac{I_{micelles}(0, c_{micelles})}{I_{micelles}(q, c_{micelles})} \right]}{\partial q^2} = \frac{(R_G^2)_{micelles}}{1 + 2A_2M_{W, micelles}c_{micelles}} \quad \text{(IV-14)}$$

Un autre moyen de déterminer la structure des agrégats micellaires est de considérer le rapport $(R_H/R_G)_{micelles}$ [187-189]. Ce rapport a une valeur bien supérieure à $(5/3)^{1/2} = 1,29$ qui est la valeur théorique obtenue pour des sphères dures et mesurée sur des polymères de type étoile [190]. Une structure micellaire possible pouvant expliquer la valeur élevée de $1,65 \pm 0,25$ pour le rapport $(R_H/R_G)_{micelles}$ dans la gamme de concentrations $5 \times 10^{-5} - 10^{-3}$ g/cm³ est une structure sphérique de type " fleur " constituée d'un cœur hydrophobe dense et d'une couronne polyélectrolyte gonflée composée des chaînes principales de chitosane (Figure IV-12). Chaque micelle composée d'environ $p=20$ chaînes de polymère, c'est-à-dire approximativement de 500 greffons hydrophobes, aurait un rayon de giration de 90 nm. Pour une micelle de type " fleur ", le rayon de giration devrait tendre vers le rayon du cœur dense hydrophobe composé de 500 pendentifs hydrophobes [191]. Cependant, il est possible

d'évaluer le nombre de chaînons alkyls C8 constituant le cœur d'une simple micelle de type " fleur " en utilisant le rapport $(4/3)\pi R_G^3/1,2^3 = (\text{volume du cœur})/(\text{volume d'un greffon})$, où 1,2 nm est à peu près la longueur d'un chaînon alkyl constitué de 8 carbones. La valeur de ce rapport ($>10^6$) étant très supérieure à 500, nous pouvons conclure que les agrégats micellaires ne peuvent pas être visualisés comme des "simples micelles de type fleur" composées d'environ $p=20$ chaînes de polymère.

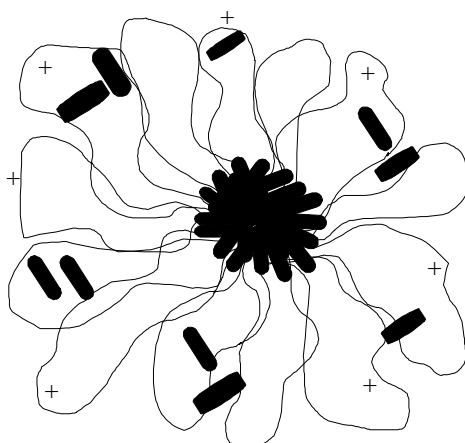


Figure IV-12 : Représentation de la structure d'une micelle de type "simple fleur" composée de $p\sim 20$ chaînes de chitosane alkylé. La longueur d'un pendentif hydrophobe de type C8 étant de 1,2 nm. Cette structure ne permet cependant pas d'expliquer nos données expérimentales.

Les résultats présentés ci-dessus nous conduisent à proposer un autre modèle qui tient également compte des associations hydrophobes intra et intermoléculaires. Les greffons alkyls peuvent s'associer au sein d'une même molécule de chitosane alkylé ou entre des chaînes voisines, la structure des micelles en régime dilué serait ainsi une structure de type " bouquet de fleurs ". Ces fleurs, composées de plusieurs chaînes, seraient interconnectées et seraient composées d'un noyau hydrophobe (ou nodule) et d'une couronne hydrophile polyélectrolyte permettant le pontage avec les fleurs voisines. On obtient ainsi un objet élémentaire dilué composé de fleurs interconnectées et caractérisé par un degré d'agrégation $p\sim 15-20$. Ce sont les interactions intramoléculaires qui favorisent la formation de fleurs (processus d'agrégation fermé) et ce sont les associations alkyles interpolymères concurrentes qui relient les fleurs ensemble et qui sont à l'origine de cette structure micellaire de type " bouquet de fleurs ". Ce " bouquet de fleurs " est caractérisé par un rayon de giration de 90 nm qui dépend essentiellement de la distribution des microdomaines hydrophobes denses. Le rayon hydrodynamique de 160 nm prend en compte la grande couronne polyélectrolyte peu dense de l'objet. Notons également que la grande rigidité intrinsèque des boucles de chitosane composant la couronne, $L_0\sim 80 \text{ \AA}$, peut stabiliser une telle structure et donc être à son origine [180, 183, 186].

Des études théoriques et expérimentales antérieures réalisées sur des solutions aqueuses diluées de polyélectrolytes portant une petite quantité de pendentifs hydrophobes ont déjà montré la formation de branchements intermoléculaires entre des micelles de type "fleur" [176, 180, 183, 192]. Yusa et al. [192] ont étudié des polyélectrolytes portant des pendentifs de cholestérol en utilisant des expériences de turbidité, de RMN ^1H , de fluorescence, de diffusion de la lumière et de viscosité. Sur la base des données expérimentales, un modèle de micelles de type "super-fleurs" présentant des pontages intermoléculaires " est proposé pour les agrégats micellaires (Figure IV-13).

Aussi, nos données expérimentales révèlent une augmentation de $R_{H,micelles}$ avec la concentration en polymère dans la gamme des faibles concentrations (voir Figure IV-8). Ceci peut être interprété par une augmentation du gonflement des boucles des micelles ($p \sim 15-20$) due à l'accroissement des interactions hydrophobes intermicellaires. Le rayon de giration des micelles correspondant approximativement à la distance moyenne entre le centre de la micelle et les microdomaines hydrophobes constituant la micelle est quant à lui constant avec la concentration en polymère.

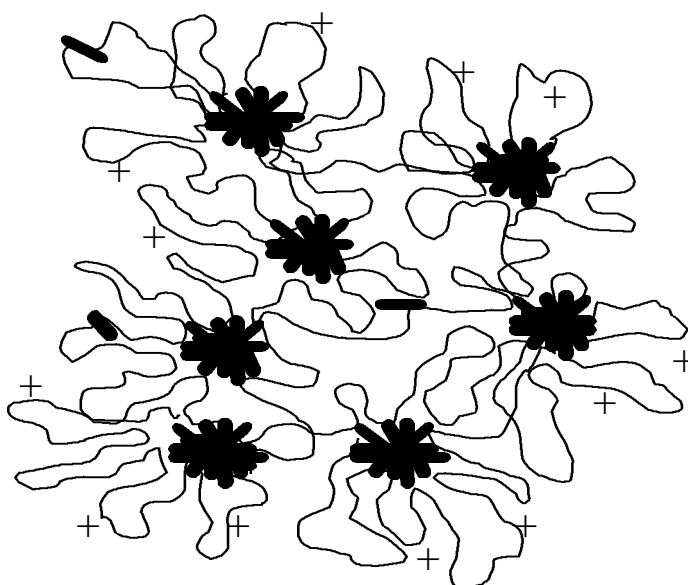


Figure IV-13 : Structure des agrégats micellaires dans le régime dilué $c.a.c. < c < c^*$. Les données expérimentales sont en très bon accord avec cette image de type "bouquet de fleurs" ou "super-fleurs" présentant des pontages intermoléculaires ".

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié la structure des solutions aqueuses diluées de chitosane modifié, c'est-à-dire alkylé. Nous avons identifié quatre régions dans le diagramme de phase (Figure IV-1) déterminé en fonction de la longueur des chaînons alkyls et de la

concentration en polymère à la température de $T=25^{\circ}\text{C}$: (i) une phase de monomères (chaînes de polymère isolées non associées) aux faibles concentrations, (ii) une phase de micelles en équilibre avec les monomères libres, (iii) un domaine biphasique composé d'une phase de gel en équilibre avec une solution visqueuse et enfin, (iv) une phase de gel associatif pour les concentrations élevées en polymère. Nous avons, en combinant les expériences de diffusion statique et dynamique de la lumière, étudié les solutions diluées de chitosane modifié dans les régimes $c < c.a.c.$ et $c.a.c. < c < c^*$.

Le processus d'agrégation est discuté et étudié en détail dans ce chapitre. En particulier, il a été montré que les monomères libres coexistent avec les agrégats micellaires dans la gamme de concentrations comprise entre la concentration d'agrégation critique, $c.a.c.$, et la concentration de recouvrement, c^* . Les chaînes de chitosane alkylé forment des agrégats multipolymères qui peuvent être visualisés comme un assemblage de micelles sphériques de type " fleur ". Ces fleurs sont interconnectées et sont composées d'un cœur hydrophobe dense et d'une couronne hydrophile polyélectrolyte permettant le pontage avec les fleurs voisines. On obtient ainsi des micelles de type " bouquet de fleurs " constituées de $p \sim 15-20$ chaînes de chitosane alkylé.

De plus, la concentration en monomères libres (chaînes non associées) dépend de la concentration totale en polymère, alors que le degré d'agrégation, p , semble être, quant à lui, constant dans tout le régime micellaire dilué. Une concentration en monomères libres non constante s'explique par une polydispersité importante de la population des monomères libres et/ou des micelles. Les expériences de rhéologie, de diffusion de la lumière et des neutrons aux petits angles réalisées sur les réseaux associatifs ($c > c^*$) de chitosane alkylé seront présentées dans le chapitre V. Nous montrerons et discuterons dans le chapitre qui suit de l'évolution de la structure et des propriétés rhéologiques des réseaux de polymères associatifs en fonction de la concentration en polymère dans le régime $c > c^*$.

De plus, comme pour de nombreux polymères téléchéliques, nous avons observé une séparation de phase. Nous avons constaté qu'elle était constituée d'une phase gel de type "solide" en équilibre avec une solution visqueuse.

Chapitre V



PROPRIETES STRUCTURALES ET RHEOLOGIQUES DES RESEAUX DE POLYELECTROLYTES POLYSACCHARIDES ASSOCIATIFS

Chapitre V



PROPRIETES STRUCTURALES ET RHEOLOGIQUES DES RESEAUX DE POLYELECTROLYTES POLYSACCHARIDES ASSOCIATIFS

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié un polysaccharide modifié, c'est-à-dire un polysaccharide sur lequel des pendentifs hydrophobes sont greffés, et caractérisé par un taux de substitution égal à 2% : le chitosane alkylé. Nous avons déterminé son diagramme de phase (Figure V-1) en fonction de la longueur des chaînons alkyls greffés (longueur variant entre 6 et 14 atomes de carbone) et de la concentration en polymère. En présence d'un excès de sel, lorsque la concentration en polymère augmente, nous avons pu délimiter quatre domaines dans le diagramme de phase :

- pour les faibles concentrations, une phase surnageante constituée de chaînes libres de polymère (chaînes isolées non associées).
- à partir de la concentration d'agrégation critique, c.a.c., une phase diluée de micelles " bouquets de fleurs " en équilibre avec les chaînes non associées de chitosane alkylé.
- entre les concentrations c_1 et c_2 , un domaine biphasique constitué d'une phase de type gel en équilibre avec une solution visqueuse.
- et enfin, à partir d'une concentration critique c^* , un réseau associatif caractérisé par un comportement de type gel aux concentrations élevées.

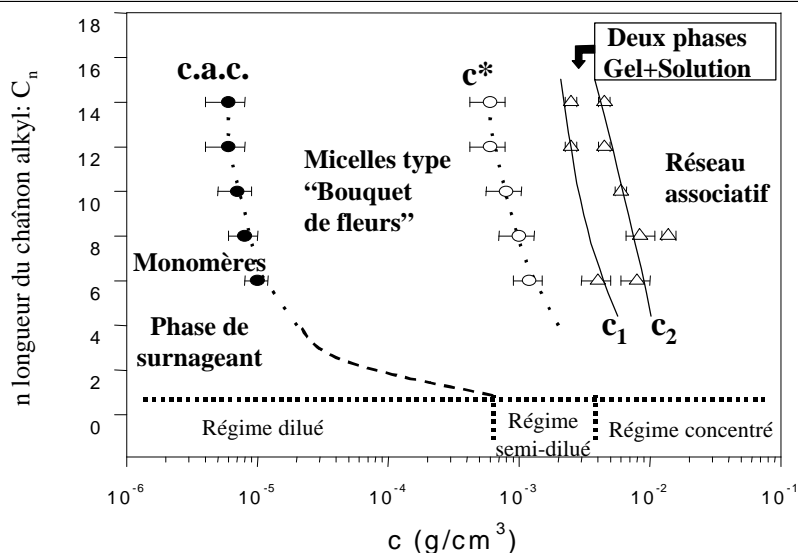


Figure V-1 : Diagramme de phase obtenu dans le plan : longueur des chaînons alkyls greffés – concentration en polymère à la température $T=25^\circ\text{C}$ et en présence de 0,05M de CH_3COONa et de 0,3M de CH_3COOH . Les points (●) représentent la transition monomères (chaînes isolées) – micelles (c'est-à-dire la concentration d'agrégation critique (c.a.c.) déduite à partir des mesures de diffusion statique de la lumière) et les points (○) représentent la transition micelles – réseau associatif (c'est-à-dire la concentration c^* déduite à partir des mesures de viscosité). Le degré d'alkylation est égal à 2%. La longueur des chaînons alkyls est définie par C_n , avec n variant de 6 à 14. Le comportement du chitosane non modifié (c'est-à-dire C_0) est également représenté.

Nous avons montré dans le chapitre IV que le système formait des micelles de type "bouquet de fleurs" pour des concentrations comprises entre la concentration d'agrégation critique, c.a.c., et la concentration critique de recouvrement, c^* . Dans cette gamme de concentrations ($c.a.c. < c < c^*$), le processus d'agrégation, mis en évidence et déterminé par les expériences conjointes de diffusion statique et dynamique de la lumière, est un processus d'agrégation dit "fermé". En effet, le degré d'association des micelles, $p \sim 15-20$, et la taille des micelles $\sim 90\text{nm}$ sont constants avec la concentration en polymère et suivent donc le comportement typique prévu par la théorie micellaire classique en régime dilué. Il faut cependant noter que dans de nombreux cas, le caractère hydrophobe des pendentifs n'est pas assez important. On observe alors un processus d'agrégation dit "ouvert" caractérisé par une augmentation régulière du degré d'association et de la taille des micelles avec la concentration et par la création de micelles très "lâches" et de microgels en régime dilué.

Dans notre cas, le caractère fortement hydrophobe des pendentifs alkyls, ainsi que le faible taux de substitution (égal à 2%) entraînent deux conséquences directes et très importantes :

- (i) on observe la formation d'agrégats micellaires de type "fleurs" ou "bouquet de fleurs", composés de deux parties bien distinctes : un nodule fortement hydrophobe et une couronne fortement hydrophile. Le taux de substitution étant assez faible, la distance entre

deux pendentifs ($\sim 250\text{\AA}$) est suffisante pour permettre la création d'une boucle (un pétale de la fleur).

- (ii) la structure de type "fleur" sera maintenue en régime semi-dilué (conséquence du processus d'agrégation "fermé"). Au-delà de c^* , une augmentation de la concentration entraînera une augmentation du nombre de pontages entre les fleurs voisines, et donc du nombre de pendentifs par nodule. Les propriétés dynamiques et structurales de ce type de réseaux ont été décrites théoriquement par Rubinstein et Semenov [193]. Cependant, aucune étude physique expérimentale n'a permis de confirmer leur modèle. Il faut également noter et rappeler que le comportement de notre système est très voisin de celui des polymères téléchéliques de type HEUR [194, 195] constitués de deux pendentifs hydrophobes (les extrémités).

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'évolution de la structure des réseaux associatifs pour des concentrations supérieures à la concentration de recouvrement c^* et dans le solvant $0,3\text{M CH}_3\text{COOH} + 0,05\text{M CH}_3\text{COONa}$. Les expériences de fluorescence confirment les hypothèses (i) et (ii) décrites ci-dessus : la figure V-2 représente le rapport caractéristique entre les amplitudes des pics 1 et 3, I_1/I_3 , obtenu à l'aide d'expériences conventionnelles de fluorescence en fonction de la concentration en polymère. Ce rapport étant sensible à l'environnement hydrophobe d'une sonde de pyrène, nous observons lors de la formation de domaines hydrophobes une diminution de ce dernier. I_1 représente l'intégrale du pic à 373 nm et I_3 l'intégrale du pic à 384 nm. Lors des expériences de fluorescence, nous avons utilisé comme référence interne le pyrène ($4,9 \times 10^{-7}$ mol/l). Sur cette figure, nous distinguons clairement trois régimes bien distincts :

- le premier régime correspond à la phase diluée des chaînes de chitosane alkylé non associées ($c < c.a.c.$). La valeur du rapport I_1/I_3 est inférieure à celle du solvant (de l'ordre de 1,7) ce qui signifie l'apparition d'associations entre les pendentifs hydrophobes. Ces associations ont déjà été observées dans le chapitre IV et correspondent aux associations intra-chaînes donnant lieu à la formation de micelles " unimoléculaires " ou micelles " monomères " constituées d'une chaîne unique.

- le second régime apparaît pour les concentrations supérieures à la c.a.c. Il est caractérisé sur la figure V-2 par une valeur plateau plus faible du rapport I_1/I_3 . Cette diminution indique ainsi la création de micelles. La valeur relativement constante de ce rapport dans ce régime confirme que le degré d'association p des micelles est constant (plus précisément indique que le nombre de pendentifs par nodule hydrophobe est constant).

- Pour les fortes concentrations ($c > c^*$), le rapport I_1/I_3 diminue fortement et régulièrement avec la concentration. Cette décroissance continue correspond à une augmentation de la densité des microdomaines hydrophobes. La densité des domaines ou des nodules hydrophobes augmente régulièrement avec la concentration car le nombre de pontages entre les fleurs voisines augmente également. Ces gros nodules hydrophobes vont jouer le rôle "d'agrégats jonctions" dans le réseau. Les pontages conduisent ainsi à la formation de microgels et/ou à celle d'un réseau associatif connecté.

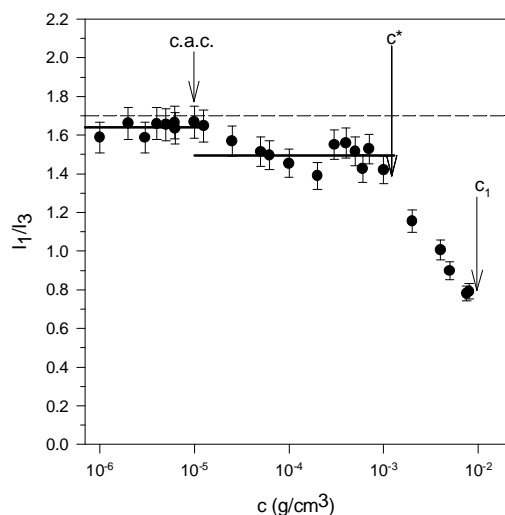


Figure V-2 : Variation du rapport caractéristique I_1/I_3 en fonction de la concentration en polymère. La ligne pointillée correspond au niveau du solvant $\sim 1,7$.

Dans ce chapitre, nous nous sommes principalement intéressés aux propriétés structurales et dynamiques des réseaux associatifs de chitosane alkylé se formant à des concentrations supérieures à la concentration critique c^* . Rappelons que c^* correspond à la concentration à partir de laquelle on observe une forte augmentation de la viscosité de la solution et donc la formation d'un réseau. Les différentes expériences ont été réalisées sur une gamme de concentrations en polymère variant entre $1,25 \times 10^{-3}$ et 10^{-1} g/cm^3 . La combinaison des expériences de diffusion statique et dynamique de la lumière, de diffusion des neutrons aux petits angles et de rhéologie, nous a permis de déterminer les propriétés très particulières de ce type de réseaux en fonction de la concentration. Toutes les expériences ont été réalisées sur des solutions de chitosane alkylé caractérisé par des chaînons hydrophobes constitués de 8 atomes de carbone et appelé par la suite HMC-C8.

I. DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIERE ET DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Les expériences de diffusion du rayonnement (statique et dynamique) ont été réalisées dans le régime $c > c^*$, de part et d'autre de la séparation de phase. Les solutions semi-diluées

étudiées dans ce chapitre étant très concentrées et très visqueuses, voire infiniment visqueuses ("gel solide"), le problème de leur filtration s'est posé pour les expériences de diffusion de la lumière. Pour remédier à cela, nous avons mis au point un protocole expérimental permettant de supprimer les poussières. Une solution à $5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ est préparée dans le solvant habituel (CH_3COOH 0,3M/ CH_3COONa 0,05M) préalablement filtré deux fois sur des membranes de cellulose de $0,1 \mu\text{m}$. La solution a été mise sous agitation en chambre froide pendant 4 jours. Cette solution homogène est ensuite filtrée successivement sur une membrane de cellulose de $8 \mu\text{m}$, puis de $3 \mu\text{m}$ et enfin de $1,2 \mu\text{m}$. Les différentes filtrations sont réalisées lentement afin d'éviter le maximum de perte de produit. Pour concentrer la solution, nous avons utilisé "rotavapor" qui permet de concentrer la solution par évaporation du solvant. Nous avons vérifié à l'aide d'expériences de diffusion de la lumière que seul le solvant a été évaporé. Nous obtenons ainsi des solutions propres et à des concentrations choisies très élevées en jouant sur la quantité de solvant évaporé.

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées au sein du Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay sur le spectromètre PACE avec F. Boué. Les résultats expérimentaux de diffusion statique de la lumière et des neutrons aux petits angles sont présentés sur la figure V-3. Il est important de noter que nous n'observons pas de régime de Guinier, même dans le domaine de la lumière. Dans le régime intermédiaire les données expérimentales font apparaître une transition entre deux domaines. Nous constatons que pour le premier domaine (correspondant au domaine de la lumière) l'intensité diffusée $I(q)$ est proportionnelle à q^{-2} alors que pour le second domaine nous obtenons une dépendance en q^{-3} . La loi en q^{-2} suggère, soit une structure 2D, soit une distribution gaussienne d'objets. D'après l'analyse réalisée dans le chapitre IV dans le régime dilué, une structure 2D semble peu probable. En effet nous avons montré que le système formait des structures micellaires de type "bouquet de fleurs". Il semble ainsi peu probable qu'il puisse former des structures de type feuillets lorsque la concentration augmente. Les objets caractéristiques qui adoptent une distribution gaussienne sont soit les nodules hydrophobes soit les chaînes qui composent le réseau. Les nodules des "agrégats fleurs" formés de pendentifs à fort caractère hydrophobe étant très denses, ils devraient diffuser beaucoup. C'est pourquoi, aux grandes échelles d'observation (gamme de la diffusion de la lumière), il est tout à fait probable de distinguer une distribution gaussienne des nodules hydrophobes (donc des "agrégats fleurs") répartis dans le réseau. Enfin, la dépendance en q^{-3} indique la présence d'agrégats. Ces agrégats sont incontestablement les agrégats micellaires de type "fleurs". A ces échelles de vecteurs d'onde, on observe un objet caractéristique très dense qui représente une jonction du réseau et

donc l'objet élémentaire de ce dernier. Le dessin représenté sur la figure V-6, et repris de l'étude de Rubinstein et Semenov [193] permet de visualiser ce modèle. Lorsqu'on continue à augmenter la valeur de q , on observe une transition entre le régime en q^{-3} et un régime en q^{-1} (lorsque q augmente). Ce type de transition a déjà été observé sur des solutions de hyaluronane à faible force ionique [20]. Le régime en q^{-1} correspondrait ainsi à la structure locale en " bâton " de la chaîne principale semi-rigide de chitosane. La transition classique des chaînes vermiformes entre le régime en "bâtons" et celui de chaînes gaussiennes est masquée par le signal en q^{-3} des agrégats micellaires. Enfin, aux très grands vecteurs d'onde on observe une décroissance beaucoup plus faible. Dans ce régime, on a accès à la structure locale des monomères dans le solvant. Ce point ne fait pas à l'heure actuelle l'objet de notre étude.

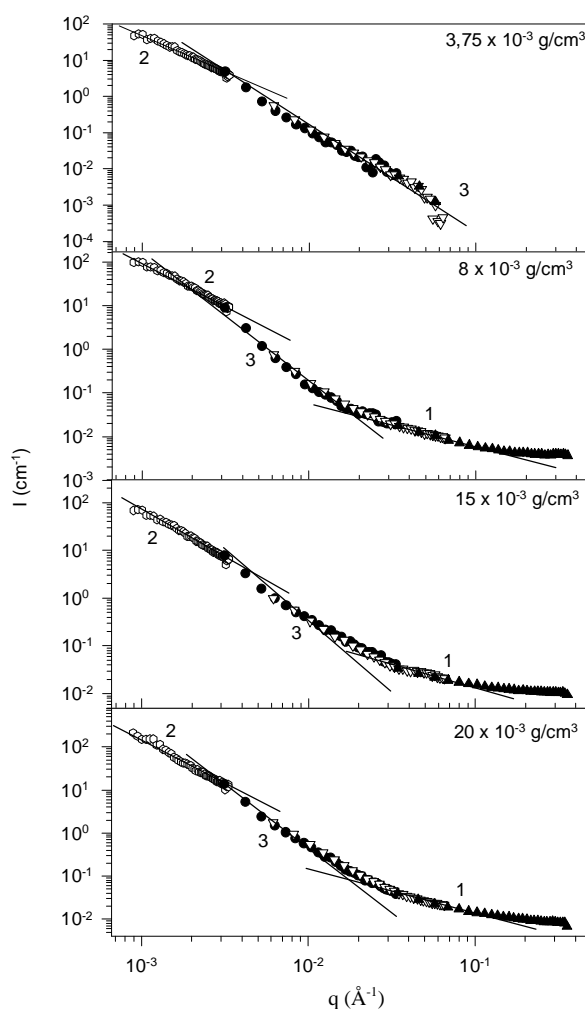


Figure V-3 : Variation de l'intensité diffusée en unité absolue (cm^{-1}) avec q sur quatre domaines de vecteur d'onde (lumière et neutrons) : $5,95 \times 10^{-4} \leq \text{Å}^{-1} \leq 3,31 \times 10^{-3}$ (\circ : lumière) ; $3,15 \times 10^{-3} \leq \text{Å}^{-1} \leq 3,36 \times 10^{-2}$ (\bullet) ; $6,1 \times 10^{-3} \leq \text{Å}^{-1} \leq 6,48 \times 10^{-2}$ (∇) ; $3,43 \times 10^{-2} \leq \text{Å}^{-1} \leq 3,55 \times 10^{-1}$ (\blacktriangle). Les droites représentent respectivement les pentes de -2, -3 et -1. Les solutions ont été étudiées de part et d'autre de la séparation de phase.

II. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

II.1. Fonction d'autocorrélation temporelle

Les figures V-4a et V-4b représentent une illustration typique de la fonction d'autocorrélation temporelle des fluctuations de concentration, $g^{(1)}(q,t)$, obtenue pour des solutions de chitosane alkylé dans le régime $c > c^*$. Nous observons que dans ce domaine de concentration le facteur de structure dynamique $g^{(1)}(q,t)$, est bimodal, c'est-à-dire qu'il est caractérisé par la somme de deux relaxations séparées distinctement dans le temps. Les fenêtres des figures V-4a et V-4b montrent la fonction normée de distribution temporelle des relaxations $A(t)$ obtenue par la méthode d'analyse " Contin " [120, 121]. Un résultat pertinent de cette expérience est que pour les petits angles de diffusion le mode lent de la fonction d'autocorrélation est caractérisé par une simple exponentielle (Figure V-4a) tandis que pour les grands angles de diffusion (Figure V-4b) ce mode lent est décrit par une exponentielle étirée. Ce comportement original est observé pour chaque concentration dans le régime $c > c^*$ (de part et d'autre de la séparation de phase). Pour analyser les données de diffusion quasi-élastique de la lumière, la fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique diffusé, $g^{(1)}(q,t)$, a donc été ajustée en utilisant l'équation générale suivante :

$$g^{(1)}(q,t) = A_{fast}(q)e^{-\left(\frac{t}{\tau_{fast}}\right)} + A_{slow}(q)e^{-\left(\frac{t}{\tau_{slow}}\right)^\gamma} \quad (V-1)$$

avec $A_{fast}(q) + A_{slow}(q) = 1$. τ_{fast} et τ_{slow} sont respectivement les temps de relaxation caractéristiques associés au mode rapide et au mode lent. $A_{fast}(q)$ et $A_{slow}(q)$ représentent les amplitudes correspondantes.

Les résultats de l'ajustement obtenus à partir de l'équation V-1 montrent que $\gamma=1$ pour les faibles angles de diffusion et que $\gamma \approx 2/3$ pour les grands angles de diffusion. Nous avons également utilisé la méthode d'analyse classique " Contin ", notamment pour la détermination de τ_{fast} et de A_{fast} , ce mode de relaxation rapide étant caractérisé par une amplitude relativement faible. Dans le cas du mode rapide, nous constatons qu'il existe un très bon accord entre les résultats obtenus à l'aide de l'équation V-1 et de la méthode " Contin ".

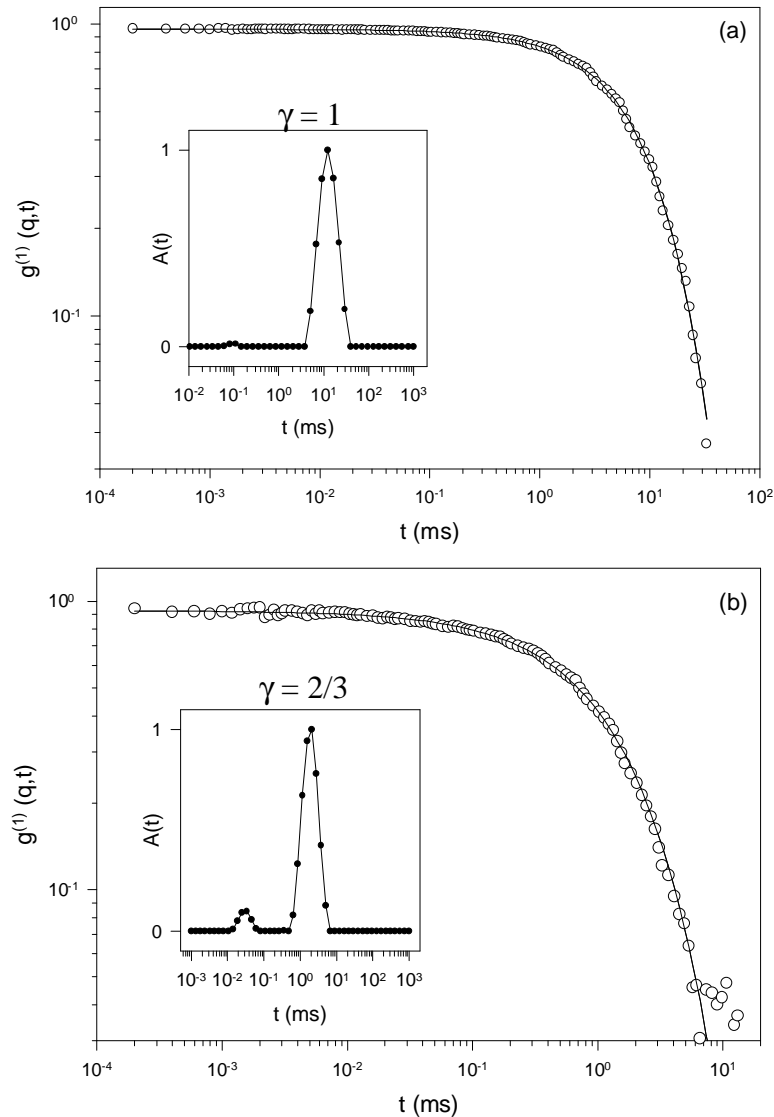


Figure V-4 : Représentation en coordonnées logarithmiques de $g^{(1)}(q,t)$ pour un angle de diffusion (a) $\theta = 50^\circ$ et (b) $\theta = 120^\circ$. La ligne noire représente l'ajustement obtenu avec l'expression V-1. La fenêtre représente la fonction de distribution temporelle des relaxations, $A(t)$, obtenue par la méthode " Contin ". Ces données ont été obtenues sur des solutions de chitosane alkylé C8 à une concentration égale à $3,75 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, c'est-à-dire pour $c > c^*$.

II.2. Etude du mode lent

La variation typique du temps caractéristique associé à la relaxation lente, τ_{slow} , en fonction du vecteur d'onde de transfert pour des concentrations supérieures à c^* est présentée sur la figure V-5a. L'analyse de cette figure montre clairement la présence d'une transition entre une dépendance en q^{-2} et une dépendance en q^{-3} . q^* représente le vecteur d'onde critique séparant le régime pour lequel $\tau_{\text{slow}} \sim q^{-2}$ et $\gamma=1$ et le régime pour lequel $\tau_{\text{slow}} \sim q^{-3}$ et $\gamma=2/3$. L'origine physique du temps caractéristique τ_{slow} est donc différente suivant la valeur du vecteur d'onde de transfert.

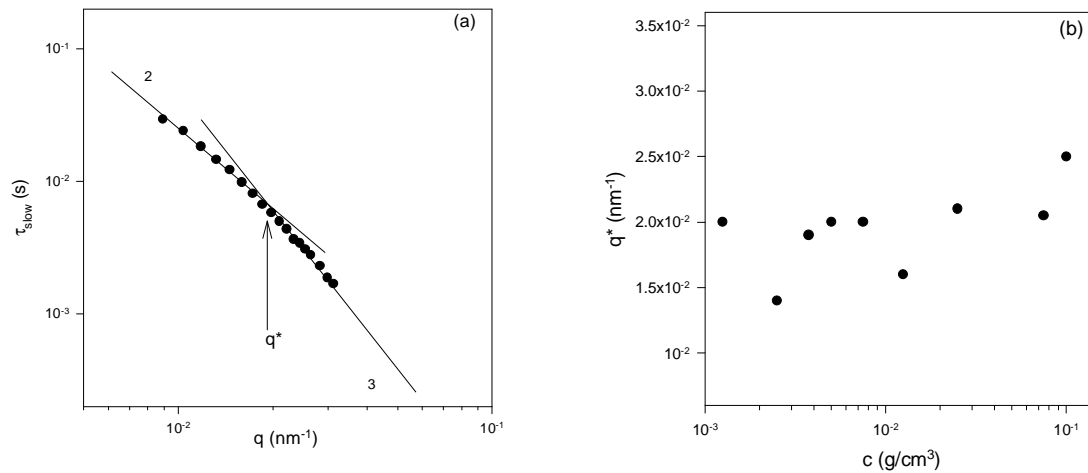


Figure V-5 : a) Variation typique du temps associé au mode lent en fonction du vecteur d'onde de transfert pour des concentrations $c > c^*$. L'exemple illustré correspond à une concentration égale à $3,75 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. b) Représentation de la dépendance de q^* avec la concentration en polymère. q^* représente la transition entre le régime où $\tau_{\text{slow}} \sim q^{-2}$ et le régime où $\tau_{\text{slow}} \sim q^{-3}$.

La dépendance de τ_{slow} en q^{-2} observée pour les petits vecteurs d'onde correspond à la diffusion coopérative d'objets constituant le réseau associatif. Ces objets sont certainement les "agrégats fleurs" qui constituent ce réseau et qui jouent le rôle de points de jonction. Il est

ainsi possible de déterminer un coefficient de diffusion $D_{\text{slow}} = \left(\frac{1}{\tau_{\text{slow}} q^2} \right)_{q^2 \rightarrow 0}$, dans le régime des petits angles de diffusion.

La dépendance en q^{-3} observée pour les grands vecteurs d'onde et accompagnée par une valeur du coefficient d'étirement γ de l'ordre de $2/3$ est caractéristique de la présence de modes intradynamiques. Ainsi pour des échelles d'observation plus petites, on observe la relaxation de structures non compactes, sans aucun doute les chaînes de type Rouse-Zimm constituant la couronne des fleurs et les pontages entre les fleurs voisines.

A partir des résultats expérimentaux, deux modèles peuvent permettre de déterminer la signification physique de q^* :

i) Premier modèle

Les résultats obtenus à partir de D_{slow} et de la relation de Stokes-Einstein en utilisant la viscosité de la solution montrent que les "agrégats fleurs" sont caractérisés par une taille supérieure à q^{-1} , c'est-à-dire supérieure à 200 nm ($\geq 250 \text{ nm}$). La dépendance en q^{-2} de τ_{slow} observée aux petits angles de diffusion pourrait ainsi correspondre à la diffusion coopérative de ces objets très denses et plus grands que q^{-1} . Aux grandes échelles d'observation ($q < q^*$), ces objets (plus grands que q^{-1}) apparaissent denses et conduisent donc ainsi à une

dépendance de τ_{slow} en q^{-2} . Aux petites échelles d'observations ($q > q^*$) ces objets semblent peu denses et on mesure ainsi les modes intradynamiques de la structure ($\tau_{\text{slow}} \sim q^{-3}$). La valeur de q^* pourrait ainsi représenter le "paramètre de densité" des agrégats micellaires jonctions constituant le réseau. Si tel est le cas, la densité des agrégats, et donc la valeur de q^* devraient augmenter avec la concentration, contrairement à nos résultats présentés sur la figure V-5b. De plus les résultats de diffusion statique de la lumière et des neutrons aux petits angles ne sont pas en accord avec ce modèle : en effet, dans le régime où on observerait des objets denses plus grands que q^{-1} et conduisant à une dépendance de τ_{slow} en q^{-2} , il est très peu probable d'observer une intensité variant en q^{-2} . Il n'est donc pas possible d'utiliser la viscosité de la solution pour évaluer la taille des agrégats fleurs, ces derniers étant très probablement beaucoup plus petits comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent.

ii) Second modèle

Dans ce modèle, nous considérons un réseau macroscopiquement homogène constitué de nodules et de couronnes denses, c'est-à-dire d'agrégats micellaires interconnectés. La dépendance en q^{-2} observée pour les petits vecteurs d'onde correspond à une diffusion d'objets, ces objets étant les "agrégats fleurs" denses. Le temps de diffusion est très long puisque les pontages avec les agrégats voisins doivent se rompre pour permettre la diffusion.

Pour les grands vecteurs d'onde, c'est-à-dire pour des échelles d'observation q^{-1} inférieures à la taille de l'agrégat, nous observons une dépendance en q^{-3} . Cette dépendance est caractéristique des modes intradynamiques caractérisant la structure interne des agrégats. L'inverse de q^* , représente donc la taille ou le rayon de giration de l'objet micellaire qui est une " fleur " (Figure V-6). Sur la figure V-5b, nous remarquons que lorsque la concentration en polymère augmente, la taille de l'objet, q^*^{-1} , semble être constante et est de l'ordre de 50 nm. De plus, nous avons montré dans le chapitre IV, que les " bouquets de fleurs " constituant le régime dilué étaient caractérisés par un rayon de giration de l'ordre de 90 nm. Il semble donc tout à fait raisonnable de penser que les fleurs constituant le gel associatif aient une taille de l'ordre de 50 nm. De plus cette taille est constante avec la concentration. En effet une augmentation de la concentration entraînera une augmentation du nombre de pontages entre les fleurs voisines mais pas une augmentation de la taille de ces dernières. La dépendance de $I(q)$ en q^{-2} observée pour les grandes échelles d'observation en diffusion statique et correspondant à une distribution gaussienne et aléatoire des nodules et est en bon accord avec ce modèle. La dépendance $I \sim q^{-3}$ correspond au signal des agrégats (Figure V-6). La densité

des agrégats augmente avec la concentration, et c'est pourquoi l'intensité diffusée augmente également dans le régime $c > c^*$ avec la concentration (cf Figure IV-3).

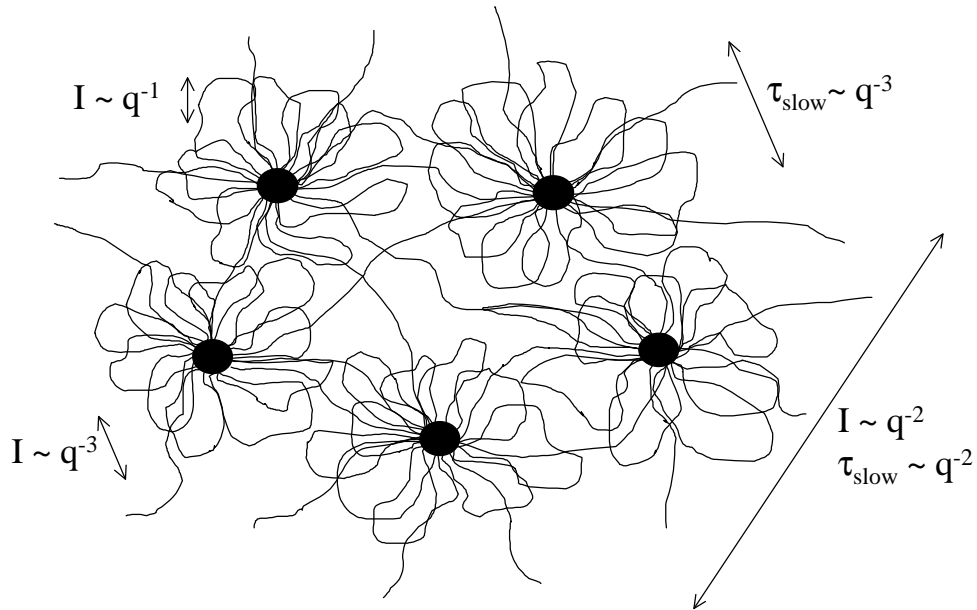


Figure V-6 : Représentation du modèle proposé dans le cas où $q^{*-1} \sim 50\text{nm}$ représente la taille des "agrégats fleurs" interconnectés constituant le réseau associatif.

II.3. Etude du mode rapide

L'analyse du mode rapide a montré que ce dernier est un mode diffusif avec un temps caractéristique, τ_{fast} , proportionnel à q^{-2} . Il est alors possible de calculer un coefficient de

diffusion rapide, $D_{fast} = \left(\frac{1}{\tau_{fast} q^2} \right)_{q^2 \rightarrow 0}$, pour chaque concentration en polymère dans le

régime $c > c^*$ (Figure V-7a). Différentes hypothèses concernant l'origine de ce mode rapide sont présentées ci-dessous :

i) Les résultats obtenus à partir de la relation de Stokes-Einstein et de la viscosité du solvant montrent que la taille hydrodynamique obtenue est de l'ordre de 7nm. Cette taille pourrait être assimilée à une maille du réseau associatif.

ii) Rubinstein et Semenov [193] ont montré l'existence de plusieurs temps caractéristiques dans le régime concentré $c > c^*$. Un temps caractéristique rapide correspond au temps de diffusion, τ_0 , d'un pendentif hydrophobe entre deux nœuds c'est-à-dire au temps nécessaire à un pendentif hydrophobe libéré pour diffuser et se reconnecter à un autre nodule. Ce temps est beaucoup plus rapide que le temps de Rouse ou de reptation des chaînes puisqu'il ne fait intervenir qu'un seul pendentif hydrophobe.

iii) La dernière hypothèse est que ce temps représente la diffusion coopérative de chaînes non associées dans les mailles du réseau. Or cette hypothèse semble peu probable puisque dans ce cas, la taille des chaînes libres serait de l'ordre de 7 nm alors que nous avons montré dans le chapitre IV qu'elle était de l'ordre de 14 nm. De plus, il est très difficile d'imaginer de trouver des chaînes libres non connectées dans ce régime.

L'amplitude de ce mode diminue lorsque q diminue ou lorsque la concentration augmente car le signal des agrégats micellaires devient prédominant dans ces cas.

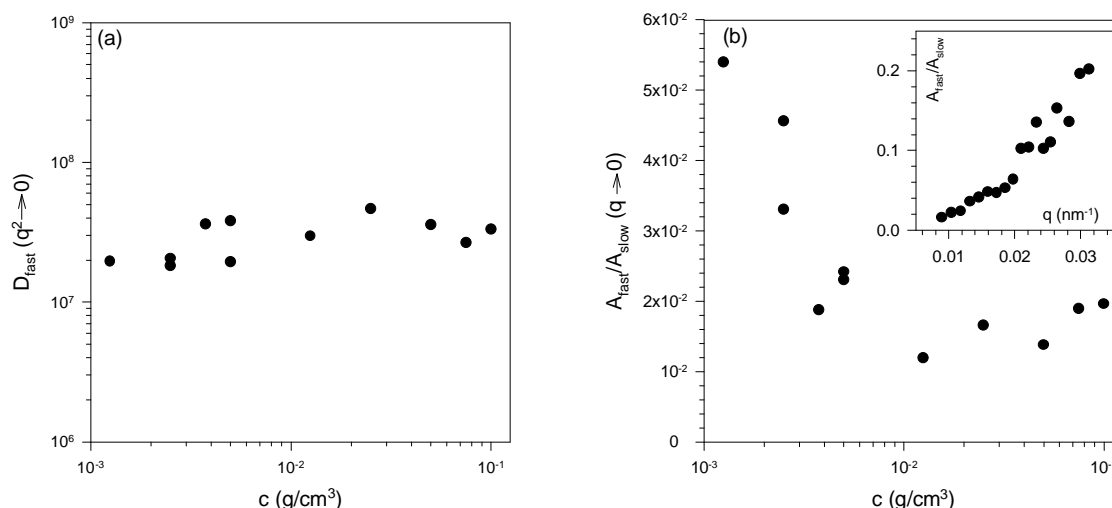


Figure V-7 : a) Représentation de la variation du coefficient de diffusion rapide, D_{fast} , obtenu à vecteur d'onde de transfert nul avec la concentration. b) Dépendance du rapport A_{fast}/A_{slow} extrapolé à $q=0$ en fonction de la concentration. La fenêtre représente la variation de ce rapport en fonction de q pour une concentration égale à $5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

III. PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Nous avons réalisé des expériences de rhéologie sur les réseaux associatifs ($c > c^*$) de chitosane modifié en fonction de la concentration. Les expériences ont été réalisées au CEA de Grenoble au sein du laboratoire SPrAM en collaboration avec Pierre Terech. Aux concentrations élevées, ces réseaux correspondent à une phase de gel constituée de micelles entassées interconnectées (Figure V-6). Dans un premier temps, un balayage en contrainte a été réalisé. La figure V-8 représente le module de conservation ou module élastique, G' , en fonction de la contrainte, σ , pour trois échantillons de chitosane alkylé et pour une fréquence fixée à une valeur égale à $f=1\text{Hz}$. Ces trois concentrations correspondent à des concentrations supérieures à c_2 et à des comportements très différents. En effet, dans cette expérience, c varie entre $15 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ et 10^{-1} g/cm^3 .

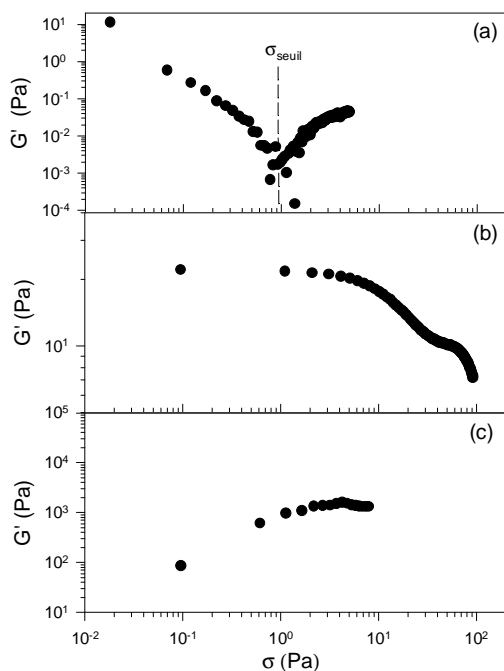


Figure V-8 : Variation du module élastique, G' , en fonction de la contrainte, σ , pour une fréquence fixe de $f = 1$ Hz et pour différentes concentrations : $c=15 \times 10^{-3}$ g/cm³ (a), 20×10^{-3} g/cm³ (b) et 10^{-1} g/cm³ (c).

Nous pouvons déterminer pour l'échantillon de concentration égale à 15×10^{-3} g/cm³ une contrainte seuil due à une chute très importante de G' lorsque la contrainte augmente. Lorsque la contrainte seuil est atteinte, le module élastique présente une augmentation significative qui pourrait s'expliquer par un réarrangement des chaînons hydrophobes. La chute immédiate et importante de G' s'explique par la présence d'un réseau peu connecté très fragile. Cette hypothèse est très probable dans la mesure où une augmentation de la concentration va introduire des pontages entre les micelles de type "bouquet de fleurs". On va ainsi observer la création de microgels peu connectés entre eux. La chute importante de G' avec σ confirme et montre que ces microgels sont peu connectés et forment ainsi un réseau fragile à cette concentration. Sous l'effet d'une contrainte, les connections se cassent instantanément et on observe une solution de microgels caractérisée par un module très faible. Lorsque la concentration augmente (échantillon de concentration égale à 20×10^{-3} g/cm³), on constate que le système est bien connecté dans la mesure où on observe un plateau correspondant à un régime linéaire. Notons que le premier plateau n'est pas très étendu. L'absence d'un domaine linéaire au début de l'application de la contrainte pourrait impliquer une distorsion inélastique du système. Par contre, nous remarquons par la suite un second plateau qui correspond à une pure élasticité du matériau. La valeur de G' étant relativement faible à cette concentration, on peut conclure que le nombre d'enchevêtrements ou de jonctions est encore assez faible, donc que le réseau est encore assez fragile. Pour des concentrations élevées (échantillon de concentration égale à 10^{-1} g/cm³), le modèle est linéaire et la valeur de G' est très élevée : le système peut donc être assimilé à un solide.

Notons que le module élastique augmente fortement avec la concentration en polymère. Rappelons que le module plateau, G_0 , obtenu lorsque G' est constant ou à fréquence infinie, est relié à la densité de chaînes mécaniquement actives dans le réseau, ν .

$$G_0 = \nu RT \quad (V-2)$$

Dans notre cas, ν est relié au nombre de jonctions (donc de nodules) du réseau associatif. Ce résultat confirme les résultats observés précédemment à savoir que lorsque la concentration augmente, le nombre de pontages entre les micelles voisines augmente très fortement.

Connaissant la contrainte seuil, nous avons pu réaliser des expériences en balayage de fréquences pour une contrainte de 0,5 Pa, c'est-à-dire inférieure à la valeur seuil. Pour chaque échantillon, nous avons observé l'évolution du module élastique, G' , et du module visqueux, G'' , en fonction de la fréquence, f . La figure V-9 représente cette évolution pour les différentes solutions de chitosane alkylé étudiées.

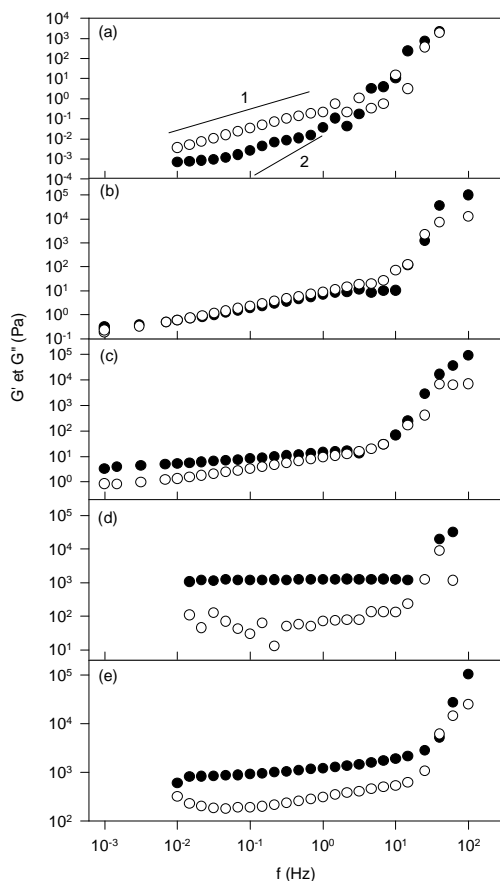


Figure V-9 : Evolution du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence pour différents échantillons de chitosane modifié C8 de concentration égale à $c = 15 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (a), $17 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (b), $20 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (c), $50 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (d) et 10^{-1} g/cm^3 (e). Les symboles pleins correspondent à G' et les symboles vides à G'' .

La variation du module élastique, G' , et du module visqueux, G'' , pour le système étudié à la concentration de $15 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ présente le comportement typique d'un liquide. En effet, le module de perte, G'' , est supérieur au module de conservation, G' , dans la gamme des basses fréquences. De plus, G'' varie avec ω et G' semble montrer une variation plus importante c'est-à-dire une variation proche de ω^2 comme il est prévu pour les liquides de

Maxwell. La valeur où G' et G'' se croisent correspond au point de gel, c'est-à-dire au temps de relaxation caractéristique du réseau. Dans le cas des réseaux de polymères téléchéliques, ce temps a été attribué au temps d'échange d'une extrémité hydrophobe entre deux nodules [195]. Dans le cas des polymères associatifs composés de plusieurs pendentifs, plusieurs autres temps de relaxation rhéologiques existent : temps de relaxation de la conformation des chaînes (Rouse ou reptation suivant le régime de concentrations) et temps de "saut" des micelles (voir partie IV). Même si ce système ressemble à un gel d'un point de vue visuel, il est, de part son étude rhéologique, un liquide de viscosité très élevée. A $17 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, G' et G'' se superposent et il devient difficile de dire si le système a un comportement de type liquide ou gel. Il est à noter que lorsqu'on regarde attentivement le module visqueux, G'' , du système à la concentration $20 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, on observe une très légère diminution (minimum) de ce module aux faibles fréquences. Ce phénomène est également observé pour le système de forte concentration ($c=10^{-1} \text{ g/cm}^3$). Il est cependant très difficile de savoir dans ce cas si le système est un solide ou un liquide de Maxwell tronqué. Par contre, pour la concentration égale à $c=50 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, le module élastique étant horizontal, le système présente le comportement typique d'un gel solide comme cela avait été observé visuellement. Notons également que pour des concentrations suffisamment élevées (supérieures ou égales à $20 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) la valeur de G' est supérieure à celle de G'' dans tout le domaine de fréquences. De plus pour les concentrations de $50 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ et de 10^{-1} g/cm^3 , G' et G'' présentent des variations parallèles et constantes en fonction de la fréquence. Ce comportement est caractéristique des matériaux de type " gels solides ".

Nous avons également réalisé des expériences d'écoulement à l'équilibre pour les différentes solutions de chitosane alkylé étudiées. La figure V-10 représente la variation de la viscosité de la solution, η , en fonction du gradient de cisaillement, $\dot{\gamma}$, pour quatre échantillons de chitosane alkylé.

Quelle que soit la concentration de l'échantillon, le système présente un comportement rhéofluidifiant aux forts gradients de cisaillement. Le caractère rhéofluidifiant augmente fortement avec la concentration en polymère. Notons également que la pente de la variation observée aux forts gradients (domaine rhéofluidifiant) est environ égale à 1, comme cela est généralement observé pour les systèmes polymères [194]. Lorsqu'on augmente la concentration (c'est-à-dire $c \geq 17 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$), la courbe est similaire à celle déjà observée et reportée pour des polymères associatifs de type téléchélique [195]. On constate successivement, lorsque $\dot{\gamma}$ augmente, un plateau newtonien suivi d'une augmentation de la

viscosité (domaine rhéoépaississant) puis une forte diminution de cette dernière (domaine rhéofluidifiant). Le maximum correspondant au domaine rhéoépaississant apparaît d'autant plus tôt que la concentration augmente. L'origine de ces domaines sera discutée dans la partie suivante.

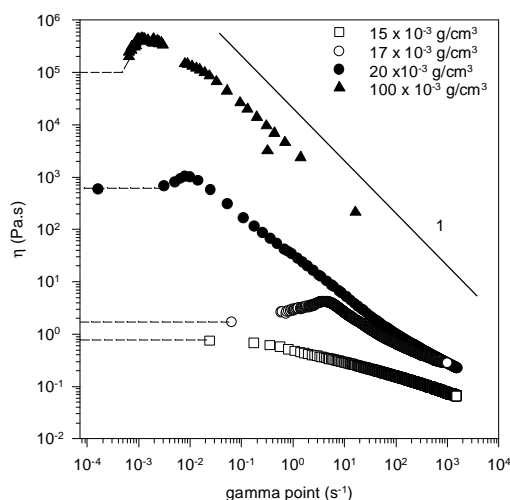


Figure V-10 : Variation de la viscosité de la solution η en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour des échantillons de chitosane modifié C8 de concentration égale à $c=15 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (\square), $17 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (\circ), $20 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (\bullet) et 10^{-1} g/cm^3 (\blacktriangle). La droite représente une pente de 1.

IV. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

IV.1. Régime micellaire $c.a.c. < c < c^*$

Dans ce régime micellaire, les chaînons alkyls s'associent de façon intra et intermoléculaire pour former des micelles de type "bouquets de fleurs". Les pendentifs étant fortement hydrophobes, les associations intra-polymères conduisent à la formation d'une micelle sphérique de type "fleur" dans laquelle un microdomaine hydrophobe dense formé à partir des associations alkyles est entouré et stabilisé par des boucles constituées de segments de chaînes de chitosane. Les associations inter-polymères concurrentes lient les fleurs entre elles pour ainsi former les micelles de type "bouquets de fleurs". L'étude du processus d'agrégation de ces micelles montre que le nombre d'agrégation, p , est constant et égal à 15 – 20 dans tout le régime $c.a.c. < c < c^*$, comme cela est prédit par la théorie micellaire classique. De plus, les monomères (chaînes isolées non associées) coexistent avec les agrégats micellaires. Pour nos échantillons, les pendentifs présentant un caractère fortement hydrophobe, les expériences combinées de diffusion statique et dynamique de la lumière [147] ont montré que la formation des micelles suit un mécanisme d'association dit "fermé" (nombre d'agrégation constant) et que les micelles conservent leur taille ($\sim 90 \text{ nm}$) et leur nombre de pendentifs alkyls (~ 500) dans toute la gamme de concentrations $c.a.c. < c < c^*$. Dans notre étude, la formation de micelles de type "bouquets de fleurs" en régime dilué est

un processus d'agrégation dit " fermé ", suivi par une seconde association dite " ouverte " pour former une structure associée plus large dans le régime $c > c^*$.

IV.2. Régime $c > c^*$

IV.2.1. Effet de la concentration

A partir d'une concentration supérieure à la concentration critique de recouvrement, c^* , la solution est entièrement " remplie " par des structures associées semblables à des microgels (micelles associées) ou des micelles de type " fleurs " reliées intermoléculairement. Lorsque la concentration en polymère augmente, un processus d'association conduisant à la formation de ponts entre les micelles voisines apparaît. Un réseau connecté formé par la percolation des ponts conduit ainsi à une forte augmentation de la viscosité de la solution. Dans ce régime, les chaînes de polymère forment un réseau dans lequel les fleurs jouent le rôle de jonctions. A faible concentration en polymère ($c=15 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$), nous observons d'abord un réseau faiblement connecté et très fragile, avec la formation de microgels non connectés sous cisaillement ou dilution (Figure V-12).

A la concentration $c=20 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, le réseau est connecté. Cependant, la percolation du réseau est encore assez fragile car les valeurs du module élastique, G' , de l'ordre de 20 Pa à faible contrainte, restent relativement faibles.

Pour des concentrations plus importantes en polymère, nous obtenons un réseau associatif entièrement connecté, c'est-à-dire un gel qui présente un comportement rhéologique de type " solide " (Figure V-12). Dans ce régime de concentrations ($c=10^{-1} \text{ g/cm}^3$), la structure du réseau est très rigide et les valeurs du module élastique sont très élevées ($\sim 1000 \text{ Pa}$) et comparables à celles d'un solide. Aux très hautes concentrations le nombre de pontages domine largement celui de boucles. De plus les pontages sont enchevêtrés.

Lorsque G' atteint une valeur plateau à haute fréquence, le plateau est généralement défini comme le module plateau, G_0 . La viscosité à gradient de cisaillement nul varie alors comme [196] :

$$\mathbf{h} \left(\dot{\mathbf{g}} = 0 \right) = \tau_R G_0 \quad (\text{V-3})$$

où τ_R est le temps de relaxation caractéristique de la structure. Ici G_0 est relié à la densité numérique des chaînes mécaniquement actives, c'est-à-dire au nombre de jonctions ou de pontages, ν :

$$G_0 = \mathbf{u}kT \quad (\text{V-4})$$

Comme nous ne pouvons pas observer une région plateau pour G' à faible concentration en polymère, il n'est pas possible de déduire un module plateau et donc un temps de relaxation caractéristique fiable. A partir de l'intersection (lié à τ_R) de G' et G'' et de la viscosité à gradient nul, on peut estimer à l'aide de l'équation V-3 une valeur pour G_0 de l'ordre de 2,8 Pa pour $c = 15 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Cependant, nous pouvons affirmer que la valeur de G' (donc de G_0) augmente avec la teneur en polymère. A haute concentration en polymère, G' et G'' sont parallèles comme cela est prédit pour les gels. Le nombre de chaînes mécaniquement actives, donc le nombre de ponts entre les cœurs hydrophobes augmente clairement avec la concentration en polymère. L'augmentation de la concentration en polymère induit des transitions boucles - ponts (c'est-à-dire une augmentation du rapport entre le nombre de ponts et le nombre de boucles) ce qui conduit à un accroissement significatif du nombre de jonctions (ou de pontages) dans le réseau associatif.

IV.2.2. Dynamique des chaînes et des micelles dans le régime $c > c^*$

Rubinstein et Semenov [193] ont récemment développé un modèle théorique qui permet de décrire ce type de réseaux associatifs composés de micelles " fleurs " à base de polymères associatifs greffés. Les agrégats micellaires fleurs contrôlent la dynamique du réseau. Ces auteurs ont mis en évidence plusieurs temps de relaxation :

i) Dissociation d'un pendentif

Le processus élémentaire dans la dynamique du réseau est la dissociation d'un pendentif d'un agrégat et son association avec un autre. Le temps de vie d'un pendentif au sein d'un agrégat " fleur " est :

$$\mathbf{t}_b = \mathbf{t}_0 \exp \mathbf{e}_{tot} \quad (\text{V-5})$$

où $\mathbf{t}_0 \approx \frac{\mathbf{h}_s a^3}{kT}$ est le temps caractéristique de diffusion d'un pendentif et $\mathbf{e}_{tot} kT$ l'énergie d'activation correspondant à la dissociation du pendentif. Le temps $\tau_{fast} \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ s}$ mesuré en diffusion dynamique de la lumière est beaucoup plus élevé que $\tau_0 \sim 4 \times 10^{-10} \text{ s}$. τ_{fast} correspond donc plutôt à la diffusion coopérative des mailles du réseau.

ii) Diffusion des chaînes

Le temps de relaxation de la conformation des chaînes dépend du régime de concentrations. Ce temps, τ_{conf} , dans le gel micellaire correspond au temps de Rouse pour des chaînes non enchevêtrées ($c^* < c < c_e^*$),

$$\mathbf{t}_{conf} = \mathbf{t}_{Rouse} = \mathbf{t}_b f^2 \quad (\text{V-6})$$

(avec f le nombre de pendentifs par chaîne et c_e^* la concentration à partir de laquelle on observe des enchevêtrements) ou au temps de reptation pour des chaînes enchevêtrées :

$$\mathbf{t}_{conf} = \mathbf{t}_{rep} = \mathbf{t}_b f^3 g(c) \quad (\text{V-7})$$

où $g(c)$ représente une fonction qui dépend du régime de concentrations et des conditions d'enchevêtrements.

iii) Dynamique des agrégats micellaires " fleurs "

Les micelles fleurs " sautent " d'une position à une autre, en d'autres termes elles diffusent. Ce processus demande une énergie d'activation très élevée qui est en partie reliée à la déformation de la micelle diffusante et de ses voisines. Le temps de " saut micellaire ", τ_h , qui correspond au temps de relaxation rhéologique terminal, est donc très long (non mesurable dans nos expériences de rhéologie). Le mouvement des micelles peut suivre deux cinétiques. Dans la cinétique 1, le système est relaxé à tout moment par le processus de "sauts" :

$$\mathbf{t}_{h1} \approx \mathbf{t}_{conf} \exp\left(\frac{\Delta F}{kT}\right) \quad (\text{V-8})$$

ΔF représente l'énergie de déformation. Dans le processus cinétique 2, les micelles se préparent pour le saut en transformant tous les anciens ponts en boucles (l'énergie correspondante est F_b).

$$\mathbf{t}_{h2} = \frac{R^2}{D_m} \exp\left(\frac{F_a}{kT}\right) + \mathbf{t}_{conf} \exp\left(\frac{F_b}{kT}\right) \quad (\text{V-9})$$

Le plus rapide des mécanismes contrôle la dynamique du réseau :

$$\frac{1}{\mathbf{t}_h} = \frac{1}{\mathbf{t}_{h1}} + \frac{1}{\mathbf{t}_{h2}} \quad (\text{V-10})$$

F_a est l'énergie d'activation et $\frac{R^2}{D_m} \approx \mathbf{t}_m$ est le temps de diffusion "libre" des micelles (non

retenues par les enchevêtrements) sur une distance de l'ordre de R , c'est-à-dire la distance entre deux nodules. $D_m = \frac{kT}{Z_m}$ est le coefficient de diffusion Rouse-Zimm d'une micelle et ζ_m

le coefficient de friction Rouse-Zimm. $\tau_m \sim c^{-0,13}$ a une très faible dépendance avec la concentration et peut être considéré comme constant. Dans notre cas, $\tau_{slow} \sim q^{-2}$, mesuré aux petits angles de diffusion en diffusion dynamique de la lumière correspondrait à τ_m si les fleurs étaient totalement libres de diffuser. Les pontages avec les fleurs voisines modifient τ_{slow} et donnent donc une dépendance non constante de τ_{slow} avec la concentration.

Aux grands angles de diffusion, $\tau_{\text{slow}} \sim q^{-3}$ correspond aux modes intradynamiques des chaînes : Rouse-Zimm, reptation donc à un temps relié à τ_{conf} .

τ_h étant beaucoup plus long que τ_{conf} , la relaxation des micelles domine la viscosité à gradient nul :

$$\mathbf{h} \approx G_m \mathbf{t}_h \quad (\text{V-11})$$

$G_m \sim c^{0,57}$ étant le module élastique dû aux micelles (jonctions). τ_h et donc η dépendent du régime de concentrations et de la valeur de ϵ_{tot} .

iv) Variation de la viscosité

Pour une énergie d'activation élevée de dissociation des pendentifs, et dans un régime où le nombre de monomères entre deux enchevêtrements est inférieur à $m^{2/3}$ (m étant le nombre de pendentifs par nodule), ces auteurs ont montré que la viscosité de la solution suit la loi mathématique suivante :

$$\mathbf{h} \approx \mathbf{t}_h \approx \exp(\text{const.}c^{0,87}) \quad (\text{V-12})$$

Dans ce régime, le nombre de pontages est supérieur à celui de boucles et la dynamique est contrôlée par la fuite du tube de reptation. L'ajustement de nos données expérimentales représenté sur la figure V-11 montre que $\eta \sim \exp(\text{const.}c^{0,52})$. Compte tenu du nombre peu important de points expérimentaux et de l'incertitude relativement importante de $\mathbf{h}(\dot{\mathbf{g}} \rightarrow 0)$,

le résultat de l'ajustement est assez convaincant d'un point de vue qualitatif.

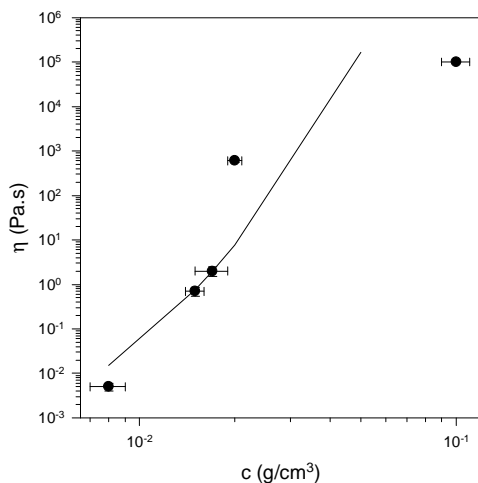


Figure V-11 : Représentation de la viscosité de la solution obtenue à gradient de cisaillement nul (plateau newtonien) en fonction de la concentration en polymère pour $c > c^*$. La ligne noire représente l'ajustement des données obtenu avec l'équation V-12.

IV.2.3. Comportement rhéoépaississant

Le comportement rhéoépaississant a été observé dans de nombreux systèmes téléchéliques [194, 195] et dans des solutions semi-diluées de copolymères greffés c'est-à-dire des polymères modifiés de façon hydrophobe [197]. Ainsi plusieurs mécanismes ont été

proposés pour expliquer ce phénomène [198-201]. Ces mécanismes sont habituellement basés sur des modèles décrivant les effets du cisaillement sur le comportement de chaînes individuelles; c'est-à-dire la déformation de chaînes non-gaussiennes. D'autres modèles suggèrent une augmentation du nombre de pontages lors du cisaillement conduisant à la formation d'un réseau temporaire pendant la durée du cisaillement. Plus récemment, Tam et al. [195] ont étudié des systèmes téléchéliques et ont proposé une interprétation différente en utilisant la superposition d'oscillations dynamiques sur les expériences d'écoulement à l'équilibre. Ils ont attribué l'effet rhéoépaississant à l'incorporation sous cisaillement de micelles non associées ou d'agrégats (microgels constitués de fleurs interconnectées) qui ne contribuaient pas initialement au module plateau du réseau couplée avec le réarrangement de super-pontages conduisant à une augmentation du nombre de jonctions. Ces micelles non associées étaient initialement piégées dans les mailles du réseau et n'étaient pas connectées à ce dernier, c'est pourquoi elles ne contribuaient pas au module plateau. Ce résultat suggère que le rhéoépaississement est la conséquence d'une augmentation induite par cisaillement de la densité de chaînes mécaniquement actives qui provient d'une augmentation du rapport entre le nombre de pontages et le nombre de boucles. Nos données expérimentales ne sont pas suffisantes à l'heure actuelle pour confirmer ce modèle. Cependant, nous pouvons dire sans risque que le comportement du chitosane alkylé est similaire à celui reporté pour les systèmes téléchéliques car le degré de substitution du chitosane modifié C8 est égal à 2%. Le faible degré de substitution permet facilement à la chaîne de former des boucles et donc des micelles de type " fleurs ". La distance entre deux pendentifs hydrophobes, de l'ordre de 250 Å, est comparable à la longueur d'un pontage entre deux cœurs hydrophobes.

IV.2.4. Comportement rhéofluidifiant : forts gradients de cisaillement

La forte décroissance de la viscosité peut s'expliquer par le changement important du taux de connexion du système sous forts cisaillements. Les résultats présentés dans les parties précédentes nous permettent de confirmer la création de transitions entre des boucles et des ponts lors de la construction du réseau associatif lorsque la concentration en polymère augmente. Dans le domaine rhéofluidifiant, nous observons des transitions ponts-boucles accompagnées d'une rupture et d'une fragmentation de la structure pour des valeurs de cisaillement élevées. Dans notre cas, l'apparition de transitions ponts-boucles se traduit par une diminution du nombre de pontages. Ce comportement a déjà été proposé et décrit par Yekta et al. [60] pour des structures formées à partir de polymères téléchéliques (HEUR) composés d'extrémités suffisamment hydrophobes pour former des micelles de type

" fleurs ". Dans ce modèle, les valeurs élevées du cisaillement impliquent des ruptures de ponts produisant des structures plus petites telles que des microgels. Le réseau est alors fragmenté. Plus récemment, Tam et al. [195] ont attribué le comportement rhéofluidifiant à la diminution du temps de relaxation sous contrainte des segments de chaînes, diminution responsable de l'augmentation de la vitesse de rupture des ponts sous fort cisaillement.

Le comportement et la structure des solutions semi-diluées des systèmes téléchéliques et des polymères associatifs composés de plusieurs pendentifs par chaîne sont très similaires : nous observons la formation d'un réseau associatif dans lequel les fleurs jouent le rôle de jonctions [193]. Si les pendentifs des polymères associatifs sont suffisamment hydrophobes, ils vont fortement s'associer pour former des agrégats micellaires qui contrôlent la structure à l'équilibre du système et sa dynamique [193]. L'association résulte de la formation de micelles conduisant à une phase de gel réversible de micelles interconnectées et "entassées". Dans notre étude, le comportement rhéologique étant similaire à celui obtenu pour les téléchéliques, nous attribuons la forte diminution de la viscosité aux transitions ponts-boucles et à la formation de microgels sous cisaillement. La figure V-12 décrit l'évolution des structures associatives de notre système sous dilution ou cisaillement. Il est important de noter que ce mécanisme est réversible. Après avoir stoppé le cisaillement, de nouvelles expériences ont montré que la solution retrouve ses propriétés d'équilibre avec notamment ses valeurs initiales pour la viscosité et le module élastique.

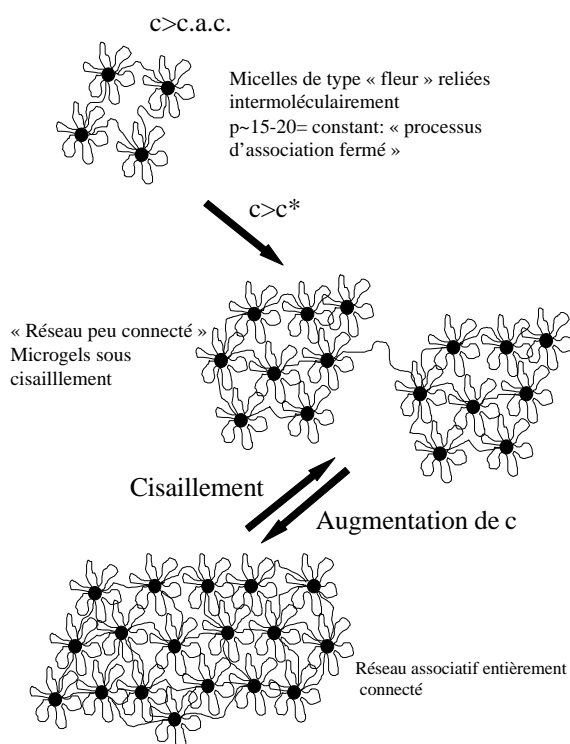


Figure V-12 : Evolution des structures en fonction de la concentration et du cisaillement.

IV.3. Origine de la séparation de phase : $c_1 < c < c_2$

Une séparation de phase entre une solution visqueuse et un gel de type "solide" (réseau dense de micelles fleurs fortement interconnectées) est observée dans la gamme de concentrations comprises entre c_1 et c_2 (Figure V-1). Dans le cas des polymères linéaires associatifs de type téléchéliques, une séparation de phase entre une solution diluée de micelles de type "fleur" et une phase dense de micelles agrégées interconnectées est souvent observée [79, 202, 203]. Il est bien connu que l'existence de cette séparation de phase dépend fortement de la longueur de la chaîne principale, de la nature chimique et de la longueur des pendentifs hydrophobes, ainsi que du degré de substitution [195, 203-205]. Cette séparation de phase a été prédite sur la base de théories impliquant l'interaction entre des brosses de polymères. Celle-ci a pour origine l'attraction entropique des extrémités de chaînes entre les micelles voisines, qui conduit à des pontages entre ces dernières [186]. Cette prédiction théorique a été validée par des expériences réalisées sur des chaînes de polyoxyéthylène modifiées de façon hydrophobe [202, 203]. Pour les polymères associatifs téléchéliques, la phase concentrée consiste en une phase très dense de micelles "fleurs" fortement entassées et interconnectées, alors que la phase diluée peut être considérée comme un gaz de fleurs isolées. Notons que Le Meins et al. ont observé une séparation de phase induite par cisaillement [194]. L'origine de la séparation de phase observée dans notre étude réalisée sur des solutions de chitosane alkylé est similaire à celle obtenue et habituellement reportée pour les polymères téléchéliques. Il a été difficile d'étudier en détail la structure et la dynamique des deux phases caractéristiques obtenues car le volume de ces dernières était trop faible. Cependant les observations visuelles nous permettent de confirmer que le comportement de la phase gel "solide" est similaire à celui observé et étudié à haute teneur en polymère, c'est-à-dire pour $c \gg c^*$ (cf 10^{-1} g/cm³). Dans le cas de la phase en équilibre avec celle du gel, nous pensons qu'il s'agit d'une solution diluée de microgels ou de micelles. La séparation de phase est donc d'origine entropique.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons étudié des systèmes polysaccharides polyélectrolytes. Deux parties majeures sont à retenir de ce travail. La première concerne l'effet de la rigidité des chaînes sur le comportement des solutions de polysaccharides en bon solvant c'est-à-dire des solutions à force ionique élevée caractérisées par un second coefficient du viriel, A_2 , positif. Les résultats exposés dans ce travail concernant le comportement de polyélectrolytes rigides et semi-rigides en présence d'un excès de sel confirment l'analogie entre les solutions neutres flexibles et semi-flexibles en régime dilué. En effet la présence d'un excès de sel permet d'écranter les répulsions électrostatiques le long de la chaîne afin qu'elle soit globalement neutre, et, ainsi étudier l'effet de la longueur de persistance intrinsèque, L_0 , sur le comportement des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides modèles en bon solvant. Les expériences de diffusion statique de la lumière et des neutrons aux petits angles ont permis de déterminer la longueur de persistance intrinsèque, L_0 , des systèmes étudiés. Le polyélectrolyte semi-rigide modèle étudié est le hyaluronane qui présente une longueur L_0 égale à 86,5Å et le polyélectrolyte rigide modèle étudié est le xanthane caractérisé par une longueur L_0 de 1020Å. En régime dilué, ces deux polysaccharides ont un comportement typique de bon solvant ($A_2 > 0$). Les expériences conjointes de diffusion statique et dynamique de la lumière et de viscosimétrie ont montré que ces solutions présentent un comportement typique de bon solvant en présence de 0,1M de NaCl caractérisé par un second coefficient du viriel positif. De plus les lois d'échelle obtenues pour R_G , R_H et $[\eta]$ sont en très bon accord avec les prédictions théoriques calculées en bon solvant pour les polymères flexibles neutres. Cependant, en régime semi-dilué, c'est-à-dire pour des concentrations supérieures à la concentration critique de recouvrement, c^* , les expériences de diffusion quasi-élastique de la lumière réalisées sur les solutions de xanthane et de hyaluronane ont montré que la fonction d'autocorrélation est bimodale, c'est-à-dire qu'elle est caractérisée par deux temps de relaxation. Le temps caractéristique associé au mode rapide est relié à la longueur de corrélation du réseau semi-dilué et correspond à la diffusion coopérative des blobs. Cette longueur suit la loi d'échelle prédite par de Gennes pour les solutions semi-diluées de polymères flexibles neutres. L'existence du mode lent est surprenante et inattendue pour des solutions semi-diluées de polymère en bon solvant c'est-à-dire pour des solutions caractérisées par une force ionique élevée et un second coefficient du viriel positif. On observe habituellement, pour des solutions de polyélectrolytes à faible force ionique, un mode

lent polyélectrolyte. Dans notre cas, le mode lent n'est pas un mode lent polyélectrolyte (solution à force ionique élevée et $A_2 > 0$), il est relié à la formation de domaines. Ces domaines non compacts apparaissent uniquement pour des concentrations supérieures à la concentration critique de recouvrement. L'origine de ces associations pourrait être reliée à la création de liaisons hydrogènes entre des chaînes voisines ou encore à la grande rigidité de ce type de polymère. De plus la taille de ces associations en régime semi-dilué dépend de la masse et de la concentration en polymère.

La deuxième partie de cette thèse constitue une "première" dans l'étude du comportement d'un polymère associatif sur lequel sont greffés des chaînons alkyls dont le taux de substitution est égal à 2% ($f \gg 2$). En effet, nous avons déterminé le diagramme de phase complexe en fonction de la longueur des chaînons alkyls greffés (longueur variant entre 6 et 14 atomes de carbone) et de la concentration en chitosane alkylé. En présence d'un excès de sel, lorsque la concentration en polymère augmente, nous avons pu délimiter quatre domaines dans le diagramme de phase: (i) pour les faibles concentrations, une phase surnageante constituée de chaînes libres et individuelles de polymère (chaînes isolées non associées) appelées "monomères". A cause du fort caractère hydrophobe des greffons et du taux de substitution suffisamment faible, les chaînes forment des associations intramoléculaires. Ces associations intra-chaînes, donnent lieu à la formation de micelles "unimoléculaires" ou micelles "monomères" constituées d'une chaîne unique. (ii) A partir de la concentration d'agrégation critique, c.a.c., déterminée par les expériences de diffusion statique de la lumière, apparaît une phase diluée de micelles de type "bouquets de fleurs" en équilibre avec les chaînes non associées de chitosane alkylé. Les agrégats micellaires de type "bouquets de fleurs" sont composés de plusieurs micelles de type "fleur" reliées entre elles par des pontages moléculaires. Chaque micelle de type "fleur" est constituée de deux parties distinctes : un nodule fortement hydrophobe et une couronne fortement hydrophile. Le taux de substitution étant assez faible, la distance entre deux pendentifs successifs est suffisante pour permettre la création d'une boucle (un pétale de la fleur). La formation de ces micelles suit un mécanisme d'association dit "fermé" puisque le nombre d'agrégation des micelles est constant ($p \sim 15-20$), et que les micelles conservent leur taille (~ 90 nm) et leur nombre de pendentifs alkyls (~ 500) dans toute la gamme de concentrations $c.a.c < c < c^*$. (iii) A partir de la concentration critique, c^* , correspondant à une augmentation significative de la viscosité, on observe la formation d'un réseau associatif caractérisé par un comportement de type gel. Ce réseau est formé par des structures associées semblables à des microgels (micelles

associées) ou des micelles de type "fleurs" reliées intermoléculairement par des pontages. Ainsi, dans ce domaine, les chaînes de polymères forment un réseau associatif dans lequel les fleurs jouent le rôle de jonctions. Les propriétés dynamiques et structurales de ce type de réseaux ont été décrites théoriquement par Rubinstein et Semenov. Notons que le comportement de notre système est très voisin de celui des polymères téléchéliques de type HEUR constitués de deux pendentifs hydrophobes (les extrémités). Les expériences de rhéologie ont montré que le nombre de pontages ou de jonctions entre les fleurs augmentent avec la concentration en polymère. De plus, ces expériences ont montré que le système a un comportement rhéoépaississant aux faibles cisaillements, suivi par un comportement rhéofluidifiant aux forts cisaillements. Dans le domaine rhéofluidifiant, les transitions ponts-boucles entraînent une rupture et une fragmentation de la structure. La rupture des ponts produit ainsi des structures plus petites telles que des microgels. (iv) Un domaine biphasique constitué d'une phase de type gel "solide" (réseau dense de micelles fleurs fortement interconnectées) en équilibre avec une solution diluée de micelles. Cette séparation de phase d'origine entropique est également souvent observée pour les polymères linéaires associatifs de type téléchéliques.

REFERENCES

Références

- [1] des Cloizeaux, J., Jannink, G., *Les polymères en solution*, ed. Les éditions de Physique, **1987**.
- [2] Fontanille, M., Gnanou, Y., *Chimie et Physico-Chimie des Polymères*, ed. Dunod, **2002**.
- [3] Benoît, H., Doty, P.; *J. Phys. Chem.*, **1953**, *57*, p. 958-963.
- [4] Candau, S.J., Hirsch, E., Zana, R.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1985**, *105(2)*, p. 521-528.
- [5] Candau, S.J., Hirsch, E., Zana, R.; *J. Phys.*, **1984**, *45(7)*, p. 1263-1270.
- [6] Appell, J., Porte, G., Poggi, Y.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1982**, *87(2)*, p. 492-499.
- [7] de Gennes, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, ed. Cornell University Press, **1979**, Ithaca.
- [8] des Cloizeaux, J.; *J. Phys.*, **1975**, *36(4)*, p. 281-291.
- [9] Oosawa, F., *Polyelectrolytes*, ed. Marcel Dekker, **1971**.
- [10] Rice, S.A., Nagasawa, M., *Polyelectrolyte solutions*, ed. Academic Press, **1961**, New York and London.
- [11] Hara, M., *Polyelectrolyte*, ed. Marcel Dekker, **1993**.
- [12] Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, ed. Cornell University Press, **1953**, Ithaca & London.
- [13] Doi, M., Edwards, S.F., *The theory of Polymer Dynamics*, ed. Clarendon Press Oxford, **1986**.
- [14] Joanny, J.F., Barrat, J.L., ed. *Advances in chemical physics*, **1996**, Vol. XCIV.
- [15] Manning, G.S.; *J. Chem. Soc.*, **1949**, *73*, p. 924-933.
- [16] Odijk, T.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **1977**, *15(3)*, p. 477-483.
- [17] Skolnick, J., Fixman, M.; *Macromolecules*, **1977**, *10(5)*, p. 944-948.
- [18] Fixman, M.; *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76(12)*, p. 6346-6353.
- [19] Le Bret, M.; *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76(12)*, p. 6243-6255.
- [20] Buhler, E., Boué, F.; *Eur. Phys. J. E*, **2003**, *10(2)*, p. 89-92.
- [21] Yamakawa, H., *Modern Theory of polymer solutions*, **1971**, N.Y.
- [22] Odijk, T., Houwaart, A.C.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **1978**, *16(4)*, p. 627-639.
- [23] Fixman, M., Skolnick, J.; *Macromolecules*, **1978**, *11(5)*, p. 863-867.
- [24] Yamakawa, H., Fujii, M.; *Macromolecules*, **1974**, *7(5)*, p. 649-654.

- [25] Magny, B.; *Polyélectrolytes associatifs: Méthode de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué*, **1992**, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [26] Petit, F.; *Etude du comportement de polyélectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes*, **1996**, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [27] Bataille, I.; *Propriétés associatives en solution aqueuse de dérivés alkylés de carbométhylpullulanes*, **1998**, Université de Rouen.
- [28] Shalaby, S.W., McCormick, C.L., Butler, G.B., *Water-Solubles Polymers: Synthesis, Solution Properties and Application*. ACS Symposium Series 467, **1991**, Washington.
- [29] Glass, J.E., *Polymers in Aqueous Media: Performance through Association*. Advances in Chemistry Series 223, ACS, **1989**, Washington.
- [30] Dubin, P., Bock, J., Davis, R.M., Schulz, D.N., Thies, C., *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1994**.
- [31] Bock, J., Valint Jr, P.L., Pace, S.J., Siano, D.B., Schulz, D.N., Turner, S.R., *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*. G. A. Stahl, D. N. Schulz, Plenum Press, Chap 9, 147, **1988**, New York.
- [32] Thanford, C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*, ed. John Wiley, **1980**, New York.
- [33] Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*. Academy Press, Chap 8, 97, **1985**, London.
- [34] Franks, F., *Water: A Comprehensive Treatise*, ed. Plenum Press, **1975**, Vol. 4, chap 1, p. 1-93, New York.
- [35] Biggs, S., Selb, J., Candau, F.; *Langmuir*, **1992**, 8(3), p. 838-847.
- [36] Xie, X., Hogen-Esch, T.E.; *Macromolecules*, **1996**, 29(5), p. 1734-1745.
- [37] Sarrazin-Cartalas, A., Iliopoulos, I., Audebert, R., Olsson, U.; *Langmuir*, **1994**, 10(5), p. 1421-1426.
- [38] Hourdet, D., L'Alloret, F., Audebert, R.; *Polymer*, **1994**, 35(12), p. 2624-2630.
- [39] McCormick, C.L., Nonaka, T., Johnson, C.B.; *Polymer*, **1988**, 29(4), p. 731-739.
- [40] Volpert, E., Selb, J., Candau, F.; *Macromolecules*, **1996**, 29(5), p. 1452-1463.
- [41] Abrahmsen-Alami, S., Stilbs, P.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98(25), p. 6359-6367.
- [42] Ezzell, S.A., Hoyle, C.E., Creed, D., McCormick, C.L.; *Macromolecules*, **1992**, 25(7), p. 1887-1895.
- [43] Hill, A., Candau, F., Selb, J.; *Macromolecules*, **1993**, 26(17), p. 4521-4532.
- [44] Magny, B., Lafuma, F., Iliopoulos, I.; *Polymer*, **1992**, 33(15), p. 3151-3154.

- [45] Ezzell, S.A., McCormick, C.L.; *Macromolecules*, **1992**, 25(7), p. 1881-1886.
- [46] Binana-Limbele, W., Clouet, F., François, J.; *Colloid Polym. Sci.*, **1993**, 271(8), p. 748-758.
- [47] Magny, B., Iliopoulos, I., Zana, R., Audebert, R.; *Langmuir*, **1994**, 10(9), p. 3180-3187.
- [48] Iliopoulos, I., Olsson, U.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98(5), p. 1500-1505.
- [49] Huldén, M.; *Colloid Surface A*, **1994**, 82(3), p. 263-277.
- [50] Goddard, E.D., Leung, P.S.; *Colloids and Surfaces*, **1992**, 65(2-3), p. 211-219.
- [51] Magny, B., Iliopoulos, I., Audebert, R., Piculell, L., Lindman, B.; *Progress in Colloid & Polymer Science*, **1992**, 89, p. 118-121.
- [52] Iliopoulos, I., Wang, T.K., Audebert, R.; *Langmuir*, **1991**, 7(4), p. 617-619.
- [53] Guillemet, F.; *Polyélectrolytes associatifs en présence de tensioactifs: Phénomènes d'épaississement et de séparation de phase*, **1995**, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [54] Petit, F., Audebert, R., Iliopoulos, I.; *Colloid Polym. Sci.*, **1995**, 273(8), p. 777-781.
- [55] Jenkins, R.D., Sinha, B.R., Bassett, D.R.; *Polymeric Materials Science and Engineering*, **1991**, 65, p. 72-73.
- [56] Evani, S., in *Eur. Pat. Appl.*, **1982**, p. 42.
- [57] Hwang, F.S., Hogen-Esch, T.E.; *Macromolecules*, **1995**, 28(9), p. 3328-3335.
- [58] Wang, K.T., Iliopoulos, I., Audebert, R.; *Polym. Bull.*, **1988**, 20(6), p. 577-582.
- [59] Aubry, T., Moan, M.; *J. Rheol.*, **1994**, 38(6), p. 1681-1692.
- [60] Yekta, A., Xu, B., Duhamel, J., Adiwidjaja, H., Winnik, M.A.; *Macromolecules*, **1995**, 28(4), p. 956-966.
- [61] Rao, B., Uemura, Y., Dyke, L., Macdonald, P.M.; *Macromolecules*, **1995**, 28(2), p. 531-538.
- [62] Persson, K., Bales, B.L.; *J. Chem. Soc. Faraday*, **1995**, 91(17), p. 2863-2870.
- [63] Thuresson, K., Söderman, O., Hansson, P., Wang, G.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100(12), p. 4909-4918.
- [64] Hill, A., Candau, F., Selb, J.; *Progress in Colloid & Polymer Science*, **1991**, 84(5), p. 61-65.
- [65] Lacík, I., Selb, J., Candau, F.; *Polymer*, **1995**, 36(16), p. 3197-3211.
- [66] Yekta, A., Duhamel, J., Adiwidjaja, H., Brochard, P., Winnik, M.A.; *Langmuir*, **1993**, 9(4), p. 881-883.
- [67] Peiffer, D.G.; *Polymer*, **1990**, 31(12), p. 2353-2360.

- [68] Biggs, S., Selb, J., Candau, F.; *Polymer*, **1993**, *34*(3), p. 580-591.
- [69] Binana-Limbele, W., Zana, R.; *Macromolecules*, **1987**, *20*(6), p. 1331-1335.
- [70] Magny, B., Iliopoulos, I., Audebert, R., *Macromolecular complexes in chemistry and biology*, ed. Dubin, P., et coll., **1994**, Springer-Verlag: Berlin, p. 51-62.
- [71] Senan, C., Meadows, J., Shone, P.T., Williams, P.A.; *Langmuir*, **1994**, *10*(7), p. 2471-2479.
- [72] Bock, J., Siano, D.B., Valint Jr, P.L., Pace, S.J., *Polymer in aqueous media. Performance through association.*, ed. Society, A.C., **1989**, Washington, p. 411-424.
- [73] Karunasena, A., Brown, R.G., Glass, J.E.; *Advances in Chemistry Series*, **1989**, *223*, p. 495-525.
- [74] Emmons, W.D., Stevens, T.E., in *U.S.*, **1978**, p. 21.
- [75] Hoy, K.L., Hoy, R.C., in *Eur. Pat. Appl.*, **1983**, p. 84.
- [76] Hu, Y.Z., Zhao, C.L., Winnik, M.A., Sundararajan, P.R.; *Langmuir*, **1990**, *6*(4), p. 880-883.
- [77] Wang, Y., Winnik, M.A.; *Langmuir*, **1990**, *6*(9), p. 1437-1439.
- [78] Maechling-Strasser, C., François, J., Clouet, F., Tripette, C.; *Polymer*, **1992**, *33*(3), p. 627-636.
- [79] Kaczmariski, J.P., Glass, J.E.; *Macromolecules*, **1993**, *26*(19), p. 5149-5156.
- [80] Bock, J., Siano, D.B., Kowalik, R.M., Turner, S.R., in *Eur. Pat. Appl.*, **1984**, p. 23.
- [81] McCormick, C.L., Johnson, C.B.; *Polymeric Materials Science and Engineering*, **1986**, *55*, p. 366-370.
- [82] Landoll, L.M.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **1982**, *20*(2), p. 443-455.
- [83] Kästner, U., Hoffmann, H., Dönges, R., Ehrler, R.; *Colloid Surface A*, **1994**, *82*(3), p. 279-297.
- [84] Landoll, L.M., in *Ger. Offen.*, **1980**, p. 21.
- [85] Akiyoshi, K., Nagai, K., Nishikawa, T., Sunamoto, J.; *Chem. Lett.*, **1992**, *21*(9), p. 1727-1730.
- [86] Siquin, A., Hubert, P., Dellacherie, E.; *Langmuir*, **1993**, *9*(12), p. 3334-3337.
- [87] Desbrières, J., Rinaudo, M., Chtcheglova, L.; *Macromol. Symp.*, **1997**, *113*, p. 135-149.
- [88] Duhamel, J., Yekta, A., Hu, Y.Z., Winnik, M.A.; *Macromolecules*, **1992**, *25*(25), p. 7024-7030.
- [89] Uemura, Y., McNulty, J., Macdonald, P.M.; *Macromolecules*, **1995**, *28*(12), p. 4150-4158.

- [90] Halperin, A., Tirrell, M., Lodge, T.P.; *Adv. Polym. Sci.*, **1992**, *100*, p. 31-71.
- [91] Buhler, E., Dobrynin, A.V., DeSimone, J.M., Rubinstein, M.; *Macromolecules*, **1998**, *31(21)*, p. 7347-7355.
- [92] Desbrières, J., Milas, M., Rinaudo, M.; *Chitin World*, *6th, Gdynia, Pol., Aug. 16-19*, **1994**, p. 73-90.
- [93] Buhler, E., Rinaudo, M.; *Macromolecules*, **2000**, *33(6)*, p. 2098-2106.
- [94] Rinaudo, M., Milas, M., Le Dung, P.; *Int. J. Biol. Macromol.*, **1993**, *15(5)*, p. 281-285.
- [95] Meyer, K., Palmer, J.W.; *J. Biol. Chem.*, **1934**, *107*, p. 629.
- [96] Weissmann, B., Meyer, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74(18)*, p. 4729-4729.
- [97] Jeanloz, R.W., Flowers, H.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84(15)*, p. 3030-3030.
- [98] Jansson, P.E., Kenne, L., Lindberg, B.; *Carbohydr. Res.*, **1975**, *45*, p. 275-282.
- [99] Lambert, F.; *Caractérisation du xanthane en solution. Application à l'étude de sa stabilité thermique*, **1982**, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [100] Tinland, B.; *Etudes des interactions tensio-actif/polymère dans le cadre de la R.A.P.*, **1983**, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [101] Callet, F.; *Influence de la structure, de la conformation et des traitements post-fermentation sur les propriétés du xanthane en solution*, **1983**, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [102] Moorhouse, R., Walkinshaw, M.D., Arnott, S.; *ACS Symposium Series*, **1977**, *45*, p. 90-102.
- [103] Okuyama, K., Arnott, S., Moorhouse, R., Walkinshaw, M.D., Atkins, E.D.T., Wolf-Ullish, C.; *ACS Symposium Series*, **1980**, *141*, p. 411-427.
- [104] Pérez, S., Vergelati, C.; *Int. J. Biol. Macromol.*, **1987**, *9(4)*, p. 211-218.
- [105] Lecourtier, J., Chauveteau, G., Muller, G.; *Int. J. Biol. Macromol.*, **1986**, *8(5)*, p. 306-310.
- [106] Sato, T., Kojima, S., Norisuye, T., Fujita, H.; *Polym. J.*, **1984**, *16(5)*, p. 423-429.
- [107] Sato, T., Norisuye, T., Fujita, H.; *Macromolecules*, **1984**, *17(12)*, p. 2696-2700.
- [108] Stokke, B.T., Elgsaeter, A., Smidsrød, O.; *Int. J. Biol. Macromol.*, **1986**, *8(4)*, p. 217-225.
- [109] Jeanes, A., Pittsley, J.E., Senti, F.R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1961**, *5*, p. 519-526.
- [110] Rees, D.A.; *Biochem. J.*, **1972**, *126(2)*, p. 257-273.
- [111] Morris, E.R., Rees, D.A., Young, G., Walkinshaw, M.D., Darke, A.; *J. Mol. Biol.*, **1977**, *110(1)*, p. 1-16.

- [112] Milas, M., Rinaudo, M.; *Carbohydr. Res.*, **1979**, 76, p. 189-196.
- [113] Southwick, J.G., McDonnell, M.E., Jamieson, A.M., Blackwell, J.; *Macromolecules*, **1979**, 12(2), p. 305-311.
- [114] Holzwarth, G.; *Biochemistry*, **1976**, 15(19), p. 4333-4339.
- [115] Yalpani, M., Hall, L.D.; *Macromolecules*, **1984**, 17(3), p. 272-281.
- [116] Higgins, J.S., Benoît, H.C., *Polymers and Neutrons Scattering*, ed. Clarendon press, **1994**, Oxford.
- [117] Cummins, H.Z., Pike, E.R., *Photon correlation and Light Beating Spectroscopy*, ed. Plenum Press, **1974**, New York and London.
- [118] Linder, P., Zemb, T., *Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigate Tool for Colloidal and Polymeric systems*, ed. North Holland, **1991**.
- [119] Schmitz, K.S., *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*, ed. Academic Press inc., **1990**, San Diego.
- [120] Provencher, S.W.; *Comput. Phys. Commun.*, **1982**, 27, p. 213-227.
- [121] Provencher, S.W.; *Comput. Phys. Commun.*, **1982**, 27, p. 229-242.
- [122] Koppel, D.E.; *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57(11), p. 4814-4820.
- [123] Buhler, E., Munch, J.P., Candau, S.J.; *J. Phys. II*, **1995**, 5(6), p. 765-787.
- [124] Brochard, F., de Gennes, P.G.; *Macromolecules*, **1977**, 10(5), p. 1157-1161.
- [125] de Gennes, P.G.; *Macromolecules*, **1976**, 9(4), p. 587-593.
- [126] Adam, M., Delsanti, M.; *Macromolecules*, **1985**, 18(9), p. 1760-1770.
- [127] Brown, W., Johansson, K., Almgren, M.; *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93(15), p. 5888-5894.
- [128] Buhler, E.; *Etude par diffusion du rayonnement des propriétés structurales et dynamiques de systèmes autoassemblés de tensioactifs*, **1996**, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [129] Schmitz, K.S., Lu, M., Gauntt, J.; *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78(8), p. 5059-5066.
- [130] Schmitz, K.S., Yu, J.W.; *Macromolecules*, **1988**, 21(2), p. 484-493.
- [131] Förster, S., Schmidt, M., Antonietti, M.; *Polymer*, **1990**, 31(5), p. 781-792.
- [132] Sedláč, M., Amis, E.J.; *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96(1), p. 817-825.
- [133] Ermi, B.D., Amis, E.J.; *Macromolecules*, **1996**, 29(7), p. 2701-2703.
- [134] Ermi, B.D., Amis, E.J.; *Macromolecules*, **1998**, 31(21), p. 7378-7384.
- [135] Reed, W.F.; *Macromolecules*, **1994**, 27(3), p. 873-874.
- [136] Rinaudo, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 52, p. 11-17.
- [137] Haxaire, K.; *Conformation du hyaluronane et interactions en solution et à l'état solide*, **2000**, universié Joseph Fourier, Grenoble.

- [138] Fetters, L.J., Hadjichristidis, N., Lindner, J.S., Mays, J.W.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1994**, 23(4), p. 619-640.
- [139] Glatter, O., Kratky, O., *Small Angle X-ray Scattering*, ed. Academic Press, **1982**, London.
- [140] Sharp, P., Bloomfield, V.A.; *Biopolymers*, **1968**, 6(8), p. 1201-1211.
- [141] Brûlet, A., Boué, F., Cotton, J.P.; *J. Phys. II*, **1996**, 6(6), p. 885-891.
- [142] des Cloizeaux, J.; *Macromolecules*, **1973**, 6(3), p. 403-407.
- [143] Esquenet, C., Buhler, E.; *Macromolecules*, **2002**, 35(9), p. 3708-3716.
- [144] Tanahatoe, J.J., Kuil, M.E.; *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101(50), p. 10839-10844.
- [145] Tanahatoe, J.J., Kuil, M.E.; *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101(45), p. 9233-9239.
- [146] Klucker, R., Munch, J.P., Schosseler, F.; *Macromolecules*, **1997**, 30(13), p. 3839-3848.
- [147] Esquenet, C., Buhler, E.; *Macromolecules*, **2001**, 34(15), p. 5287-5294.
- [148] Semenov, A.N.; *Physica A*, **1990**, 166(2), p. 263-287.
- [149] Doi, M., Onuki, A.; *J. Phys. II*, **1992**, 2(8), p. 1631-1656.
- [150] Wang, C.H.; *Macromolecules*, **1992**, 25(5), p. 1524-1529.
- [151] Adam, M., Delsanti, M.; *J. Phys., Lett.*, **1977**, 38(13), p. 271-273.
- [152] Akcasu, A.Z., Benmouna, M., Han, C.C.; *Polymer*, **1980**, 21(8), p. 866-890.
- [153] Dubois-Violette, E., de Gennes, P.G.; *Physics*, **1967**, 3(4), p. 181-198.
- [154] Sun, T., King, H.E., Jr.; *Macromolecules*, **1996**, 29(9), p. 3175-3181.
- [155] Schulz, L., Burchard, W., Dönges, R., in *Cellulose Derivatives. Modification, Characterization and Nanostructures*, Chapitre 16, ACS Symposium Series 688, Editor. **1998**, Washington DC.
- [156] Wissenburg, P., Odijk, T., Cirkel, P., Mandel, M.; *Macromolecules*, **1995**, 28(7), p. 2315-2328.
- [157] Morris, V.J., Franklin, D., I'Anson, K.; *Carbohyd. Res.*, **1983**, 121, p. 13-30.
- [158] Coviello, T., Burchard, W., Geissler, E., Maier, D.; *Macromolecules*, **1997**, 30(7), p. 2008-2015.
- [159] Coviello, T., Burchard, W., Dentini, M., Crescenzi, V.; *Macromolecules*, **1987**, 20(5), p. 1102-1107.
- [160] Coviello, T., Kajiwara, K., Burchard, W., Dentini, M., Crescenzi, V.; *Macromolecules*, **1986**, 19(11), p. 2826-2831.
- [161] Schmidt, M., Paradossi, G., Burchard, W.; *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, **1985**, 6(11), p. 767-772.

- [162] Paradossi, G., Brant, D.A.; *Macromolecules*, **1982**, *15*(3), p. 874-879.
- [163] Raspaud, E., Lairez, D., Adam, M., Carton, J.P.; *Macromolecules*, **1994**, *27*(11), p. 2956-2964.
- [164] Odijk, T.; *Macromolecules*, **1994**, *27*(18), p. 4998-5003.
- [165] Ray, J., Manning, G.S.; *Langmuir*, **1994**, *10*(7), p. 2450-2461.
- [166] Goddard, E.D., Gruber, J.V., *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, ed. Marcel Dekker, **1999**, New York.
- [167] McCormick, C.L., Bock, J., Schulz, D.N., In *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*, Wiley, J., Editor. **1989**, New York. p. 730.
- [168] Schultz, D.N., Glass, J.E., *Polymers as rheology Modifiers*. Advances in chemistry Series,, **1991**, Vol. 462, Washington, DC.
- [169] Glass, J.E., *Hydropilic Polymer, Performance with Enrивonmental Acceptability*, ed. Advances in Chemistry Series, **1996**, Vol. 248, Washington, DC.
- [170] Petit, F., Iliopoulos, I., Audebert, R., Szönyi, S.; *Langmuir*, **1997**, *13*(16), p. 4229-4233.
- [171] Tanaka, R., Meadows, J., Williams, P.A., Phillips, G.O.; *Macromolecules*, **1992**, *25*(4), p. 1304-1310.
- [172] Biggs, S., Hill, A., Selb, J., Candau, F.; *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*(3), p. 1505-1511.
- [173] Lee, K.Y., Jo, W.H., Kwon, I.C., Kim, Y.-H., Jeong, S.Y.; *Langmuir*, **1998**, *14*(9), p. 2329-2332.
- [174] Kjøniksen, A.-L., Iversen, C., Nyström, B., Nakken, T., Palmgren, O.; *Macromolecules*, **1998**, *31*(23), p. 8142-8148.
- [175] Kjøniksen, A.-L., Nyström, B., Iversen, C., Nakken, T., Palmgren, O., Tande, T.; *Langmuir*, **1997**, *13*(19), p. 4948-4952.
- [176] Yusa, S.-i., Hashidzume, A., Morishima, Y.; *Langmuir*, **1999**, *15*(26), p. 8826-8831.
- [177] Yamamoto, H., Morishima, Y.; *Macromolecules*, **1999**, *32*(22), p. 7469-7475.
- [178] Vasilevskaya, V.V., Potemkin, I.I., Khokhlov, A.R.; *Langmuir*, **1999**, *15*(23), p. 7918-7924.
- [179] Dobrynin, A.V., Rubinstein, M.; *Macromolecules*, **1999**, *32*(3), p. 915-922.
- [180] Dobrynin, A.V., Rubinstein, M.; *Macromolecules*, **2000**, *33*(21), p. 8097-8105.
- [181] Buhler, E., Guetta, O., Rinaudo, M.; *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, **2000**, *6*(1-2), p. 155-175.
- [182] Raspaud, E., Lairez, D., Adam, M., Carton, J.-P.; *Macromolecules*, **1996**, *29*(4), p. 1269-1277.

- [183] Halperin, A.; *Macromolecules*, **1991**, *24*(6), p. 1418-1419.
- [184] Tuzar, Z., Kratochvíl, P.; *Surface and Colloid Science*, **1993**, *15*, p. 1-83.
- [185] Lairez, D., Adam, M., Carton, J.P., Raspaud, E.; *Macromolecules*, **1997**, *30*(22), p. 6798-6809.
- [186] Semenov, A.N., Joanny, J.F., Khokhlov, A.R.; *Macromolecules*, **1995**, *28*(4), p. 1066-1075.
- [187] Schmidt, M., Nerger, D., Burchard, W.; *Polymer*, **1979**, *20*(5), p. 582-588.
- [188] Burchard, W., Schmidt, M., Stockmayer, W.H.; *Macromolecules*, **1980**, *13*(3), p. 580-587.
- [189] Burchard, W., Schmidt, M., Stockmayer, W.H.; *Macromolecules*, **1980**, *13*(5), p. 1265-1272.
- [190] Roovers, J., Zhou, L.L., Toporowski, P.M., van der Zwan, M., Iatrou, H., Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1993**, *26*(16), p. 4324-4331.
- [191] Yamakawa, H., *Helical Wormlike chains in Polymer solutions*, ed. Springer-Verlag, **1997**, Berlin, Heidelberg.
- [192] Yusa, S.-i., Kamachi, M., Morishima, Y.; *Langmuir*, **1998**, *14*(21), p. 6059-6067.
- [193] Semenov, A.N., Rubinstein, M.; *Macromolecules*, **2002**, *35*(12), p. 4821-4837.
- [194] Le Meins, J.-F., Tassin, J.-F.; *Macromolecules*, **2001**, *34*(8), p. 2641-2647.
- [195] Tam, K.C., Jenkins, R.D., Winnik, M.A., Bassett, D.R.; *Macromolecules*, **1998**, *31*(13), p. 4149-4159.
- [196] Green, M.S., Tobolsky, A.V.; *J. Chem. Phys.*, **1946**, *14*, p. 80-92.
- [197] Noda, T., Hashidzume, A., Morishima, Y.; *Langmuir*, **2001**, *17*(19), p. 5984-5991.
- [198] Savins, J.G.; *Rheol. Acta*, **1968**, *7*(1), p. 87-93.
- [199] Vrahopoulou, E.P., McHugh, A.J.; *J. Non-Newton Fluid*, **1987**, *25*(2), p. 157-175.
- [200] Ballard, M.J., Buscall, R., Waite, F.A.; *Polymer*, **1988**, *29*(7), p. 1287-1293.
- [201] Witten, T.A., Jr., Cohen, M.H.; *Macromolecules*, **1985**, *18*(10), p. 1915-1918.
- [202] François, J., Maitre, S., Rawiso, M., Sarazin, D., Beinert, G., Isel, F.; *Colloid Surface A*, **1996**, *112*(2/3), p. 251-265.
- [203] Pham, Q.T., Russel, W.B., Thibeault, J.C., Lau, W.; *Macromolecules*, **1999**, *32*(9), p. 2996-3005.
- [204] Alami, E., Almgren, M., Brown, W., François, J.; *Macromolecules*, **1996**, *29*(6), p. 2229-2243.
- [205] Ng, W.K., Tam, K.C., Jenkins, R.D.; *J. Rheol.*, **2000**, *44*(1), p. 137-147.

RESUME

Des expériences de diffusion de la lumière et des neutrons réalisées sur des solutions de polyélectrolytes semi-rigides et rigides modèles en présence d'un excès de sel ont montré qu'en régime dilué ces solutions ont le comportement typique de bon solvant. En régime semi-dilué, la fonction d'autocorrélation est bimodale. Le mode rapide est relié à la longueur de corrélation du réseau et le mode lent est lié à la présence d'associations (phénomène unique des polysaccharides).

L'étude de solutions de chitosane alkylé réalisée à partir d'expériences de diffusion du rayonnement et de rhéologie a permis de déterminer le diagramme de phase complexe constitué de : (i) une phase surnageante de chaînes individuelles libres, (ii) une phase diluée d'agrégats micellaires de type "bouquet de fleurs" en équilibre avec les chaînes non associées, (iii) un domaine biphasique constitué d'un gel et d'une solution visqueuse et (iv) un réseau associatif où les agrégats fleurs sont interconnectés.

ABSTRACT

Dynamic and static light scattering experiments were performed on aqueous solutions of semirigid and rigid polyelectrolytes in the dilute and semidilute regime in the presence of 0.1M NaCl. In the dilute regime typical good solvent behavior is found. However, in the semidilute regime, the time autocorrelation function is found to be bimodal. The short time relaxation is characterized by the cooperative diffusion of blobs. The behavior of the long time relaxation indicates the presence of associations or microgels.

We have also examined the structure and the dynamics of alkyl chitosans. We observed four regions in the phase diagram in aqueous solution: (i) a supernatant phase (unimers phase) at low concentration; (ii) solutions of intermolecularly bridged "flowerlike" micelles at intermediate polymer concentration; (iii) a phase separation between a viscous solution and a solid-like gel and (iv) an associative gel phase at high polymer content consisting of interconnected flowers.

MOTS CLES

Diffusion du rayonnement, rhéologie

Structure et dynamique

Polyélectrolytes rigides et semi-rigides modèles

Diagramme de phase

Polysaccharides associatifs

(Hyaluronane, Xanthane, Chitosane alkylé)