HAL
open science

Structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes fortement chargés

Philippe Lorchat

To cite this version:

Philippe Lorchat. Structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes fortement chargés. Autre. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAE009 . tel-00759325

HAL Id: tel-00759325

https://theses.hal.science/tel-00759325

Submitted on 30 Nov 2012

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.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE Physique et Chimie-Physique

Institut Charles Sadron UPR22

THÈSE présentée par :

Philippe LORCHAT

soutenue le : **06 Septembre 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique

STRUCTURE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE POLYELECTROLYTES FORTEMENT CHARGES

THÈSE dirigée par :

Monsieur RAWISO Michel	Directeur de recherche, ICS université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Monsieur BOUE François	Directeur de recherche, CNRS Saclay
Monsieur SANCHEZ Christian	Professeur, Université de Montpellier 2

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Monsieur JOHNER Albert	Directeur de recherche, ICS université de Strasbourg
Monsieur LASCHEWSKYAndré	Professeur docteur, Institut Fraunhofer de Postdam (FhG-IAP)
Monsieur COMBET Jérôme	Maitre de conférences, université de Strasbourg

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.Je remercie les directeurs successifs MM. J.-F. Legrand et J.-M.Guenet, pour leur accueil.

Je remercie chaleureusement MM A. Johner, F. Boué, A. Laschewsky, et C. Sanchez qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury de thèse, chacun apportant son expertise dans son domaine de prédilection pour apprécier mon travail.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Michel Rawiso qui m'a permis de continuer l'aventure à l'ICS après mon stage de master en proposant un sujet de thèse qui s'est petit à petit transformé pour devenir ce que je décris dans ce manuscrit. Je garde d'excellents souvenirs du travail effectué à ses côtés, dans les (rares) moments de doutes sévères, comme dans les (quelques) moments d'euphorie qu'ont compté ce travail. Personnage incontournable du laboratoire, aux facette multiples, il m'a permis d'ouvrir mes yeux candides et d'appréhender ce que représente la réalité d'un travail de recherche, et la vie en laboratoire. Je ressors de cette expérience bien plus riches "littérairement" et "Bob Dylan-ment" grâce à lui.

Je remercie bien sûr Jérôme Combet qui, le premier, m'a fait découvrir l'institut et m'a donné le goût d'y rester plusieurs années. Malgré sa présence intermitente lors des derniers mois, il m'a permis de faire de nombreux progrès et de plus croire en mes capacités à gérer mon travail.

J'ai une pensée pour tous les membres de l'équipe PSM, particulièrement Jean-Marie Catala, Jean-Philippe Lamps, Joseph Selb et François Schosseler qui ont rendu ce travail plus agréable par leur sympathie au quotidien. Même si mon épaule se ressent encore de la sympathie appuyée de Jean-Marie.

Merci au service de caractérisation pour les mesures qu'ils ont faites pour moi, avec le sourire! Je pense particulièrement à Alain Rameau, Mélanie Legros et Yves Guilbert.

Je remercie également tous les doctorants et post-doctorants qui ont fait de ses années de thèse un carnet rempli de bons souvenirs et de jolies anecdotes. Merci à Georges "après-sk" Weber, Andreas "Awesome" Weinberger, Constantin "the Greek Buddha" Marcopoulos et Laure "sup"-Herrmann. J'associe à ces remerciements tous ceux que je n'ai pas la place de

nommer mais avec qui j'ai partagé quelques parties endiablées de baby-foot/rugby/football, sur les terrains strasbourgeois ou foreziens.

Je remercie bien sûr ceux qui sont devenus des amis suffisamment proches pour savoir que de tout Strasbourg, c'est bien chez Maggie (ou Margot?) qu'on mange le mieux. Merci pour leur soutien de tous les jours et leurs propositions d'activités permettant de s'aérer la tête dans les moments les moins faciles.

Je pense finalement à ma famille et à mes amis qui n'ont pas la chance d'être scientifiques (les pauvres), et qui ont dû suivre cette période de l'extérieur. Je vous aime quand même, ne vous en faites pas trop.

Pour finir, je remercie Sophie, qui malgré ce qu'elle peut dire, aura été d'un très grand secours et d'une aide constante tout au long de ma thèse.

Table des matières

Introduction 1

Chapitre I : Diffusion et fonctions de corrélation ou de structure.....6

a. Diffusion aux petits angles.....7
A.1 Principe d'une expérience de diffusion..... 7
A.2 Résolution spatiale et diffuseurs élémentaires..... 11
A.3 Diffusion aux petits angles et notion de contraste..... 15

Chapitre II : Structure des solutions de polyélectrolytes.....27

A. Grandeurs physiques et longueurs caractéristiques..... 27
A.1. Polyélectrolytes fortement chargés ; Condensation de Manning-Oosawa.....27
A.2. Force ionique et longueur d'écran de Debye..... 29

b. Solutions diluées..... 31
B.1. Polyélectrolytes faiblement chargés : blobs électrostatiques.....31
B.2. Polyélectrolytes fortement chargés ou rigides : longueur de persistance électrostatique.....32
B.3. Fonction de structure..... 34

C. Régime semi-dilué.....34
C.1. Polyélectrolytes hydrophiles.....34
C.2. Polyélectrolytes hydrophobes..... 38

D. Régime concentré.....43
D.1. Polyélectrolytes flexibles et-ou faiblement chargés : Fonction de structure 43
D.2. Séparation en microphases et mésophases..... 46
D.3. Polyélectrolytes rigides.....47

Chapitre III : Synthèses et caractérisations.....52

A. Méthodes de synthèses..... 53
A.1. Poly(styrène sulfonate)..... 53
A.2. Poly(α-méthyle styrène sulfonate) 54
A.3. Poly(diallyle-diméthyle ammonium).....54

b. Caractérisations.....55
B.1. Fraction de charge chimique.....55
B.2. Teneur en eau..... 57
B.3. Masses molaires moyennes et distributions en masse molaire..... 57
B.4. Rigidité intrinsèque.....58

c. Caractéristiques des polyélectrolytes étudiés **63**

d. Préparation des échantillons **64**

Chapitre IV Solutions semi-diluées et concentrées de PSSNa et PSSH 68

A. Régime semi-dilué **68**
A.1 Solutions aqueuses de PSSH 69
A.2 Les solutions aqueuses de PSSNa 74
A.3 PSSNa et PSSH : des charges effectives distinctes 75

b. Régime concentré **78**
B.1 Intensité diffusée 78
B.2 Position du pic 80

c. Régime ionomère **81**

Chapitre V : Solutions semi-diluées et concentrées de PDADMAC 88

A. Le PDADMAC par diffusion de neutrons **88**
A.1 Solutions semi-diluées et concentrées 88
A.2 Au-delà du régime concentré 93

b. Le PDADMAC par diffusion de rayons X sans sel ajouté **95**
B.1 Intensité diffusée et position du pic 95
B.2 Comparaison SAXS/SANS 102

c. Le PDADMAC par diffusion de rayons X en présence de sel **103**
C.1 Intensité diffusée 103
C.2 Position du pic 107

d. Microscopie optique **109**

Chapitre VI : Solutions semi-diluées et concentrées de P MSSNa 113

A. P MSS par diffusion de rayons X en absence de sel **113**
A.1 Intensité diffusée 113
A.2 Position du pic 115

b. Le P MSSNa par diffusion de rayons X en présence de sel **117**

Conclusions et Perspectives 121

Introduction

Les polyélectrolytes sont des polymères qui portent des groupements ionisables. Dans un solvant polaire, comme l'eau, ces groupes se dissocient et des charges électrostatiques de même signe apparaissent le long de la séquence chimique des polymères. Le procédé d'ionisation s'accompagne de la libération de contreions de charge opposée qui se déplacent plus ou moins librement dans la solution. On distingue plusieurs classes de polyélectrolytes solvophiles en considérant différents paramètres:

- La fraction de charge chimique f, ou fraction de monomères portant un groupement ionisé. On sépare alors les polyélectrolytes fortement chargés, ayant une fraction de charge chimique f supérieure à une valeur seuil $f_{Manning}$, des polyélectrolytes faiblement chargés pour lesquels $f<f_{Manning}$.. Les premiers subissent une renormalisation de leur charge, via la condensation d'une partie des contreions sur les macroions, conduisant à une fraction de charge effective $f_{eff}=f_{Manning}$ [1]. On parle alors de couplage fort entre polyion et contreions. Pour les seconds, tous les contreions sont libres et $f_{eff}=f$. On parle alors de couplage faible ;

-Le degré de dissociation α des groupes ionisables lors de la mise en solution dans un solvant polaire. Certains groupes, comme les acides carboxyliques ou les amines qui sont respectivement des acides et bases faibles, ne sont totalement dissociés que sur une certaine gamme de pH. On distingue alors les polyélectrolytes forts (ou quenched en anglais), pour lesquels $\alpha=1$ quel que soit le pH, des polyélectrolytes faibles (ou annealed), pour lesquels α varie avec le pH. Pour les premiers, la distribution des charges le long de la séquence chimique est statique, ou gelée, alors que pour les seconds, elle est dynamique ;

-Le signe des charges portées par les polyions permet de distinguer les polycations, chargés positivement, des polyanions, chargés négativement ;

-L'architecture des polyions. Les polyélectrolytes sont alors linéaires ou branchés, en forme d'étoile ou de peigne.

La rigidité intrinsèque des polyions est aussi un facteur clef pour comprendre la structure des polyélectrolytes et des complexes qu'ils forment avec d'autres polyélectrolytes ou des colloïdes, voire des protéines, de charges opposées, en solution et aux interfaces (multicouches de polyélectrolytes). On s'attend en particulier à ce que cette rigidité intrinsèque joue un rôle cardinal pour les solutions de polyélectrolytes les plus denses. Elle devrait également jouer un rôle important dans le nombre croissant de projets applicatifs,

basés sur les complexes de polyélectrolytes et faisant intervenir des concentrations élevées en polyion, qui voient le jour.

Avec les solutions de polyélectrolytes rigides, un ordre d'orientation ainsi qu'un ordre de translation ont déjà été observés par diffusion de rayonnement ou microscopie optique. Des expériences sur l'ADN [2,3] ou des virus [4-6] notamment ont montré l'organisation progressive du système avec l'augmentation de la concentration. Il y a ainsi passage d'une solution isotrope à une phase nématique ou cholestérique (transition d'Onsager [7]), puis viennent ensuite les phases smectique et colonnaire. Ce polymorphisme est bien connu et largement documenté. Le cas des solutions de polyélectrolytes flexibles ou semi-flexibles est beaucoup moins clair et a été longtemps un sujet de controverse. La structure des solutions de polyélectrolytes flexibles a été décrite dès 1976 par de Gennes *et al* [8], puis complétée par Pfeuty [9] ainsi que Dobrynin *et al* [10]. Dans le régime dit semi-dilué, les chaînes s'interpénètrent et forment un réseau temporaire dont la taille de la maille donne la portée des interactions électrostatiques. Chaque chaîne est alors entourée d'un trou de corrélation dû aux répulsions électrostatiques et varie comme la longueur d'écran de Debye en $c^{-1/2}$. Ce modèle isotrope ne laisse aucune place à l'existence d'un ordre d'orientation. Il a été toutefois contesté par plusieurs auteurs [11,12], sur la base d'expériences de diffusion de rayonnement, car cette loi d'échelle est également compatible avec l'existence d'un ordre de translation (phase hexagonale 2d). Deux études ont permis de conforter, voire de valider le modèle isotrope et clore la controverse. La première, présentée par G. Weill [13], repose sur des mesures de diffusion anisotrope de la lumière, de biréfringence électrique et de biréfringence magnétique, qui "ne présentent aucune anomalie interprétable en terme de corrélation orientationnelle entre les chaînes". La seconde est l'étude astucieuse de Nishida *et al* [14] réalisée en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles et le marquage isotopique pour séparer les corrélations intermoléculaires des corrélations intramoléculaires. Elle montre clairement que les observations faites par les auteurs des références [11] et [12] sont biaisées car les corrélations intramoléculaires perturbent la mesure de la position du pic d'origine intermoléculaire. Nous reviendrons plus en détail sur la distinction entre trou de corrélation et ordre de position dans le Chapitre II-C.

À ce jour, il n'y a pas non plus de preuve expérimentale de l'existence d'un ordre d'orientation dans les solutions de polyélectrolytes flexibles ou semi-flexibles. Pourtant, certains travaux théoriques stipulent qu'une phase nématique devrait apparaître au-delà d'une concentration critique [15,16]. C'est dans ce contexte que se situe notre travail. Nous avons ainsi supposé que les études expérimentales de nos prédécesseurs n'exploraient pas des

concentrations suffisamment élevées pour observer l'existence d'une phase nématique. Deux études avaient pourtant abordé le domaine des solutions concentrées de polyélectrolytes par diffusion de rayonnement. La première, réalisée par Nishida *et al* [17], considère un polyélectrolyte flexible et, malgré les concentrations extrêmes atteintes, ne révèle aucun comportement de type phase isotrope encombrée ou nématique de bâtonnets. La seconde de Waigh *et al* [18] s'intéresse aux solutions denses de manière fortuite, en utilisant un polyélectrolyte solvophobe et des solvants non-aqueux. Elle montre un comportement inhabituel du pic polyélectrolyte de la fonction de corrélation mesurée par diffusion de rayons X aux petits angles, mais ne s'y arrête pas et, en particulier, ne le relie pas à la rigidité intrinsèque du polyion. Les études structurales des solutions denses de polyélectrolytes sont donc rares. Cela s'explique par le fait qu'il faut, non seulement disposer d'une grande quantité de polyélectrolyte, mais également préparer avec soin des solutions concentrées à l'équilibre thermodynamique. La notion de solution devient même discutable. Finalement, l'étude de la structure de ces solutions de polyélectrolytes encombrés nécessite de réaliser des expériences de diffusion de rayonnement à plus haute résolution spatiale, soit d'explorer un domaine de vecteurs de diffusion allant jusqu'à 1 $Å^{-1}$, ce qui est aussi relativement inhabituel.

Nous avons réalisé une étude de la structure des solutions aqueuses de trois polyélectrolytes de rigidités intrinsèques différentes, à savoir de longueurs de persistance non-électrostatiques allant de 10 à 35 Å, par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles, sur un large domaine de concentration et un large domaine de vecteur de diffusion.

Notre manuscrit se divise en six chapitres :

-Le premier décrit les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles ainsi que les informations que l'on peut en extraire ;

-Le deuxième présente les principaux résultats théoriques et expérimentaux concernant les solutions aqueuses de polyélectrolyte, en considérant l'approche en lois d'échelle. Nous définissons les grandeurs caractéristiques permettant de décrire la structure des systèmes étudiés. Nous nous intéressons en particulier à la longueur de corrélation et à sa variation en fonction de la concentration c et de la fraction de charge effective du polyion f_{eff}, dans différents régimes de concentration et pour différents types de polyion. Dans ce chapitre, nous proposons aussi un modèle simple permettant d'appréhender la transition isotrope-nématique. Cette transition d'Onsager résulte d'un équilibre entre les interactions électrostatiques et le volume exclu autour de chaque segment rigide de polyion. La concentration critique pour laquelle la transition d'Onsager survient dépend ainsi de la concentration en sel ajouté

-Le troisième décrit la synthèse des polyélectrolytes utilisés, leurs caractérisations et les

méthodes de préparation des dispersions étudiées ;

-Finalement, les Chapitres IV, V à VI regroupent les résultats obtenus par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles. Nous avons ainsi pu observer une succession de régimes et les plus concentrés font apparaître l'existence d'un ordre d'orientation, avec une transition d'Onsager lorsque la longueur de persistance non-électrostatique du polyélectrolyte est suffisamment grande. De surcroît, les exposants intervenant dans les lois d'échelle caractéristiques de ces régimes sont conformes à ceux présentés au chapitre III. Nous montrons notamment que la concentration critique associée à la transition d'Onsager dépend fortement de la rigidité intrinsèque du polyion et de la force ionique.

Références Introduction

[1] G.S. Manning, J. Chem. Phys. **51**, (1969), 924 ;
G.S. Manning, J. Chem. Phys. **51**, (1969), 934 ;
F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (1971) (M. Dekker, New York)
[2] D. Durand, J. Doucet, F. Livolant ; J. Phys II (France), **2**, (1992), 1769
[3] F. Livolant, A. Leforestier ; Prog. Polym. Sci., **21**, (1996), 1115
[4] Z. Dogic, S. Fraden ; Langmuir, **16**, (2000), 7820
[5] E. Grelet ; PRL **100**, (2008), 168301
[6] F. Tombolato, A. Ferrarini, E. Grelet ; PRL **96**, (2006), 258302
[7] L. Onsager ; Ann. N.Y. Acad. Sci., **51**, (1949), 627
[8] P.-G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard ; J. Phys. (France), **37**, (1976), 1461
[9] P. Pfeuty ; J. Phys. Coll., **39**, (1978), C2-149
[10] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, R.H. Colby ; Macromolecules, **28**, (1995), 1859
[11] N. Ise, T Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, Y. Ishii ; J. Chem. Phys. **81** (1984), 3294
[12] H. Matsuoka, N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Tomiyama, Y. Yoshikawa ; J. Chem. Phys., **83**, (1985), 378
[13] G. Weill ; J. Phys. (France), **49**, (1988), 1049
[14] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya, T. Shibano ; Macromolecules **32**, (2002), 4084
[15] I.A. Nyrkova, N.P. Shusharina, A.R. Khokhlov ; Macromol. Theory Simul., **6** (1997), 965
[16] G.A. Carri, M. Muthukumar ; J. Chem. Phys., **111**, (1999), 1765
[17] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya ; J. Chem. Phys., **114**, (2001), 8671
[18] T.A. Waigh, R. Ober, C.E. Williams, J.-C. Galin ; Macromolecules, **34**, (2001), 1973

Chapitre I : Diffusion et fonctions de corrélation ou de structure

La description d'un système à l'équilibre thermodynamique nécessite la connaissance de la forme, de l'organisation, et du mouvement des particules qui le constituent à l'échelle moléculaire. L'ensemble de ces données correspond à la structure et met en lumière les interactions en jeu au sein du système. La diffusion d'un rayonnement monochromatique est une méthode expérimentale devenue classique pour l'étude d'une structure. On distingue la diffusion statique, ou quasi-statique, de la diffusion dynamique. La diffusion statique ignore les transferts d'énergie entre le rayonnement incident et l'échantillon cible. Elle mesure des distances moyennes. C'est à ce type d'expérience que nous avons eu recours pour mener à bien notre étude. Lorsque les systèmes sont formés d'objets de grande dimension, telles les macromolécules, on utilise les techniques de diffusion aux petits angles qui sondent la matière à des échelles de tailles comprises entre 10 et 1000 Å. Le rayonnement incident peut être alors de nature électromagnétique (lumière et rayons X) ou de nature nucléaire (neutrons). Ces techniques relèvent des mêmes principes tout en ayant des résolutions chimiques et spatiales différentes, ce qui les rend donc complémentaires. La résolution spatiale est imposée par la longueur d'onde du rayonnement monochromatique utilisé et par la géométrie du dispositif expérimental. Il s'agit de la plus petite distance pouvant être mesuré au sein du système dans une configuration donnée du dispositif expérimental (longueur d'onde et distance entre l'échantillon et le détecteur). Cette distance doit être la plus petite possible pour permettre l'observation des détails d'une structure. La résolution chimique est liée au potentiel d'interaction rayonnement-matière et permet dans certains cas d'observer un constituant du système parmi les autres. Pour augmenter la résolution chimique, il faut recourir à un marquage spécifique des diffuseurs dont on veut extraire la contribution. Dans le cas du rayonnement électromagnétique, cela consiste dans la plupart des cas à modifier la densité électronique des diffuseurs en substituant lors de la préparation du système un élément par un autre situé dans la même colonne du tableau périodique (échange ion Sodium par ion Césium par exemple). Il faut noter cependant que le risque de changer la structure est alors important. Dans le cas de la diffusion de neutrons, on a recours à une substitution isotopique, méthode dont l'influence sur la structure du système est bien moindre. Pour des milieux hydrocarbonés, la substitution hydrogène-deutérium permet un marquage efficace sans perturber outre mesure la thermodynamique du système. Certes, l'effet de masse joue un rôle sur la dynamique locale et les interactions peuvent subir de légères variations, entraînant un possible décalage dans un

diagramme de phases, mais les structures sont conservées. Cela fait de la diffusion de neutrons une technique incontournable pour l'étude des systèmes hétérogènes ou à plusieurs constituants. Celle-ci permet aussi, dans certaines situations de marquage, de séparer les contributions intramoléculaires liées à la forme des particules constituées par les diffuseurs élémentaires, des contributions intermoléculaires, liées à l'organisation et à l'état de dispersion au sein du système. La combinaison des techniques de diffusion des rayons X et de neutrons est particulièrement riche lorsque l'on s'intéresse aux solutions de polyélectrolytes.

Les principes de la diffusion aux petits angles sont donnés dans la littérature [1-9]. Ils seront rappelés brièvement en première partie de ce chapitre, en se focalisant sur la diffusion de rayons X et de neutrons, puisqu'il s'agit des principales techniques utilisées lors de cette thèse. Une deuxième partie sera consacrée à la définition des fonctions de structure accessibles grâce à ces mesures, et à la présentation des modèles permettant d'interpréter les résultats dans les chapitres IV, V et VI. Une dernière partie présentera les différentes méthodes employées pour la préparation des échantillons et le contrôle des concentrations, les limites rencontrées dans chacun des cas.

a. Diffusion aux petits angles

A.1 Principe d'une expérience de diffusion

Géométrie

La géométrie d'une expérience de diffusion d'un rayonnement monochromatique est donnée sur la figure I-1. $\vec{k}_0$ et $\vec{k}$ sont respectivement les vecteurs d'onde du rayonnement incident, de longueur d'onde $_0$ et d'énergie E_0, et du rayonnement diffusé, de longueur d'onde et d'énergie E. est l'angle de diffusion. Le détecteur compte le nombre de particules (photons ou neutrons) diffusées dans l'angle solide d . Des diaphragmes ou des pin-holes successifs permettent de délimiter le faisceau et d'assurer sa collimation, tout en réduisant les diffusions parasites. Il faut obtenir le faisceau le plus propre possible tout en cherchant un flux maximal. La distance entre l'échantillon et le détecteur est grande par rapport à la dimension de l'échantillon, ce qui permet d'assimiler les ondes diffusées à des ondes planes.

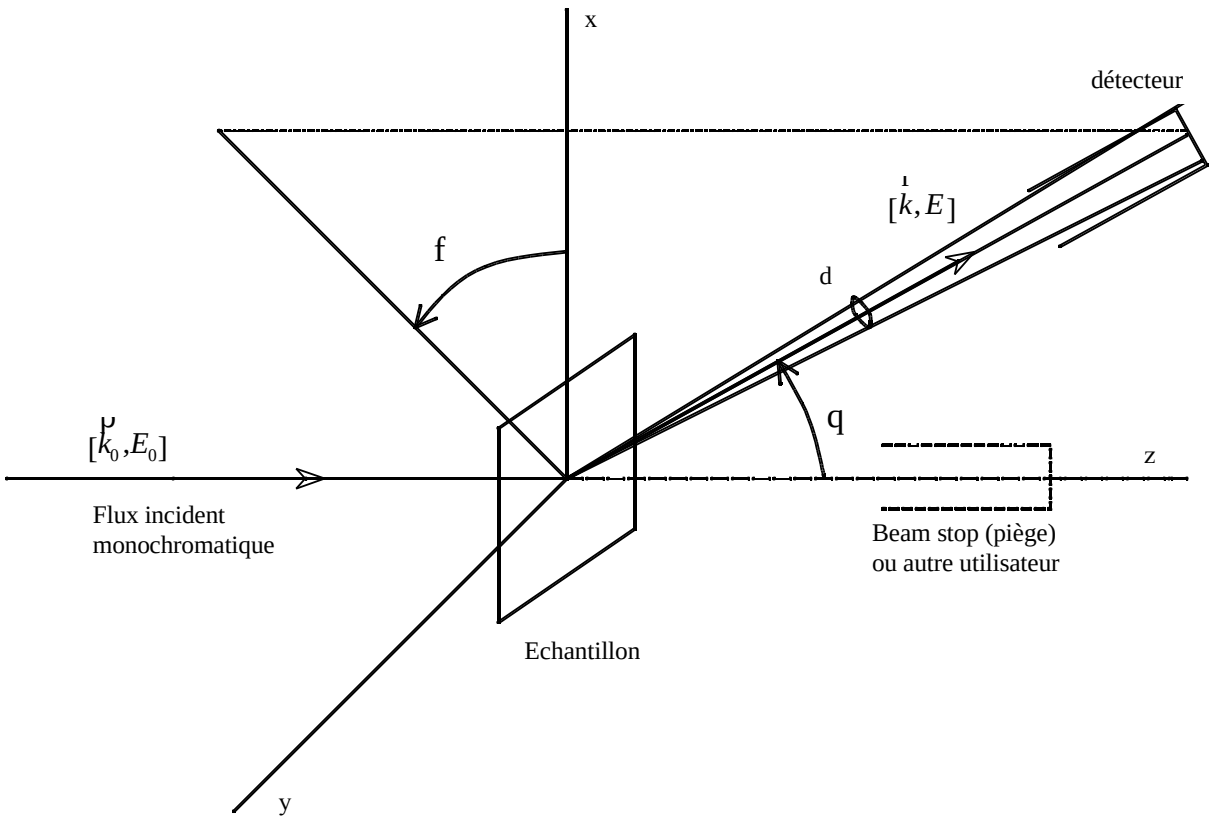


Figure I-1 : Géométrie d'une expérience de diffusion d'un rayonnement monochromatique

Principe

Au cours du processus de diffusion, le rayonnement échange de la quantité de mouvement et de l'énergie avec la matière. Les lois de conservation définissent les deux paramètres fondamentaux de l'expérience: le vecteur de diffusion $\vec{q}$ et la fréquence . On a :

rayonnement		matière	
$(\hbar\vec{k}_0 - \hbar\vec{k})$	=	$\hbar\vec{q}$	(1.1)
$(E_0 - E)$	=	$\hbar$	

Si on ne s'intéresse pas au mouvement des particules, on ne mesure pas les transferts d'énergie ħ . L'expérience consiste alors à mesurer le nombre de particules diffusées dans l'angle solide d en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q}$. Dans le cas de l'approximation quasi-statique qui suppose ħ << E_0 le module du vecteur de diffusion q s'écrit alors :

$$q = \frac{4p}{l_0} \sin \frac{q}{2} \qquad (1.2)$$

La relation (1.2) sous-entend un indice de réfraction égal à 1 et ne s'applique donc que pour les rayons X et les neutrons. C'est la relation de Bragg, couramment utilisée en cristallographie [2].

Mesure

En rapportant l'intensité diffusée par unité de temps à l'unité de flux incident et à l'unité d'angle solide, on obtient une section efficace différentielle de diffusion homogène à une surface (cm^2). En normant cette grandeur par le volume irradié de l'échantillon V, cela devient une section efficace différentielle de diffusion par unité de volume $(\vec{q})$ (cm^{-1}). La connaissance du potentiel d'interaction rayonnement-matière permet alors de déduire la structure de l'échantillon. Elle s'exprime selon un formalisme de réponse linéaire [10] :

$$\Sigma(\vec{q}) = \sum_{a,b} a_a a_b S_{ab}(\vec{q}) \qquad (1.3)$$

Où a_a et a_b sont les longueurs de diffusion (cm) qui représentent l'interaction du rayonnement avec les diffuseurs élémentaires des constituants α et β de l'échantillon, et $S_{ab}(\vec{q})$ les foncions de structure (cm^{-3}) qui caractérisent l'échantillon de manière indépendante du rayonnement utilisé. Ces fonctions sont les transformées de Fourier des fonctions de corrélation densité-densité et contiennent toute l'information structurale que l'on peut extraire. On a :

$$S_{ab}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle n_a(\vec{q}) n_b(-\vec{q}) \right\rangle \qquad (1.4)$$

Où les crochets représentent une moyenne à l'équilibre thermodynamique. Pour q ≠ 0, la relation (1.4) s'écrit également :

$$S_{ab}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle dn_a(\vec{q}) dn_b(-\vec{q}) \right\rangle \qquad (1.4')$$

Où δn représente la fluctuation de la densité. Les opérateurs densité sont définis comme :

$$n_a(\vec{r}) = \sum_i d(\vec{r} - \vec{r}_i^{\,a}) \tag{1.5}$$

Où $\vec{r}_i^{\,a}$ représente la position du i^ème^ diffuseur élémentaire du constituant α de l'échantillon, et δ la distribution de Dirac. On a alors :

$$S_{ab}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{i,j} \left\langle \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i^{\,a} - \vec{r}_j^{\,b})] \right\rangle \tag{1.6}$$

Une autre façon de présenter la mesure est de la considérer comme la figure d'interférences des rayons diffusés par l'ensemble des diffuseurs élémentaires. L'amplitude diffusée par l'échantillon s'écrit alors :

$$A(\vec{q}) = \sum_a \sum_i a_a \exp(i\vec{q}\vec{r}_i^{\,a}) \tag{1.7}$$

On notera que l'on retrouve la relation (1.2) en utilisant :

$$\Sigma(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \left| A(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle \tag{1.8}$$

Plusieurs approximations sont nécessaires pour utiliser ce formalisme :

- On considère que l'onde incidente est très peu perturbée par le processus de diffusion. Pour cela, il faut que le nombre de particules diffusées soit faible devant le nombre de particules incidentes. C'est l'approximation de Born
- On néglige le phénomène de diffusion multiple sur des diffuseurs élémentaires différents lors de la sommation des amplitudes de diffusion. C'est l'approximation optique. Elle est d'autant plus correcte que les solutions étudiées sont diluées. Pour les solutions concentrées, elle le reste tant que les amplitudes de diffusion sont faibles.

Pour revenir dans l'espace réel et déterminer les distributions de distances dans l'échantillon (via la fonction de Patterson [2]), il suffit en principe de réaliser les transformations de Fourier inverses des fonctions $S_{ab}(\vec{q})$. Cela suppose une exploration de tout l'espace réciproque, chose qui n'est jamais réalisée en pratique. On se contente de calculer les fonctions de diffusion à partir de modèles et de les comparer aux fonctions de structure

mesurées dans un intervalle de vecteur de diffusion q. Il faut bien noter que, contrairement à la microscopie, les techniques de diffusion donnent directement une image moyenne de la structure. C'est un avantage indéniable puisque cela permet de réduire toute l'information structurale à un petit nombre de paramètres géométriques moyens.

Nous n'avons pris en compte que la diffusion cohérente, pour laquelle les amplitudes diffusées par les diffuseurs élémentaires s'ajoutent. Dans le domaine des petits angles, domaine dans lequel la plupart de nos expériences ont été menées, la diffusion incohérente n'est importante que dans le cas des neutrons. Elle provient notamment de la présence de différents isotopes d'un même élément chimique au sein de l'échantillon, ce qui entraîne une dispersion de la longueur de diffusion, et également de l'interaction du spin du neutron avec le spin des noyaux de l'échantillon. Cependant, la diffusion statique incohérente constitue un bruit de fond plat dans le domaine des petits angles ($q<0.6$ Å^{-1}), que l'on peut déterminer quantitativement en connaissant les concentrations des différentes espèces en solutions et leur longueur de diffusion incohérente. Il faut alors prendre le soin de soustraire convenablement ce bruit de fond incohérent qui peut être élevé dans les systèmes hydrogénés, pour obtenir la section efficace différentielle de diffusion cohérente qui livre les informations structurales.

A.2 Résolution spatiale et diffuseurs élémentaires

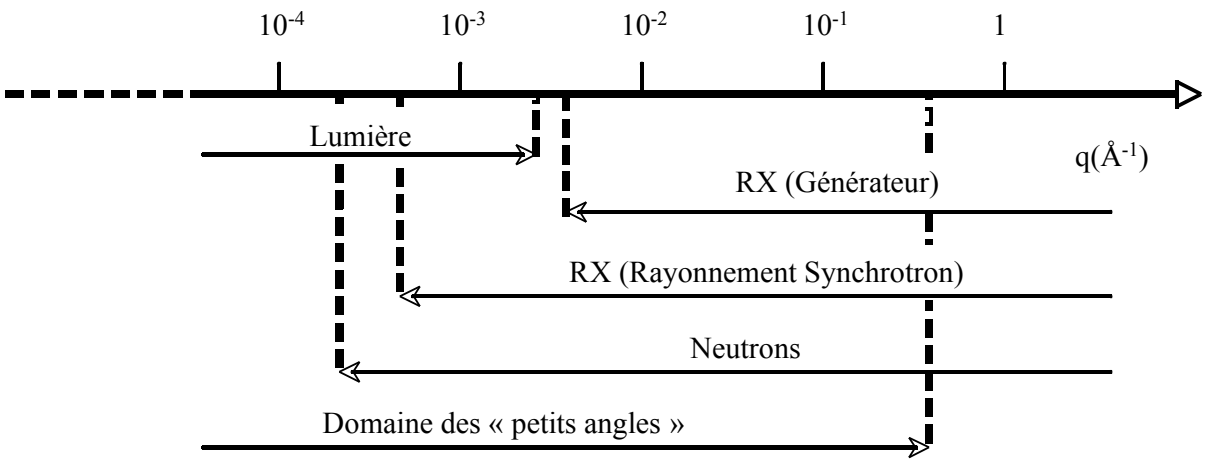


Figure I-2 : Domaines de vecteurs de diffusion accessibles par les 3 techniques de diffusion

Notion de résolution spatiale

La Figure I-2 présente les domaines de vecteurs de diffusion accessibles avec les trois

techniques de diffusion de rayonnement: lumière, rayons X, et neutrons. Pour les systèmes constitués de particules de grande taille comme des macromolécules ou des colloïdes, on utilise des vecteurs de diffusion q <0.6 $Å^{-1}$. C'est le domaine des "petits angles", qui correspond à des distances moyennes supérieures à 10 Å dans l'espace réel. Pour comparer les trois techniques, il est utile d'introduire la notion de résolution spatiale. Soit q_m le plus grand vecteur de diffusion atteint par l'expérience, alors la résolution spatiale s'écrit :

$$Résolution = \frac{2p}{q_m} \tag{1.9}$$

Elle dépend de la configuration du diffractomètre, et notamment de la distance échantillon-détecteur, et de la longueur d'onde $_0$ du rayonnement incident. La figure I-2 indique clairement que les rayons X et les neutrons donnent lieu à des résolutions spatiales comparables et sondent la matière à des échelles de distances plus petites que la diffusion de lumière. L'avantage de pouvoir explorer des vecteurs de diffusion plus grands est aussi d'augmenter le nombre de paramètres que l'on peut introduire dans les modèles lors de l'analyse des spectres obtenus [7,8]. Ainsi, la quantité d'informations augmente avec q_m.

Notion de diffuseur élémentaire

La notion de diffuseur élémentaire est corrélée à celle de résolution spatiale. Tout groupement d'atomes qui ne donne qu'une diffusion constante, indépendante de q, dans le domaine de vecteurs de diffusion exploré, est un diffuseur élémentaire. Si d représente la taille moyenne du groupement d'atomes, il faut nécessairement d < Résolution. À la résolution spatiale de l'expérience, un diffuseur élémentaire peut donc être considéré comme quasi ponctuel. Dans le cas de la diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles, un monomère ou une molécule de solvant constitue un diffuseur élémentaire. Pour la diffusion de lumière, qui sonde la matière à une échelle plus large, des molécules plus grandes, comme des oligomères peuvent encore être considérées comme des diffuseurs élémentaires.

Caractéristiques des diffuseurs élémentaires

Un diffuseur élémentaire est caractérisé par son volume molaire et sa longueur de diffusion cohérente, qui est la somme des longueurs de diffusion cohérente des atomes qui le constituent : $a = \sum_a a_a$. Dans le cas des neutrons, nous avons déjà mentionné l'importance

d'une grandeur supplémentaire, la section efficace de diffusion incohérente $\sigma^{inc} = \sum_a s_a^{inc}$, somme des sections efficaces de diffusion incohérente des différents atomes. Pour les rayons X, la longueur de diffusion cohérente d'un atome ou d'un ion donné est directement proportionnelle au nombre d'électrons constituant son cortège électronique :

$$a_a\,(cm) = 0.282\ 10^{-12}\,Z_a \qquad (1.10)$$

Où Z_a est le nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion α. Pour les neutrons, les longueurs de diffusion cohérentes et les sections efficaces de diffusion incohérentes des atomes sont tabulées et sont d'origine expérimentale [11,12]. Ce qui est remarquable dans le cas de la diffusion de neutrons, c'est que les longueurs de diffusion cohérentes a_a varient grandement d'un isotope à un autre et peuvent prendre des valeurs négatives, ce que n'autorise pas la diffusion de rayons X. En particulier, les longueurs de diffusion cohérente de l'hydrogène et du deutérium (a_H=-3.7409 10^{-13}cm et a_D=6.674 10^{-13}cm) sont nettement différentes et de signes opposés. Cette propriété fait de la diffusion de neutrons une technique essentielle pour l'étude de systèmes hydrocarbonés à plusieurs constituants comme cela sera montré plus loin.

Pour comparer les amplitudes des ondes diffusées par des diffuseurs élémentaires, on introduit la densité de longueur de diffusion cohérente ρ(cm^{-1}). Elle est définie par la relation :

$$\rho = \frac{\sum_a a_a}{v} N_A \qquad (1.11)$$

Où N_A(mol^{-1}) est le nombre d'Avogadro et v(cm^3.mol^{-1}) est le volume molaire du diffuseur élémentaire.

Les densités de longueur de diffusion moyennes des mélanges de solvants ou de particules à plusieurs constituants sont alors données par la relation :

$$\overline{\rho} = \sum_\alpha \phi_\alpha \rho_\alpha \qquad (1.12)$$

Où ϕ_α est la fraction volumique du constituant α de densité de longueur de diffusion ρ_α.

	Rayons X	Neutrons

Diffuseur Elémentaire	Z	v ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	a_x (10^{-13} cm)	p_x (10^{10} cm^{-2})	a_N (10^{-13} cm)	p_N (10^{10} cm^{-2})
H_2O	10	18,07	28,20	9,40	-1,68	-0,56
D_2O	10	18,07	28,20	9,40	19,15	6,38
$PDADMA^+$ ($C8H16N^+$)	70	103,6	197,40	11,47	-6,08	-0,35
PSS^- ($C8H7SO3^-$)	96	115,3	270,72	14,14	44,17	2,31
$PAMSS^-$ ($C9H9SO3^-$)	104	129,2	293,28	13,67	36,55	1,70
Cl^- (lié)	18	14,7	50,76	20,79	9,58	2,49
Cl^- , $2H_2O$	38	61,5	107,16	10,49	6,22	0,61
Cl- ,$2D_2O$	38	61,5	107,16	10,49	47,87	4,69
Na^+ (lié)	10	2,3	28,20	73,83	3,63	9,50
Na^+ ,$5H_2O$	60	68,7	169,20	14,83	-3,42	-0,3
Na^+ ,$5D_2O$	60	68,7	169,20	14,83	84,04	7,37

Tableau I-1 : Caractéristiques des diffuseurs élémentaires pour les solutions aqueuses de polyélectrolytes (T=25°C)

Les caractéristiques de l'ensemble des diffuseurs élémentaires présents dans notre étude sont données dans le Tableau I-1 [11-19]. Dans ce tableau, on distingue les électrolytes simples liés des électrolytes simples libres. Lorsque l'ion est en interaction forte avec le polyion, on dit qu'il est lié et son volume se calcule à partir de son rayon ionique (0.97 Å et 1,80 Å pour le sodium et le chlore respectivement) [18]. Dans le cas contraire, il s'agit d'un ion solvaté. Il faut alors considérer comme diffuseur élémentaire l'ion et les molécules d'eau qui constituent sa sphère d'hydratation, qui subissent un effet d'électrostriction [16,17,19]. Le volume molaire de ces molécules d'eau en interaction avec l'ion solvaté est plus faible que celui des molécules d'eau du solvant (16 $cm^3.mol^{-1}$ à T=25°C, au lieu de 18.07 $cm^3.mol^{-1}$). C'est toutefois le volume de l'ion, avec sa sphère d'hydratation, qui est déterminé avec précision à partir de mesures de densité et de vitesse de propagation d'ultrasons [16]. Il suffit donc de connaître le nombre moyen de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation de l'ion considéré pour calculer les densités de longueur de diffusion. Dans le cas du sodium, ce nombre est légèrement supérieur à 4 ; dans le cas du chlore, il est très proche de 2 [17]. À la résolution spatiale des expériences de diffusion de rayons X et de neutrons, le principal problème est de savoir si l'on peut considérer les contreions condensés comme des contreions effectivement liés. Des expériences de diffusion de neutrons sur des solutions aqueuses de chaînes de

PSSNa montrent que les contreions sodium se comportent comme des contreions libres [19-21]. Ainsi, les contreions condensés le long du polyion ne se défont pas de leur sphère d'hydratation et il semble plus approprié de prendre en compte de manière générale comme diffuseur élémentaire l'ion et sa sphère d'hydratation, plutôt que l'ion seul. Il y a donc une difficulté à définir correctement la densité de longueur de diffusion des contreions Na^+ et Cl^- condensés. Une méthode permettant de s'affranchir de ce problème consiste à employer des contreions qui ne subissent pas d'effet d'électrostriction, tel le tétraméthylammonium. Dans ce cas, l'incertitude sur la densité de longueur de diffusion est levée puisque les effets d'électrostriction deviennent négligeables, l'ion n'est pas entouré par une sphère d'hydratation. Dans le cas de mesures des fonctions de structure partielles des constituants d'un système, on peut essayer de reconstruire la fonction de structure totale en sommant chaque terme affecté de son terme de contraste. On vérifie ainsi que la somme des fonctions de structure partielles correspond au signal S(q) [19].

A.3 Diffusion aux petits angles et notion de contraste

Incompressibilité et notion de contraste

Dans le domaine des petits angles (q<0.6 $Å^{-1}$), la résolution spatiale est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les fluctuations de densité. C'est l'hypothèse d'incompressibilité, qui permet d'écrire la section efficace différentielle de diffusion cohérente en fonction uniquement des fluctuations de concentration [22]. On a alors :

$$\sum_a \delta n_a(\vec{r}) = 0 \tag{1.13}$$

$$\sum_a n_a \frac{v_a}{N_A} = 1 \tag{1.14}$$

où $\delta n_a(\vec{r})$, n_a et v_a représentent la fluctuation en $\vec{r}$ de la densité, la densité moyenne et le volume molaire du constituant α. Avec ces relations qui découlent respectivement de l'hypothèse d'incompressibilité et de la loi d'additivité des volumes molaires partiels, la relation (1.2) devient :

$$\Sigma(\vec{q}) = \sum_{a,b \neq 1} K_a K_b S_{ab}(\vec{q}) \tag{1.15}$$

Avec

$$K_a = a_a - a_1 \frac{v_a}{v_1} = \frac{v_a}{N_A}(r_a - r_1) \tag{1.16}$$

L'indice 1 représente le solvant, ou la matrice, du système étudié.
(1.15) est la relation de base de la diffusion aux petits angles. Elle montre que la section efficace différentielle de diffusion cohérente est une combinaison linéaire des seules fonctions de structure des constituants du soluté. Le fait de négliger les fluctuations de densité permet en effet d'éliminer le solvant. Les coefficients K_a sont les longueurs de contraste des constituants α dans le solvant utilisé. La longueur de contraste moyenne d'une particule à plusieurs constituants ou d'un mélange de particules est donnée par la relation :

$$\overline{K} = \sum_a x_a K_a \tag{1.17}$$

Où x_a est la fraction en nombre de diffuseurs élémentaires α de longueur de contraste K_a.
Pour un système binaire, la relation (1.15) s'écrit :

$$\Sigma(\vec{q}) = K^2 S(\vec{q}) \tag{1.18}$$

La mesure donne directement la fonction de structure du soluté, le coefficient K^2 étant le facteur de contraste.

Variation de contraste et résolution chimique

Pour un soluté avec p constituants, la mesure est une combinaison linéaire de $\frac{p(p+1)}{2}$ fonctions de structure partielles $(S_{ab} = S_{ba})$. Pour les séparer, il faut disposer d'un système de $\frac{p(p+1)}{2}$ équations indépendantes et donc réaliser $\frac{p(p+1)}{2}$ mesures correspondant à une modification des seules longueurs de contraste (pour que le nombre d'inconnues reste constant). C'est le principe de la variation de contraste. Pour les rayonnements électromagnétiques, cela ne peut correspondre en pratique qu'à des changements de longueur d'onde du rayonnement incident au voisinage des seuils d'absorption des composants du système [23]. En effet, le marquage d'un constituant donné par un atome plus lourd modifie généralement de manière sensible les interactions. Dans le cas des neutrons, le marquage isotopique hydrogène-deutérium permet de réaliser une variation de contraste sans perturber la structure [9,23].

Le marquage isotopique peut se faire de deux façons différentes : soit en utilisant différents solvants en variant la fraction de solvant deutéré dans le solvant total constitué d'un mélange de molécules hydrogénées et deutérées, ce qui entraîne une variation des K_a (relation (1.16)) ; soit en préparant lors de la synthèse des échantillons partiellement deutérés, ou en

mettant en solution un mélange de chaînes totalement hydrogénées et totalement deutérées. La première méthode ne permet de séparer que deux constituants, en particulier en masquant le signal d'un constituant par l'annulation de son contraste dans le solvant ($K_a = 0$ pour $\rho_\alpha = \rho_1$), à la condition que leurs densités de longueur de diffusion soient suffisamment distinctes pour que le contraste du deuxième constituant dans le solvant produise un signal raisonnable. En pratique, la deuxième méthode est donc souvent mise en œuvre, ne serait-ce que pour optimiser le contraste entre constituants et réaliser la première dans de bonnes conditions. Dans notre étude, nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser des marquages isotopiques sur les polyélectrolytes. Nous avons réalisé toutes nos mesures dans D_2O, ce qui donne le meilleur rapport signal sur bruit avec nos systèmes (Figure I-3).

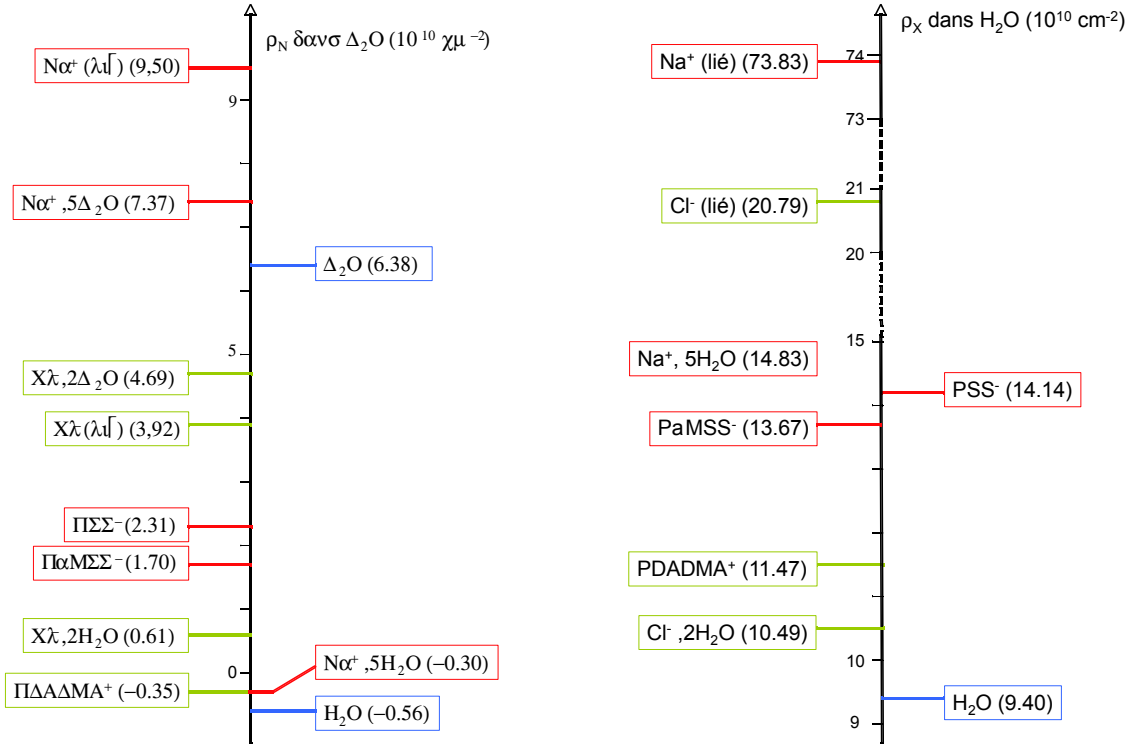


Figure I-3 : Densités de longueur de diffusion des différents constituants des solutions aqueuses de polyélectrolytes considérées dans cette thèse (T=25°C)

À partir des densités de longueur de diffusion (Figure I-3), nous avons calculé les longueurs de contraste des diffuseurs élémentaires constituant les différentes solutions de polyélectrolytes étudiés (Tableau I-2). Pour les solutions aqueuses de PSSH, le contreion est un proton H^+ qui ne comporte aucun électron, sa densité de longueur de diffusion aux rayons X est théoriquement nulle. Cependant, c'est un contreion hydrophile qui donne lieu à des

effets d'électrostriction et qui s'entoure d'une sphère d'hydratation. La description de l'ion H^+ en milieu aqueux, noté $H^+_{(aq)}$ est une question non résolue puisqu'on le trouve dans la littérature sous la forme $H^+_{(aq)}=H^+(H_2O)_n$, avec *n* variant de 1 à 6 suivant les sources. Il est assez délicat de définir alors le diffuseur élémentaire correspondant à $H^+_{(aq)}$. En se basant sur le volume molaire partiel associé au proton H^+ par Zana et Yeager [13] (-5.4cm^3/mol) et sur la structure de l'ion $H^+_{(aq)}$ donnée par Stoyanov et Stoyanova [24] ($H^+_{(aq)}=H^+(H_2O)_6$), on peut estimer la longueur de contraste du diffuseur élémentaire H^+ et sa sphère d'hydratation.

	Solutions de	K_m (10^{-12}cm)	K_c (10^{-12}cm)	$K_m^2/\sum$	$K_c^2/\sum$	$2\|K_mK_c\|/\sum$
Rayons X solvant H2O	PolyDADMAC	3,569	1,116	0,580	0,057	0,363
	PAMSSNa	9,161	6,196	0,356	0,163	0,481
	PSSNa	9,402	6,196	0,363	0,158	0,479
	PSSH	9,402	0,842	0,842	0,007	0,151
Neutrons solvant D_2O	PolyDADMAC	-11,585	-1,729	0,757	0,017	0,226
	PAMSSNa	-10,034	2,657	0,625	0,044	0,331
	PSSNa	-7,576	2,657	0,548	0,067	0,384
	PSSH	-7,576	1,241	0,738	0,020	0,242

Tableau I-2 : Longueur de contraste des diffuseurs élémentaires pour les solutions aqueuses de polyélectrolytes (T=25°C). Avec $\sum= K_m^2+ K_c^2+2|K_mK_c|$

Ces valeurs permettent de comparer l'ordre de grandeur de diffusion des différents constituants du système, et de déterminer si un constituant contribue de manière significative à la section efficace de diffusion cohérente, ou si il peut être négligé, en se basant sur la relation (1.15) :

$$\Sigma(\vec{q}) = K_m^2 S_{mm}(\vec{q}) + K_c^2 S_{cc}(\vec{q}) + 2K_m K_c S_{mc}(\vec{q}) \qquad (1.19)$$

Avec S_{mm}, S_{cc}, et S_{mc} les fonctions de structure partielles du polyion, du contreion et du terme croisé respectivement.

On constate que la contribution du contreion est minime dans le cas de la diffusion de neutrons, puisqu'elle est responsable au maximum d'environ 7% du signal, pour les solutions de PSSNa dans D_2O. L'influence du contreion se traduit seulement par le terme croisé. On peut donc considérer qu'on ne "voit pas" le contreion par diffusion de neutrons dans le solvant D_2O. Le constat est différent en ce qui concerne la diffusion de rayons X. En effet, la contribution du contreion est toujours négligeable pour les solutions de PSSH, mais pour les autres systèmes, de 40 à 65% du signal est dû au contreion et au terme croisé. Les valeurs de

K_i permettent également de comprendre la différence de temps de comptage nécessaire entre deux échantillons à une même configuration du diffractomètre. Alors qu'un comptage de 3heures est suffisant pour les solutions les moins concentrées de PSS et P MSS, les solutions de PDADMAC nécessitent un comptage d'une dizaine d'heure aux fortes concentrations, et de l'ordre de 24heures pour les concentrations les plus faibles.

Le marquage isotopique hydrogène-deutérium permet donc d'étudier une partie d'une structure indépendamment d'une autre, sans modifier les interactions. La séparation possible des fonctions de structure partielles correspond à une augmentation de la résolution chimique. Le marquage par substitution isotopique connaît néanmoins certaines limitations. En effet, s'il est plutôt aisé de varier la densité de longueur de diffusion du solvant par des mélanges entre solvant hydrogéné et solvant deutéré, la préparation de macromolécules marquées ou partiellement marquées demande un investissement conséquent lors du travail de synthèse. De plus, les différentes possibilités de la substitution isotopique ont été développées en considérant que le marquage est aléatoire, qu'il ne donne lieu à aucune corrélation entre la position d'un diffuseur élémentaire, et le fait qu'il soit marqué ou non [4]. C'est effectivement le cas des solvants, pour lesquels il n'a jamais été observé d'amas d'une espèce marquée dans l'autre. Cependant, dans le cas des macromolécules, même si l'interaction entre monomères H et D est négligeable, son effet sur le polymère doit être multiplié par le degré de polymérisation N. Pour de très longues chaînes, il y a ainsi une tendance à la ségrégation entre espèces marquées et espèces non marquées. Dans le cas de mesures conduites dans l'eau, il faut également prendre en compte l'échange possible entre les différents isotopes qui mènent à des changements importants des longueurs de contraste, par l'échange des protons labiles. Enfin, la substitution isotopique peut introduire des changements des paramètres physiques. Ainsi la glace d'eau lourde apparaît dès 4°C, et non à 0°C, à la grande surprise des stagiaires qui se demandent pourquoi "l'eau gèle dans le frigo". Les températures de cristallisation des polymères deutérés peuvent varier également de quelques degrés, tout comme la température de compensation de Flory (température thêta).

Séparation des corrélations intramoléculaires et intermoléculaires

Le marquage isotopique offre également l'avantage de permettre une séparation des corrélations intramoléculaires (forme des particules) et des corrélations intermoléculaires (organisation ou état de dispersion des particules), en l'absence de tout modèle. Pour le montrer, nous considérons un système binaire homopolymère-solvant. Soit n le nombre de chaînes en solution, N le degré de polymérisation et V le volume de l'échantillon. Pour

simplifier les expressions formelles, on considère un polymère monodisperse. La concentration moyenne en nombre de monomères et alors donnée par $c = nN/V$. En combinant les relations (1.2) et (1.6), on obtient :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{a,b} \sum_{i,j} \left\langle \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i^{\,a} - \vec{r}_j^{\,b})] \right\rangle \qquad (1.20)$$

Où les indices i et j sont utilisés pour les monomères, et les indices α et β correspondent aux chaînes en solution. La somme sur i et j est donc faite de 1 à N ; celle sur α et β, de 1 à n. On peut distinguer les paires de diffuseurs élémentaires appartenant à la même particule (i=j) et les paires correspondant à deux particules distinctes $i \quad j$. Cela conduit à décomposer la fonction de structure en deux contributions $S_1(\vec{q})$ et $S_2(\vec{q})$ qui représentent respectivement les corrélations intramoléculaires et intermoléculaires :

$$S(\vec{q}) = S_1(\vec{q}) + S_2(\vec{q}) \qquad (1.21)$$

Avec

$$S_1(\vec{q}) = \frac{n}{V} \sum_{i,j} \left\langle \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i^{\,1} - \vec{r}_j^{\,1})] \right\rangle \qquad (1.22)$$

Et

$$S_2(\vec{q}) = \frac{n(n-1)}{V} \sum_{i,j} \left\langle \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i^{\,1} - \vec{r}_j^{\,2})] \right\rangle \qquad (1.23)$$

Pour des valeurs de n suffisamment grandes, en utilisant la définition de la concentration, on obtient :

$$S(\vec{q}) = cg_1(\vec{q}) + c^2 g_2(\vec{q}) \qquad (1.24)$$

Où $g_1(\vec{q})$ et $g_2(\vec{q})$ sont respectivement le facteur de forme et la fonction de corrélation intermoléculaire, définis par les expressions :

$$g_1(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \left\langle \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i^{\,1} - \vec{r}_j^{\,1})] \right\rangle \qquad (1.25)$$

$$g_2(\vec{q}) = \frac{V}{N^2} \sum_{i,j} \left\langle \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i^{\,1} - \vec{r}_j^{\,2})] \right\rangle \qquad (1.26)$$

On remarque que lorsque les interactions entre particules sont répulsives, la fonction $g_2(\vec{q})$ est négative.

La fonction de structure s'écrit donc comme la somme de deux termes correspondant respectivement aux corrélations entre monomères d'une même macromolécule et aux corrélations entre monomères de deux macromolécules distinctes (relation (1.24)). Dans le cas d'une solution à une concentration totale c d'un mélange de macromolécules hydrogénées et deutérées de même degré de polymérisation N, la longueur de contraste moyenne et la section efficace différentielle de diffusion cohérente s'écrivent d'après les relations (1.17) et (1.15) :

$$\overline{K} = xK_H + (1 - x)K_D \qquad (1.27)$$

$$\Sigma(\vec{q},c) = K_H^2 S_{HH}(\vec{q},c) + K_D^2 S_{DD}(\vec{q},c) + 2K_H K_D S_{HD}(\vec{q},c) \qquad (1.28)$$

Où x est la fraction en nombre de monomères hydrogénés. En faisant apparaître de manière explicite les corrélations intermoléculaires et intramoléculaires, on obtient :

$$\begin{aligned} S_{HH}(\vec{q},c) &= xcg_1(\vec{q},c) + (xc)^2 g_2(\vec{q},c) \\ S_{DD}(\vec{q},c) &= (1 - x)cg_1(\vec{q},c) + [(1 - x)c]^2 g_2(\vec{q},c) \\ S_{HD}(\vec{q},c) &= x(1 - x)c^2 g_2(\vec{q},c) \end{aligned} \qquad (1.29)$$

Et, en reportant (1.29) dans (1.28) :

$$\Sigma(\vec{q},c) = [xK_H^2 + (1 - x)K_D^2]cg_1(\vec{q},c) + [xK_H + (1 - x)K_D]^2 cg_2(\vec{q},c) \qquad (1.30)$$

Une première méthode permettant de séparer les corrélations intramoléculaires des corrélations intermoléculaires consiste à éteindre un des deux constituants en annulant sa longueur de contraste dans un solvant hydrogéné-deutéré dont la composition est choisie de manière à ce que la longueur de contraste d'un des monomères soit nulle (par exemple $K_D = 0$

). La section efficace différentielle se met alors sous la forme :

$$\Sigma(\vec{q},c) = K_H^2[xcg_1(\vec{q},c) + (xc)^2 g_2(\vec{q},c)] \tag{1.31}$$

Cette relation peut s'écrire plus simplement :

$$\frac{\Sigma(\vec{q},c)}{K_H^2 xc} = g_1(\vec{q},c) + xcg_2(\vec{q},c) \tag{1.32}$$

Pour réaliser la séparation des termes g_1 et g_2 il suffit théoriquement de deux mesures, avec deux valeurs de x différentes, en maintenant la concentration totale c constante [25]. En pratique, on réalise toutefois plusieurs expériences correspondant à plusieurs valeurs de x et l'extrapolation à $x = 0$ permet de déterminer le facteur de forme g_1.

Une deuxième méthode permet d'obtenir le facteur de forme à partir d'une seule mesure. C'est la méthode du contraste moyen nul (ZAC en anglais, pour Zero Average Contrast) [26,27]. Elle repose toujours sur le principe de l'utilisation d'un mélange de particules marquées et non marquées. Dans ce cas, l'astuce est de choisir la composition du solvant, de telle sorte que le contraste moyen de la solution soit nul :

$$\overline{K} = xK_H + (1 - x)K_D = 0 \tag{1.33}$$

Il s'ensuit que le second terme de la relation (1.30) lié aux corrélations intermoléculaires s'annule. Une mesure dans ces conditions particulières de contraste donne directement le facteur de forme. En pratique, on choisit un mélange tel que $x = 0.5$. Dans ces conditions, il faut préparer les solutions dans un solvant dont on a ajusté la densité de longueur de diffusion par le mélange de deux isotopes de telle sorte que $K_H = -K_D = K$. Si ces différentes conditions sont remplies, la mesure correspond à :

$$\Sigma(\vec{q},c) = K^2 cg_1(\vec{q},c) \tag{1.34}$$

Il est bon de rappeler que ces relations ne s'appliquent que lorsque les particules marquées et non marquées ont une architecture parfaitement identique. La condition de contraste moyen

nul implique par ailleurs un signal faible. Il faut donc disposer d'un flux de neutrons important ou compter longtemps chaque échantillon si l'on veut obtenir des données avec une statistique correcte. C'est cependant une manière très efficace d'obtenir un facteur de forme de manière directe et précise. En effet, une erreur faible sur l'annulation du contraste moyen n'entraîne pas de conséquences catastrophiques sur la mesure, car elle est du second ordre pour $\Sigma(\vec{q},c)$ [20,21].

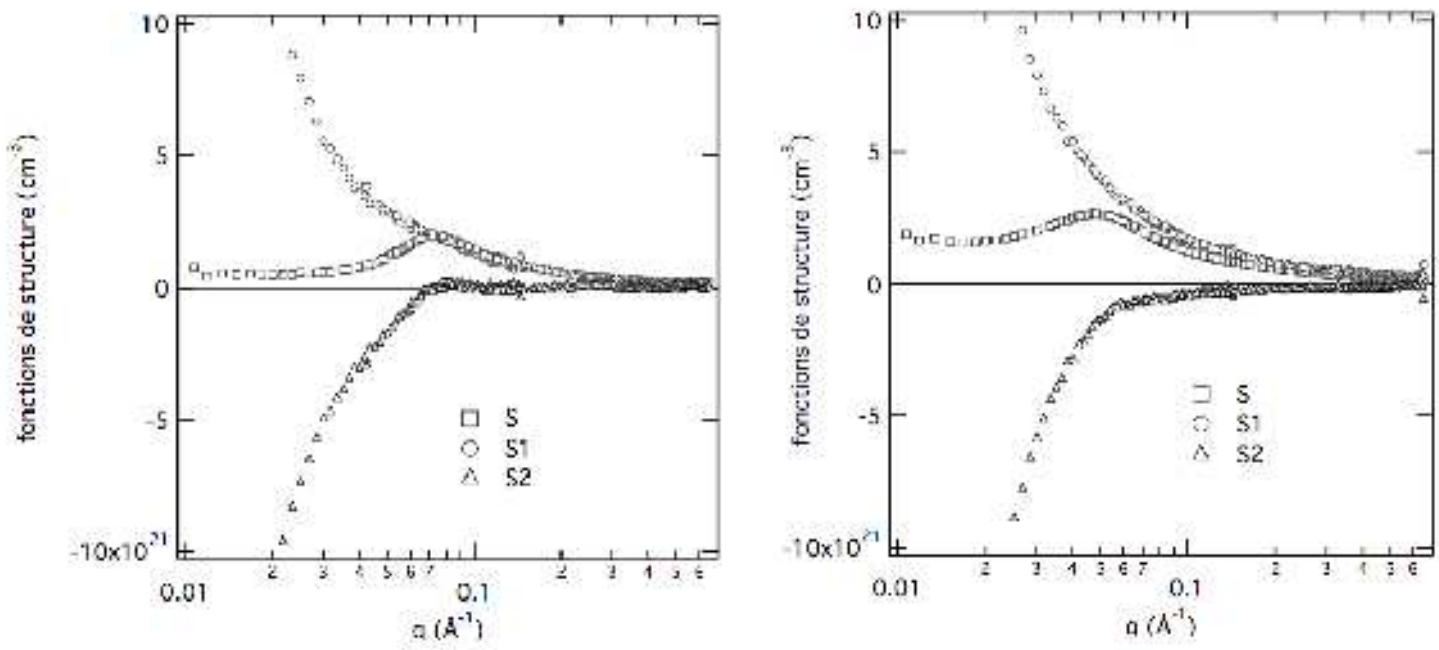
Dans le cas des polyélectrolytes en solution, il y a deux constituants : le polyion et les contreions. Cette méthode s'applique encore pour la détermination du facteur de forme du polyion, si la longueur de contraste et/ou la fonction de structure des contreions sont faibles.

Limite thermodynamique

Si l'on considère un système binaire (particule - solvant) constitué de *n* particules identiques dans un volume *V* (comme des chaînes de degré de polymérisation *N*), la limite thermodynamique ($q = 0$) de la fonction de structure $S(q)$ s'écrit [1,4] :

$$S(q=0) = k_B T c \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)^{-1} = k_B T c^2 \chi_T \qquad (1.35)$$

Où c est la concentration en nombre en monomères, π est la pression osmotique et χ_T est la compressibilité osmotique. En absence d'interaction (système idéal ou parfait), il n'y a pas de contribution intermoléculaire, $S(q)$ se résume alors à la fonction de structure intramoléculaire des chaînes. Comme $\pi / k_B T = c / N$, la limite à $q = 0$ est alors égale à $S(q=0) = cg(q=0) = cN$. Cela nous renseigne sur le degré de polymérisation des chaînes en solution. Lorsque les interactions sont maximales, comme dans le cas d'un ordre cristallin (forte interaction répulsive), la compressibilité osmotique s'annule $\chi_T = 0$, ce qui implique $S(q=0) = 0$. Pour des interactions répulsives intermédiaires (cas des macroions en solution), la valeur de $S(q=0)$ est comprise entre ces deux cas limites. Or les plus grands vecteurs de diffusion sont dominés par la fonction de structure intramoléculaire (qui tend vers 0 lorsque pour les plus grandes valeurs de q). La fonction de structure $S(q)$ peut donc présenter un maximum pour une certaine valeur q*. La figure I-4 montre comment la somme des fonctions intramoléculaire S_1 et intermoléculaire S_2 fait apparaître un pic dans la fonction de structure totale d'un polyion en solution aqueuse.



(a) (b)

Figure I-4 : Fonctions de structure totale (S), intramoléculaire (S_1) et intermoléculaire (S_2) pour des échantillons de PSSNa (a) et $PSSCa_{1/2}$ (b) à c=0.17 mol/L. Les mesures ont été réalisées sur D22 à l'ILL. S_1 a été mesurée dans les conditions de contraste moyen nul. S a été mesurée avec des chaînes H dans D_2O [3].

Dans le cas de PSSNa, $S_2(q)$ présente un petit maximum positif (suivi d'une large oscillation) à une position très légèrement supérieure à celle rencontrée dans $S(q)$. Il traduit vraisemblablement l'arrangement régulier d'un petit nombre de chaînes (ou de certaines portions de celles-ci) dans la solution. Sa contribution au pic polyélectrolytique observé dans la fonction de diffusion totale $S(q)$ reste néanmoins assez faible. La fonction de structure intermoléculaire $S_2(q)$ de $PSSCa_{1/2}$ ne présente aucun maximum similaire. Pour ces deux systèmes, le pic polyélectrolytique résulte donc essentiellement (PSSNa), voire complètement ($PSSCa_{1/2}$), de la seule combinaison d'une fonction de structure décroissante ($S_1(q)$) et d'une fonction de structure croissante ($S_2(q)$). Si l'origine du pic de diffusion est de nature électrostatique et liée aux répulsions interchaînes, son interprétation physique reste cependant délicate. Elle pourrait être reliée à un ordre de position, cristallin ou cristallin-liquide, dans lequel les chaînes (ou des parties de celles-ci) s'arrangent parallèlement les unes par rapport aux autres. Le maximum peut également provenir de l'existence d'un « trou de corrélation » autour de chaque polyion, avec une organisation isotrope désordonnée. Dans cette approche, les chaînes ne peuvent se rapprocher en-deçà d'une certaine distance caractéristique de l'ordre

de la longueur d'écran de Debye. Elles forment un réseau temporaire désordonné de taille ξ. Une telle structure donne lieu en diffusion de rayonnement à l'existence d'un maximum dont la position q^* est directement reliée à la distance minimale d'approche entre les macroions ($q^*=2\pi/\xi$) [28,29]. Nous discuterons dans le prochain chapitre de la distinction entre ordre bidimensionnel d'un réseau hexagonal et système isotrope désordonné.

Références Chapitre I

[1] J.S. Higgins, H.C. Benoît ; *Polymers and Neutrons Scattering*, Oxford University Press, New York (1996)
[2] A. Guinier ; *Théorie et Technique de la radiocristallographie,* Dunod, Paris (1994)
[3] F. Cousin, C. Genix, I. Grillo, J. Jestin, J. Oberdisse Eds. ; *école thématique de la Société Française de la Neutronique : Neutrons et matière molle*, Collection SFN **11,** EDP Sciences (2010)
[4] J.P Cotton, J. Phys. IV France **9**, (1999), Pr-21 *Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique : Diffusion de Neutrons aux Petits Angles*
[5] M. Rawiso, J. Phys. IV France 9, (1999), Pr-147 (Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique "Diffusion de Neutrons aux Petits Angles").
[6] O. Glatter, O. Kratky Eds. ; *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, New York (1982)
[7] B. Cabane ; *Colloïdes et interfaces*, M. Veyssié et A.M. Cazabat Eds., les Editions de Physique, Les Ulis (1984)
[8] B. Cabane ; *Surfactant Solutions : Novel Techniques of Investigation*, R. Zana Ed., Marcel Dekker, New York (1986)
[9] J.P. Cotton ; Adv. Colloid Interface Sci. **69**, (1996), 1
[10] L. Van Hove ; Phys. Rev. **95**, (1954), 249
[11] V.F. Sears ; *Thermal Neutron Scattering Lengths and Cross Sections for Condensed Matter Research*, AECL Report n°8490 (1984) ; Neutron News **3**, (1992), 26
[12] http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/
[13] E.B. Yeager, R. Zana ; J. Phys. Chem. **70**, (1966), 954 ; J. Phys. Chem. **71**, (1967), 521
[14] N. Ise, T. Okubo ; J.A.C.S **90**, (1968), 4527
[15] F.J. Millero ; Chem. Rev. **71**, (1971) 147
[16] C. Tondre, R. Zana ; J. Phys. Chem. **76**, (1972), 3451
[17] R. Zana, E.B. Yeager ; Colloques Internationaux du CNRS n° **246** *L'eau et les Systèmes Biologiques* Editions du CNRS (1976), 155
[18] Y. Marcus ; Chem. Rev. **88**, (1988), 1475
[19] M. Heinrich ; Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1998)
[20] M.N. Spiteri ; Thèse de doctorat de l'Université Paris XI (1997)
[21] M.N. Spiteri, F. Boué, A. Lapp, J.P. Cotton ; Phys. Rev. Lett. **77**, (1996), 5218
[22] J.P. Cotton, H. Benoît ; J. Phys. France **36**, (1975), 905
[23] C.E. Williams ; *Neutron, X-Ray and Light Scattering : Introduction to an investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*, P. Lindner and T. ZembEds., NorthHolland Delta Series, Amsterdam (1991), 101
[24] E.S. Stoyanov, I.V. Stoyanova, C.A. Reed ; J.A.C.S **132**, (2010), 1485
[25] C.E. Williams, M. Niehrlich, J.P. Coton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo, M. Moan, C. Wolff ; J. Polym. Sci. Polym. Lett. **17**, (1979), 379
[26] T. Csiba, G. Jannink, D. Durand, R. Papoular, A. Lapp, L. Auvray, F. Boué, J.P. Cotton, R. Borsali ; J. Phys. II France **1**, (1991), 381
[27] F. Boué, J.P. Cotton, A. Lapp, G. Jannink ; J. Chem. Phys. **101**, (1994), 2562
[28] P.-G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard ; J. Phys. (France), **37**, (1976), 1461
[29] R. Koyama ; Macromolecules, **17**, (1984), 1594

Chapitre II : Structure des solutions de polyélectrolytes

Les solutions de polyélectrolytes ont été largement étudiées sur de vastes domaines de concentration, en particulier par les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles. À la suite des travaux fondateurs de P.-G. de Gennes, il est devenu courant de décrire la variation d'une grandeur expérimentale (viscosité, coefficient d'autodiffusion, longueur de corrélation, …) par une loi d'échelle. C'est le cas pour les variations de ces grandeurs avec la concentration. On peut ainsi distinguer plusieurs régimes suivant l'exposant prévalant dans la loi d'échelle. Les fonctions de corrélation ou de structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes, en absence de sel ajouté, présentent un maximum large, dénommé couramment « pic polyélectrolyte », dont la position dans l'espace réciproque est reliée à une distance moyenne de corrélation caractéristique de la structure dans l'espace réel. On distingue généralement trois régimes associés à trois exposants distincts pour la loi d'échelle reliant cette distance moyenne à la concentration. Il s'agit successivement des régimes dilué, semi-dilué et concentré, caractérisés, dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, par l'ensemble des exposants respectifs (-1/3 ; -1/2 ; -1/4). Nous verrons dans ce chapitre quels sont les exposants prévus par la théorie pour chacun de ces régimes, leurs domaines de validité ainsi que leurs significations, en considérant le rôle de l'hydrophobie du polyion et celui de sa charge effective. Outre les interactions à courte portée, comme les interactions de van der Waals et le volume exclu, qui prévalent dans les solutions de polymère neutre, les solutions de polyélectrolyte font intervenir des interactions électrostatiques à longue portée. Celles-ci peuvent être partiellement ou totalement écrantées par la présence de contreions libres ou d'un sel ajouté. Les solutions aqueuses de polyélectrolyte sont donc des systèmes complexes, qui dépendent de plusieurs paramètres interdépendants les uns des autres. Ainsi, il convient de définir plusieurs grandeurs utiles dans le cadre des discussions à venir.

A. Grandeurs physiques et longueurs caractéristiques

A.1. Polyélectrolytes fortement chargés ; Condensation de Manning-Oosawa

Le premier paramètre pertinent dans l'étude des polyélectrolytes est la fraction de groupements ionisables, qui, après dissociation, donne le taux de charge chimique f du

polyion. Ce dernier représente la fraction de monomère portant une charge électrostatique. Dans le cas des polyélectrolytes forts, la fraction de charge chimique est fixée par la synthèse et ne dépend pas du pH, tous les groupements ionisables sont dissociés (polyélectrolyte de type « quenched », soit avec une distribution de charge électrostatique le long de la séquence chimique statique ou gelée). Au contraire, dans le cas des polyélectrolytes faibles (polysaccharides chargés, acide polyacrylique, acide polyméthacrylique…), on peut contrôler le taux de dissociation, et donc la fraction de charge chimique, en ajustant le pH (polyélectrolyte de type « annealed », soit avec une distribution de charge dynamique ou recuite). La dissociation des contreions permet la solubilisation du polyélectrolyte. Les contreions libres en solution peuvent en effet explorer tout l'espace des phases disponibles, ce qui représente un gain entropique significatif et permet la solubilisation du polyion. Les polyions que nous avons utilisés étaient tous des polyélectrolytes forts totalement chargés, et donc avec une fraction de charge chimique f=1. Cependant, lors de la solubilisation du polyélectrolyte dans un solvant polaire tel que l'eau, une renormalisation de la charge s'opère si la densité de charge linéique du polyion est trop élevée. La distance minimale entre deux charges non écrantées le long de la séquence chimique du macroion est alors imposée et, dans le cas de contreions monovalents, est donnée par la longueur de Bjerrum l_B. Il s'agit de la longueur en dessous de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges est supérieure à l'énergie d'agitation thermique.

$$l_B = \frac{e_0^2}{4pe_0 e_r k_B T} \qquad l_B\text{=7.14 Å dans l'eau pure à 25°C} \qquad (2.1)$$

Où e_0 est la charge élémentaire, $_0$ et $_r$ sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu, k_B la constante de Boltzmann, et T la température absolue (°K).

Si la distance a entre deux charges consécutives le long du polyion est inférieure à la longueur de Bjerrum, celles-ci sont écrantées par un certain nombre de contreions se retrouvant piégés au voisinage proche du polyion jusqu'à ne conserver en moyenne qu'une charge effective tous les l_B, (contreions monovalents). C'est le phénomène de condensation des contreions proposé et décrit par Manning et Oosawa [1,2]. Dans le cas de contreions multivalents ou de mélanges de contreions monovalents et multivalents, le processus de condensation des contreions est un peu plus complexe [3,4]. Avec les monovalents, il conduit à une charge effective f_{eff} inférieure

à f :

$$f_{eff} = \frac{a}{l_B} \qquad \text{pour } a \leq l_B \qquad (2.2)$$

Dans le cas des polyélectrolytes forts avec f=1, a est la longueur de contour du monomère. De manière usuelle, on distingue les polyélectrolytes fortement chargés, qui subissent une renormalisation de leur charge (couplage fort), des polyélectrolytes faiblement chargés, pour lesquels la charge effective est égale à la fraction de charge chimique (couplage faible). On notera que suivant la permittivité relative du solvant, un polyélectrolyte peut être considéré comme fortement ou faiblement chargé. Plusieurs expériences de diffusion de rayonnement ont été effectuées sur des copolymères permettant de varier la fraction de charge chimique en changeant simplement la composition en monomères neutres et monomères chargés. Ces études montrent, sur des copolymères à base d'alcool polyvinylique (NaPVS) ou d'acrylamide (AMAMPS), qu'une fois le seuil de condensation de Manning atteint, l'augmentation de la fraction de charge chimique ne modifie pas la structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes [5,6]. La conformation moyenne des chaînes de polyélectrolyte et leur état de dispersion en solution sont donc imposés par la fraction de charge effective, et non par la fraction de charge chimique. Il faut toutefois remarquer que ces deux polyélectrolytes possèdent un squelette hydrophile. Nous verrons plus loin que le cas d'un squelette hydrophobe est différent.

A.2. Force ionique et longueur d'écran de Debye

La structure des solutions aqueuses d'un polyélectrolyte hydrophile est gouvernée par les interactions électrostatiques. Leur portée est modifiable en ajoutant un sel pour augmenter la force ionique I. Dans un certain nombre de cas, elle est définie par la longueur d'écran de Debye $^{-1}$. En définissant la force ionique par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \quad {}_i \; z_i^2 c_i \qquad (2.3)$$

où c_i est la concentration en mol/L du i^{ème} électrolyte de valence z_i présent dans la solution, la longueur d'écran de Debye s'écrit :

$$\kappa^{-1} = (8pl_B I)^{-1/2} \tag{2.4}$$

Katchalsky a montré à partir de mesures de pression osmotique [7] que seuls les contreions libres interviennent dans la compressibilité osmotique des solutions diluées de polyélectrolytes. De surcroît, Braun *et al* [8] ont montré que la conductivité des solutions diluées de polyélectrolytes est due principalement aux contreions libres. Des mesures de conductance ont été réalisées, en premier lieu dans une solution aqueuse à 1% en masse d'un mélange de deux homopolymères de NIPAM (neutre) et d'AMPSNa (anionique) en proportion 95/5, puis dans une solution aqueuse à 1% en masse d'un copolymère de Poly(NIPAM-*co*-AMPSNa) 95/5. Ces deux solutions ont la même composition molaire en monomères de NIPAM et d'AMPSNa. Néanmoins, la solution de copolymère présente une conductance plus élevée que celle d'homopolymères. Or, dans le cas de la solution d'homopolymères, les chaînes de PAMPS ont une fraction de charge chimique supérieure au seuil de condensation de Manning. Une partie des contreions sodium se condense donc sur les chaînes de PAMPS et ne participe plus à la conductance de la solution. En faisant le rapport des concentrations en ions sodium dans les 2 solutions, à partir des mesures de conductance, on trouve une valeur de 0.39, qui est comparable à la charge effective (0.36) des polymères vinyliques. Ainsi, seule une fraction f_{eff}. des contreions, participe à la conductivité et donc à la force ionique.

On peut ainsi réécrire les relations (2.3) et (2.4), dans le cas des solutions aqueuses d'un polyélectrolyte hydrophile :

En absence de sel $$I = \frac{1}{2} z^2 f_{eff} c \tag{2.5}$$

En présence d'un sel monovalent $$I = \frac{1}{2}(z^2 f_{eff} c + 2c_s) \tag{2.6}$$

En absence de sel $$\kappa^{-1} = (4pl_B z^2 f_{eff} c)^{-1/2} \tag{2.7}$$

En présence d'un sel monovalent $$\kappa^{-1} = (4pl_B (z^2 f_{eff} c + 2c_s))^{-1/2} \tag{2.8}$$

Où z est la valence du contreion, c_s est la concentration en sel monovalent.

Ces quelques grandeurs vont nous permettre de décrire les structures des solutions de polyélectrolyte en fonction de la concentration, la fraction de charge, la concentration en sel ajouté et le caractère hydrophobe du polyélectrolyte.

b. Solutions diluées

B.1. Polyélectrolytes faiblement chargés : blobs électrostatiques

Le régime dilué correspond aux concentrations inférieures à la concentration critique de recouvrement des macroions ($c<c^*$). Cette concentration critique c* dépend évidemment du degré de polymérisation N des macroions. Dans le cas des polyélectrolytes faiblement chargés, pour lesquels la plupart des études théoriques ont été menées, on peut définir un blob électrostatique [9-12] à l'intérieur duquel les interactions électrostatiques sont négligeables (faibles devant k_BT). Elles ne contrebalancent pas les interactions à courte portée de type Van der Waals et de volume exclu. À l'intérieur du blob, la statistique de la chaîne est alors gaussienne ou de type volume exclu. La taille D du blob est ainsi donnée par l'équilibre entre énergie d'interaction électrostatique et énergie thermique pour le solvant et le bon solvant. En mauvais solvant, la taille D du blob se détermine en identifiant l'énergie d'interaction électrostatique du polymère et l'énergie interfaciale entre le polymère et le solvant. [12]. On obtient :

Pour T Q

$$D \gg a \left(\frac{a}{l_B f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \qquad (2.9)$$

Pour $T >$ Q

$$D \quad a \left(\frac{a}{l_B f^2} \right)^{\frac{3}{7}} \qquad (2.10)$$

Où est la température de Flory du couple polymère-solvant.

Au-delà du blob électrostatique, les interactions électrostatiques jouent un rôle et peuvent être

décrites par un potentiel coulombien non écranté, car la longueur d'écran de Debye est supérieure à la distance entre macroions. Les blobs électrostatiques interagissent fortement et minimisent leur énergie en formant une chaîne rigide de blobs. Les macroions adoptent donc une conformation étendue et leur distance bout à bout L est proportionnelle au degré de polymérisation N. La qualité du solvant influe uniquement sur la taille D du blob électrostatique, et non sur la conformation globale de la chaîne, qui reste une chaîne étirée de blobs de longueur L.

Pour $T < \mathrm{Q}$

$$L \gg Na \left(\frac{l_B f^2}{a}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{Q} - T} \tag{2.11}$$

Pour $T = \mathrm{Q}$

$$L \gg Na \left(\frac{l_B f^2}{a}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.12}$$

Pour $T > \mathrm{Q}$

$$L \gg Na \left(\frac{l_B f^2}{a}\right)^{\frac{2}{7}} \tag{2.13}$$

B.2. Polyélectrolytes fortement chargés ou rigides : longueur de persistance électrostatique

Ces relations (2.9-3.13) ne sont valables que pour les polyélectrolytes faiblement chargés ($f<<1$). Dans le cas des polyélectrolytes fortement chargés, la notion de blob électrostatique n'a pas de sens, puisque quelle que soit l'échelle spatiale à laquelle le polyion est considéré, la densité linéaire de charge conduit à une interaction électrostatique supérieure à l'énergie thermique. Cela a pour conséquence d'induire une rigidité supplémentaire à la chaîne. On définit donc la longueur de persistance totale l_t d'un polyion comme la somme de la longueur de persistance intrinsèque l_p du polymère, en absence de charge, et de la longueur de persistance électrostatique l_e :

$$l_t = l_p + l_e \tag{2.14}$$

Plusieurs modèles ont été proposés pour définir cette longueur de persistance électrostatique l_e, Odijk [13] ainsi que Skolnick et Fixman (OSF) [14] qui prévoient une variation de l_e comme le carré de la longueur d'écran de Debye :

$$l_e = \frac{f_{eff}{}^2 k^{-2}}{4 l_B} \tag{2.15}$$

Cependant le domaine d'application de cette formule n'est pas universel. La limite de validité est que la longueur d'écran reste petite devant la longueur de persistance intrinsèque $\kappa^{-1} << l_p$ et corrélativement que la longueur de persistance électrostatique soit bien inférieure à la longueur de persistance intrinsèque $l_e << l_p$. Cela ne concerne donc que les polyélectrolytes rigides. C'est ce qu'ont montré Barrat et Joanny [15], qui expliquent que si la chaîne se courbe à une échelle comparable à la longueur d'écran, alors la relation obtenue par OSF n'est plus correcte. Ils définissent un critère permettant de séparer les polyélectrolytes flexibles des polyélectrolytes rigides impliquant la distance *b* entre deux charges consécutives le long de la chaîne, la longueur de persistance intrinsèque et la longueur de Bjerrum :

$$b << \sqrt{l_p l_B} \tag{2.16}$$

En calculant la longueur de persistance d'une chaîne de blobs électrostatiques par une méthode variationnelle, ils prévoient une longueur de persistance électrostatique l_e directement proportionnelle à la longueur d'écran de Debye κ^{-1} :

$$l_e \quad k^{-1} \tag{2.17}$$

Il s'en est suivi un débat animé, puisque plusieurs données expérimentales [16-19] obtenues avec des polyélectrolytes flexibles semblent confirmer la relation (2.17), alors que des expériences menées sur de l'ADN [20] sont compatibles avec la théorie OSF. Il a fallu attendre les travaux de Everaers, Milchev et Yamakov [21] pour clore le débat en faveur du modèle OSF, et expliquer les déviations observées par rapport à la relation (2.15) comme des effets de volume exclu et de chaîne de longueur finie.

B.3. Fonction de structure

Dans le régime dilué, les fonctions de structure des solutions de polyélectrolyte en absence de sel présentent un maximum dont la position dans l'espace réciproque q* varie en fonction de la concentration c suivant la loi de puissance :

$$q^* \quad c^{1/3} \tag{2.18}$$

Ce maximum est alors associé aux corrélations entre les centres de masse des polyions. Dans le régime dilué, de Gennes *et al* [9] envisagent même l'hypothèse d'un ordre cristallin, chaque macroion étant centré sur un nœud d'un réseau cubique. Corrélativement, q* est une mesure de la distance moyenne entre macroions dans l'espace réel, qui varie en $c^{-1/d}$ (d étant la dimension du réseau ou de la phase). On retrouve donc la relation (2.18) pour d=3.
Finalement, on peut remarquer que, la distance bout à bout des macroions étant proportionnelle à *N*, la concentration critique de recouvrement c^* est donnée par la relation [9,22].

$$c^* \quad \frac{N^{-2}}{a^2 l_B} \tag{2.19}$$

Cette loi, qui résulte de la conformation moyenne étendue des macroions, a d'ailleurs été confirmée par l'expérience [23].
Au-delà de c^*, les chaînes s'interpénètrent, alors que la fraction volumique de polymère en solution reste faible. C'est le régime semi-dilué.

C. Régime semi-dilué

C.1. Polyélectrolytes hydrophiles

Le régime semi-dilué des polyélectrolytes hydrophiles fait intervenir une nouvelle loi d'échelle. En absence de sel, la position du maximum de la fonction de structure, q*, varie ainsi avec la concentration *c* suivant la loi d'échelle [9,22]:

$$q^* \quad c^{1/2} \tag{2.20}$$

On peut donc déterminer la concentration critique de recouvrement c^* en utilisant la diffusion de rayonnement aux petits angles. Plusieurs travaux expérimentaux montrent en effet le passage d'un comportement en $c^{1/3}$ à un comportement en $c^{1/2}$ lorsque la concentration augmente [23,24]. Ils permettent évidemment de vérifier la relation (2.19) mais ne concernent toutefois que des polyélectrolytes de faible degré de polymérisation. Cet exposant ½ peut tout aussi bien provenir d'un ordre de position, que d'un trou de corrélation. En effet, pour un ordre de position, q^* varie comme $c^{1/d}$ avec d représentant la dimension de la phase ou du réseau (d=1 pour une phase lamellaire, 2 pour une phase hexagonale, 3 pour une phase cubique). On peut également observer un pic sur la fonction de structure à cause d'interactions répulsives occasionnant un trou de corrélation ou un volume exclu [25]. C'est le cas du modèle de sphères dures, pour lequel quelle que soit la concentration en sphères, la distance minimale d'approche de deux sphères correspond à leur diamètre, soit $2R$. Autour de chaque sphère, il y a donc un volume exclu correspondant à une sphère de rayon 2R. Lorsque la concentration augmente, la compressibilité osmotique diminue. Un large maximum apparaît alors dans la fonction de structure qui ne représente aucun ordre de position et que l'on peut calculer pour des solutions suffisamment diluées [26]. La position de ce maximum est indépendante de la concentration et vaut $q^* = p/R$ [27]. Dans le cas des polyélectrolytes, le modèle isotrope prévoit un trou de corrélation d'origine électrostatique autour de chaque polyion. Il correspond à la portée des interactions électrostatiques écrantées. Or la portée de ces interactions varie comme $c^{-1/2}$. Le trou de corrélation n'est donc plus invariant lorsque la concentration augmente, comme pour les sphères dures, et la position du maximum de la fonction de structure q^* varie comme $c^{1/2}$. A priori, il peut être difficile de différencier l'ordre de position à deux dimensions du trou de corrélation du modèle isotrope.

Pfeuty [22] et de Gennes [9] ont envisagé les deux hypothèses, sans donner d'argument décisif penchant pour l'un ou l'autre modèle. Plusieurs études de diffusion de rayonnement ont remis le modèle isotrope en question [28,29]. A une même concentration en polyion, ces études ont montré que l'ajout de sel déplace le pic observé sur la fonction de structure totale vers les petits vecteurs de diffusion, donc la longueur de corrélation augmente. Ce résultat est totalement contre-intuitif, puisque la distance moyenne entre chaînes devrait diminuer lorsque les interactions électrostatiques répulsives sont plus faibles. Les auteurs excluent alors la description des solutions semi-diluées par un trou de corrélation électrostatique et expliquent leurs observations par l'apparition d'une phase ordonnée.

Cependant, Weill [30] a remis en cause la possibilité d'un ordre, même de simple orientation,

dans les solutions semi-diluées de polyélectrolytes flexibles en constatant que les données disponibles de diffusion anisotrope de la lumière, de biréfringence magnétique et de temps de relaxation de la biréfringence électrique ne permettent pas d'étayer cette hypothèse. De plus, des expériences de diffusion de neutrons sur des échantillons de polystyrène sulfoné et partiellement sulfoné [31-33] ont montré que plus la fraction de charge chimique diminue, plus les monomères non sulfonés hydrophobes s'agrègent et piègent des contreions. Cela réduit les interactions électrostatiques, et la longueur d'écran de Debye ne varie plus comme $c^{-1/2}$. Corrélativement, la position du pic polyélectrolyte q^* suit une loi d'échelle différente de la relation (2.20), $q^* @ c^a$ (avec de l'ordre de 0.4). Ce résultat exclut l'hypothèse d'un ordre de position à deux dimensions et conforte l'idée d'un modèle isotrope. Finalement, une expérience très astucieuse de diffusion de neutrons, réalisée par Kaji *et al* en ajoutant une faible quantité de sel et en séparant les corrélations intramoléculaires des corrélations intermoléculaires, confirme ce point de vue [34]. En effet, cette étude montre que l'ajout de sel déplace le pic de la fonction de corrélation intermoléculaire vers les grands vecteurs de diffusion, donc les petites distances dans l'espace réel. La diminution des répulsions électrostatiques permet le rapprochement des chaînes. Le déplacement dans le sens contraire observé sur la fonction de structure totale n'est dû qu'à la combinaison des corrélations intermoléculaires et intramolécualires, celles-ci présentant une forte remontée aux petits angles en présence de sel. Le modèle isotrope est donc vérifié pour les solutions semi-diluées de polyélectrolytes flexibles et semi-flexibles.

Dans le cadre du modèle isotrope, il n'y a qu'une seule longueur pertinente dans le système, la longueur de corrélation , qui représente la taille de la maille du réseau temporaire constitué par l'interpénétration des chaînes, à laquelle les autres longueurs caractéristiques s'ajustent. En effet, Dobrynin *et al* [12] ont montré que l'écrantage des interactions électrostatiques ne peut plus être décrit par la longueur d'écran de Debye définie par les relations (2.7) et (2.8),. Il est décrit par la longueur de corrélation qui lui est supérieure, tout en suivant la même loi d'échelle en fonction de la concentration (en $c^{1/2}$). Des études par diffusion de neutrons aux petits angles, utilisant la méthode de contraste moyen nul sur des chaînes de PSSNa [16,17], ont aussi montré que le rapport de la longueur de corrélation à la longueur de persistance totale est constant :

$$\frac{\xi}{l_t} \approx 1.4 \qquad (2.21)$$

Le régime semi-dilué est alors décrit par une seule longueur caractéristique, la longueur de corrélation . Ainsi, une conformation de la chaîne peut être représentée par une marche aléatoire avec des pas de taille à une échelle spatiale supérieure à , et à une échelle inférieure à , elle est identique à celle décrite dans le cas dilué. Elle adopte donc une conformation étendue dans le cas des polyélectrolytes fortement chargés, et une conformation étendue de blobs électrostatiques dans le cas des polyélectrolytes faiblement chargés. La structure d'une solution semi-diluée correspond donc à un empilement compact de blobs de corrélation. Cette structure résume le modèle isotrope.

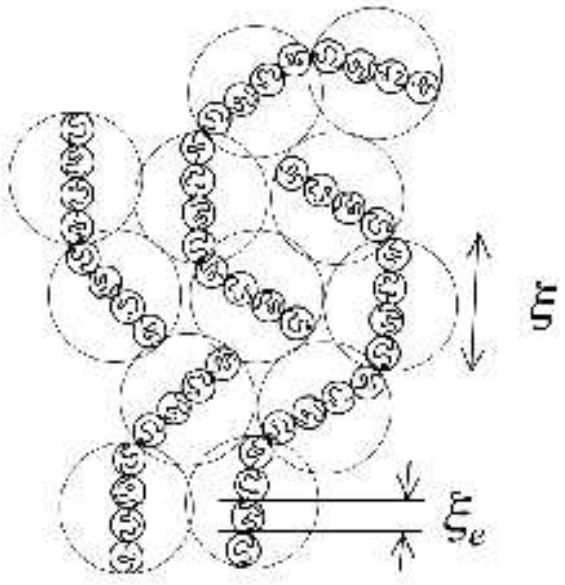


Figure II-1. Représentation schématique d'une solution de polyélectrolyte suivant l'approche de loi d'échelle associée au modèle isotrope. Dans cette représentation 2d, les bouts de chaîne représentent des bifurcations hors du plan. [35]

Les travaux de Dobrynin *et al* [12] ont permis d'affiner la connaissance du modèle isotrope en décrivant la dépendance de par rapport à des paramètres autres que la concentration :

$$\xi \propto f_{eff}^{-2/7}(l_B/b)^{-1/7}(bc)^{-1/2} \qquad (2.22)$$

Ce modèle a été validé expérimentalement par Combet *et al* [3] sur quatre décades de concentration en représentant la position de q^* mesurée expérimentalement en fonction de $2p/x$ calculé à partir de la relation (2.22). Une courbe maîtresse a été obtenue en considérant un ensemble de résultats obtenus par plusieurs auteurs, avec différents polyélectrolytes hydrophiles et différents contreions monovalents.

C.2. Polyélectrolytes hydrophobes

Les polyélectrolytes hydrophobes sont généralement des polymères initialement insolubles dans l'eau du fait de leur squelette hydrocarboné, rendus solubles par le greffage le long de leur squelette d'un certain nombre de groupements chimiques ionisables. Lorsque le greffage est incomplet ($f<1$), on obtient un copolymère composé de monomères ionisables et de monomères neutres hydrophobes. Un tel polyélectrolyte peut être toutefois de type « quenched » ou « annealed » suivant que les monomères ionisables ont un caractère acide ou base respectivement fort ou faible. Il existe évidemment dans les deux cas une valeur minimale de f pour que le polyélectrolyte reste soluble. On peut citer le polystyrène partiellement sulfoné qui est un copolymère statistique S/SSNa, ou le copolymère NIPAM/AMPSNa. Ces polyélectrolytes hydrophobes sont « quenched ». On utilise aussi des polyélectrolytes « annealed », dont la charge et le degré d'hydrophobie varient avec le pH. Il existe alors une valeur limite de pH (haute pour les polybases, basse pour les polyacides) permettant la solubilité du polyélectrolyte. On peut citer l'acide hyaluronique, l'alginate, l'acide polyacrylique ou encore l'acide polyméthacrylique. Certains polyélectrolytes, comme le chitosane, qui est obtenu par déacétylation de la chitine, peuvent combiner les deux caractères « quenched » et « annealed ». Il faut remarquer que, contrairement aux polyélectrolytes hydrophiles, les polyélectrolytes hydrophobes n'ont pas le même comportement suivant qu'ils sont « quenched » ou « annealed ». Nous considérerons toutefois dans la suite principalement les polyélectrolytes hydrophobes de caractère « quenched ». La conformation moyenne de ces polyélectrolytes hydrophobes est un subtil équilibre entre les effets hydrophobes, ou interactions attractives, et les répulsions électrostatiques entre monomères chargés. Celles-ci tendent à étirer la chaîne de polymère, quand ceux-là conduisent à une conformation globulaire [9,25]. Pour un polymère neutre ou peu chargé, c'est la conformation globulaire qui l'emporte. La compétition entre les deux types d'interactions entraîne une instabilité, analogue à celle décrite par Lord Rayleigh au sujet de la goutte chargée électrostatiquement [36]. Lorsque la densité de charge f dépasse une valeur critique $f_{collier}$, l'énergie électrostatique du globule F_e est supérieure à son énergie de surface F_s, ce qui conduit à une instabilité, la goutte chargée se séparant alors en deux gouttes chargées de taille et charge équivalentes. Ce processus se répétant au fur et à mesure que la charge augmente, les gouttes devenant de plus en plus petites jusqu'à disparaître complètement pour une charge élevée. On a :

$$F_e \approx \frac{e^2 f^2 N^2}{eR} \qquad R \approx (Nb^3/t)^{1/3} \quad \text{Taille du globule} \qquad (2.23)$$

$$F_s \approx kTR^2 x_T^{-2} \qquad \xi_T \approx b/t \quad \text{Taille du blob thermique} \qquad (2.24)$$

$$f_{collier} = \frac{tb}{Nl_B}^{1/2} \qquad \tau = (Q - T)/Q \quad \text{Température réduite} \qquad (2.25)$$

Dans le cas d'un polyélectrolyte, les gouttes ne peuvent évidemment pas se séparer à cause de la liaison covalente. Ainsi, lorsque $f > f_{collier}$, le globule chargé se sépare en globules plus petits (perles) qui, cette fois, restent reliés par des « tiges » ou cordes. C'est le modèle de collier de perles proposé par Obukhov, Dobrynin et Rubinstein [37], inspiré de celui de Kantor et Kardar pour les polyampholytes [38]. Ainsi, plus la fraction de charge chimique f augmente, plus le nombre de perles augmente, et corrélativement plus leur taille diminue (Figure II-2).

QuickTime™ et un
décompresseur
sont requis pour visionner cette image.

Figure II-2 : conformations d'un polyélectrolyte hydrophobe comptant N=200 monomères pour différentes fractions de charge chimique: (a) globulaire pour *f*=0; (b) en haltères pour *f*=0.125; (c) en collier à trois perles pour *f*=0.15 [37]

De même, plus la chaîne de polymère est longue, plus le nombre de perles augmente et leur taille diminue, comme on le constate sur les simulations de H.J. Limbach et C. Holm [39] qui prennent en compte les contreions (Figure II-3).

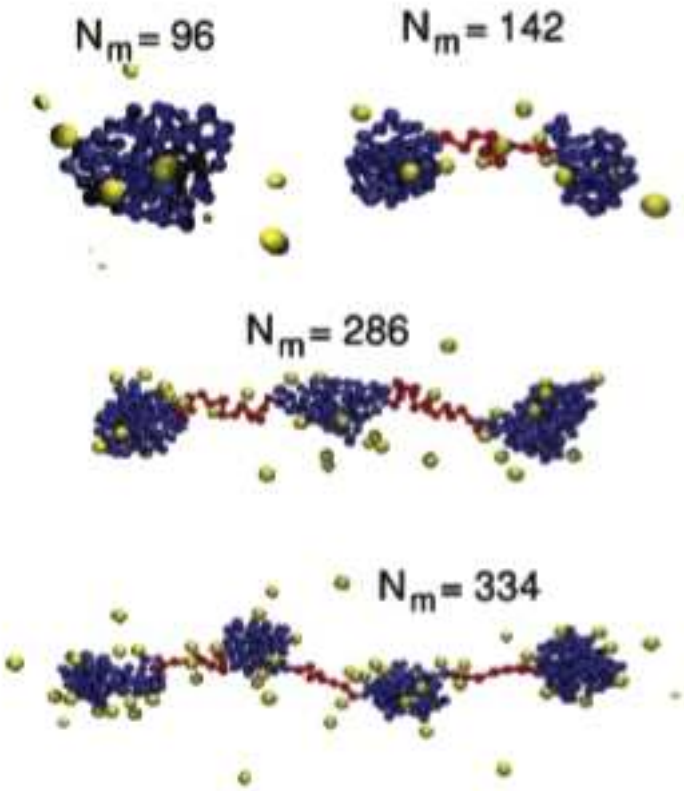


Figure II-3 : Conformations de polyélectrolytes hydrophobes de différents degrés de polymérisation $96<N_m<334$ de fraction de charge chimique identique f=1/3. Ces confomations proviennent de simulations de dynamique moléculaire prenant en compte les contreions [39]

Dobrynin et Rubinstein ont ensuite développé une approche de lois d'échelle pour calculer différents paramètres et caractéristiques du modèle de collier de perles, comme la taille des perles, leur nombre, les propriétés dynamiques de ces objets, la condensation des contreions, les critères de stabilité et de solubilité [40,41]. Ils ont montré notamment que la condensation des contreions augmente linéairement avec la concentration, ce qui provoque

une série de transitions changeant la taille et le nombre de perles. Ils ont montré également la succession de deux régimes distincts dans le domaine semi-dilué en absence de sel ajouté. Pour $c \quad c^*$, la longueur de corrélation suit tout d'abord une loi d'échelle en $c^{-1/2}$ du même type que celle qui prévaut pour un polyélectrolyte hydrophile dans le cadre du modèle isotrope. Le volume ou blob de corrélation ^{3} contient alors plusieurs perles (Figure II-4 (a)). On parle de régime contrôlé par les cordes (string-controlled regime). Puis, plus la concentration augmente, plus les contreions vont se condenser sur le polyion, et ainsi modifier les interactions électrostatiques. Pour les concentrations les plus élevées de ce régime, varie en c^{α} avec un exposant $\alpha < 1/2$. En fait le régime contrôlé par les cordes n'a plus de sens lorsque est de l'ordre de grandeur de la longueur d'une corde l_{cordes}. Chaque volume ou blob de corrélation ne contient alors plus qu'une perle, et la longueur de corrélation correspond à la distance moyenne entre perles (Figure II-4 (b)). Le système se comporte comme une solution diluée de perles et l'on retrouve la loi d'échelle caractéristique des solutions diluées de polyélectrolyte : varie comme $c^{-1/3}$. On nomme ce domaine de concentration, régime contrôlé par les perles (bead-controlled regime). Il débute à $c=c_{perles}$.

QuickTime™ et un décompresseur sont requis pour visionner cette image.

QuickTime™ et un décompresseur sont requis pour visionner cette image.

(a) **(b)**

Figure II-4 : Représentation schématique de solutions de polyélectrolytes hydrophobes suivant l'approche de loi d'échelle associée au modèle de collier de perles : (a) régime contrôlé par les cordes (b) régime contrôlé par les perles [40]

Le modèle de Dobrynin et Rubinstein ne permet pas de décrire les solutions plus concentrées, pour lesquelles les perles se recouvrent. Il est alors possible que les perles fusionnent et que

l'on revienne à une conformation globulaire puisque les contreions seront condensés, dans leur très grande majorité, réduisant de manière drastique le phénomène d'instabilité de Rayleigh. Cependant, les auteurs eux-mêmes reconnaissent que leur théorie n'est plus adaptée à ce problème. D'autres théories ont été développées pour traiter spécifiquement la question des solutions concentrées de polyélectrolyte. Nous les aborderons dans la partie suivante en nous limitant aux polyélectrolytes hydrophiles. On peut donc résumer, suivant une approche de lois d'échelle, le comportement des polyélectrolytes hydrophobes de la manière suivante :

$$c \quad c^* \qquad \xi \geq L \qquad \xi \propto c^{-1/3} \tag{2.26}$$

$$c^* \quad c << c_{perles} \qquad \xi > l_{cordes} \qquad \xi \propto c^{-1/2} \tag{2.27}$$

$$c^* < c \quad c_{perles} \qquad \xi \geq l_{cordes} \qquad \xi \propto c^{-a} \tag{2.28}$$

$$c \quad c_{perles} \qquad \xi \leq l_{cordes} \qquad \xi \propto c^{-1/3} \tag{2.29}$$

Plusieurs simulations et travaux expérimentaux corroborent ce modèle de collier de perles et les lois d'échelle associées pour la longueur de corrélation en fonction de la concentration. On peut notamment citer les travaux de thèse de W. Essafi et de M.-N. Spiteri [31,42] sur le polystyrène partiellement sulfoné, ainsi que l'étude de C. Heitz *et al* [43] sur l'acide polyméthacrylique. Les deux premiers ont montré que plus le taux de sulfonation, et donc la charge chimique, est faible, plus l'exposant de loi d'échelle reliant à c se rapproche de -1/3, alors qu'il vaut -1/2 pour un polystyrène parfaitement sulfoné. C. Heitz *et al* ont obtenu un résultat comparable sur un polyélectrolyte hydrophobe « annealed », l'hydrophobie du polyélectrolyte étant augmentée en diminuant le degré de dissociation. Toutefois, dans ce dernier cas, ce n'est plus le modèle de collier de perles qui explique réellement ce résultat. La transition hydrophile-hydrophobe des polyélectrolytes « annealed » correspond en effet à une instabilité de charge qui conduit à une transition conformationnelle discontinue entre un état étiré fortement chargé et un état effondré faiblement chargé [44,45]. Cette instabilité de charge a d'ailleurs été observée à travers la structure électronique des polyélectrolytes conjugués [46]. Finalement, il faut noter l'étude menée par Popa-Nita *et al* [47], dans laquelle la succession du régime contrôlé par les cordes et du régime contrôlé par les perles est mise

en évidence, sur des solutions de chitosane, d'acide hyaluronique, et d'alginate. Leur analyse prévoit toutefois une condensation des contreions s'opérant à l'intérieur des perles, alors que d'autres mesures utilisant la diffusion de rayons X aux petits angles sur des échantillons de polystyrène partiellement sulfoné [48], montrent l'existence d'un second maximum, caractéristique purement intramoléculaire constituant la signature du facteur de forme de contreions condensés autour des perles. Des expériences de diffusions de neutrons aux petits angles sur le même système, dans des conditions de contraste où seul le polyion est visible, ne présentent pas de second maximum dans la gamme de vecteurs de diffusion sondé. Ces observations ont été corroborées (et citées pour comparaison) par la suite par des simulations de dynamique moléculaire sur le modèle de collier de perles [49].

D. Régime concentré

D.1. Polyélectrolytes flexibles et-ou faiblement chargés : Fonction de structure

Le régime concentré est, de loin, le régime le moins étudié, que ce soit expérimentalement ou d'un point de vue théorique. Sur le plan expérimental, cela provient sans doute d'abord du fait qu'il faut déjà disposer d'une assez grande quantité de polymères modèles bien caractérisés avant que d'envisager l'exploration d'une partie du diagramme de phase correspondant à des concentrations supérieures à 1 mol/L. La plupart des études sur les solutions de polyélectrolyte s'arrêtent ainsi à des concentrations au mieux de 1.5 mol/L, Il y a également la grande difficulté à préparer et manipuler des solutions concentrées de polymère qui présentent toujours de fortes viscosités. Il faut alors prendre plusieurs précautions dans la préparation et la manipulation des solutions, voire dans la récupération du polymère lorsque l'on souhaite réaliser quelques économies (cf. Chapitre III-D).

D'un point de vue théorique, on doit à Edwards [50] une étude des solutions concentrées de polymère neutre. Ils ont montré que pour les solutions concentrées en bon solvant, c'est-à-dire pour lesquelles le paramètre de volume exclu v est suffisamment grand afin d'éviter toute séparation de phases macroscopique, les fluctuations de concentration sont suffisamment faibles pour pouvoir être traitées par une approximation de champ moyen, la RPA (Random Phase Approximation, ou approximation de la phase aléatoire). La Figure II-5 donne une idée de l'amplitude des fluctuations de concentration dans les solutions de polymères neutres.

QuickTime™ et un
décompresseur
sont requis pour visionner cette image.

Figure II-5 : Représentation schématique et fluctuations de concentration de solutions de polymère (a) diluée, (b) semi-diluée, (c) concentrée. c(x) est le profil de concentration le long de la ligne en pointillés [50]

Dans le régime dilué, les chaînes ne se recouvrant pas, les fluctuations de concentration sont évidemment très grandes, d'ailleurs certaines régions de la solution ne comportent pas de polymère. Dans le régime semi-dilué, $c^{*}_{neutre} < c < c^{**}_{neutre}$, les chaînes s'interpénètrent, mais les fluctuations de concentration restent importantes puisque le polymère n'occupe qu'une faible fraction volumique du volume total de la solution. Ce n'est que pour les concentrations plus élevées, dans le régime dit concentré, $c^{**}_{neutre} < c$, que la théorie de champ moyen devient applicable ou raisonnable. Le passage du régime semi-dilué au régime concentré s'accompagne d'un changement d'exposant dans la loi d'échelle qui relie la longueur de corrélation à la concentration moyenne de la solution c. Ainsi, la statistique d'une chaîne en bon solvant peut être considérée comme gaussienne (modèle de marche au hasard) dans le régime concentré. Cela résulte de l'écrantage des interactions de volume exclu pour des distances curvilignes supérieures à . On a les lois d'échelle suivantes pour en fonction de c :

$$c > c^{*}_{neutre} \gg M^{-4/5} \qquad \xi \propto c^{-3/4} \tag{2.30}$$

$$c > c^{**}_{neutre} \gg \frac{v}{b^{6}} \qquad \xi \propto c^{-1/2} \tag{2.31}$$

Plusieurs études théoriques ont par la suite montré qu'un régime concentré existe également pour les solutions de polyélectrolyte [51-54]. Pour les polyélectrolytes hydrophiles faiblement chargés, ce régime concentré apparaît dès lors que les blobs électrostatiques se recouvrent [51,52]. On a alors un empilement compact de blobs électrostatiques qui donc se confondent avec les blobs de corrélation (D=ξ). Il y a un double écrantage : un écrantage des interactions électrostatiques, comme décrit précédemment ; un écrantage des interactions de volume exclu, comme dans le cas des polymères neutres. Celui-ci est en fait d'origine entropique [51,53]. Aux concentrations atteintes, certaines configurations de chaînes deviennent ainsi inaccessibles, ce qui représente une pénalité en terme d'énergie libre. Borue et Erukhimovich ont montré que cela pouvait même conduire à une séparation en microphases. Ce double écrantage impose évidemment une statistique gaussienne à la chaîne et un changement d'exposant pour la loi d'échelle reliant la longueur de corrélation à la concentration c, pour les concentrations supérieures à la concentration de recouvrement des blobs électrostatiques, $c > c^{**}$ [52] :

$$c^{**} \approx l_k^{-3} f^{2/3} (l_B / l_k)^{1/3} \qquad \xi \propto f^{-1/2} c^{-1/4} \tag{2.32}$$

Avec l_k=2l_p la longueur de Kuhn. Plus précisément, dans le régime concentré, comme l'ont démontré Borue et Erukhimovich ainsi que Joanny et Leibler, la fonction de structure *S(q)* se calcule avec la RPA [51,52] :

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{S°(q)} + v + w^2 c + \frac{4p l_B f^2}{q^2 + k^2} \tag{2.33}$$

Où v et w^2 représentent respectivement le second coefficient du viriel, ou le volume exclu, et le troisième coefficient du viriel. ; *S*°(q), la fonction de structure en absence d'interaction. Celle-ci est évidemment reliée à la fonction de Debye :

$$S^0(q) = c g_D(q) = c g_D(qR_G) = c \frac{2N}{(q^2 R_G^2)^2} [q^2 R_G^2 - 1 + \exp(-q^2 R_G^2)] \tag{2.34}$$

N et R_G sont respectivement le degré de polymérisation et le rayon de giration des chaînes.

En absence de sel ajouté la fonction de structure présente alors un maximum dont la position q^* dans l'espace réciproque varie suivant la relation :

$$(q^{*2} + k^2)^2 = \frac{24 p l_B f^2 c}{b^2/3} \tag{2.35}$$

q^* est donc indépendant de la qualité du solvant.

Des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles menées sur le polystyrène totalement sulfoné par Kaji *et al* [55] ont montré la succession d'un régime montrant une dépendance $q^* \quad c^{1/2}$ puis $q^* \quad c^{1/4}$, ce qui tend à confirmer qualitativement les prédictions théoriques pour le régime concentré. Cependant, quantitativement, la concentration critique c^{**} prévue par Barrat et Joanny, et celle proposée par Muthukumar sont trop faibles d'au moins un ordre de grandeur lorsu'on utilise les paramètres du polystyrène sulfoné. Cela s'explique simplement par le fait que ces théories se basent sur des polyélectrolytes faiblement chargés, contrairement au polystyrène utilisé par Kaji *et al*, qui est totalement sulfoné. Il y a donc encore quelques recherches à réaliser. À notre connaissance, une seule autre étude a abordé les solutions concentrées de polyélectrolytes, mais il s'agit d'une étude dans des solvants organiques polaires, et avec un polymère solvophobe [56]. Leurs résultats semblent correspondre à plusieurs prédictions faites par Dobrynin-Rubinstein dans le cadre des polyélectrolytes en mauvais solvant pour le squelette [57]. Kaji *et al* ont publié un diagramme de phase complet expérimental pour les polyélectrolytes vinyliques [58] présentant les différents régimes existants pour les polyélectrolytes hydrophiles, et leur bornes pour différents degrés de polymérisation.

D.2. Séparation en microphases et mésophases

En mauvais solvant, le paramètre de volume exclu v devient négatif et l'amplitude du pic polyélectrolyte augmente, voire diverge. Cette instabilité à $q^* \neq 0$, en absence de sel ajouté lorsque la qualité du solvant diminue, révèle une séparation en microphases, ou une transition conduisant à la formation de mésophases avec une période $2 \quad /q^*$ [59]. Ces mésophases sont des cristaux d'interfaces séparant des régions dense et diluée de polyélectrolyte, avec le polymorphisme des molécules et macromolécules amphiphiles (c'est-à-dire phases cubique, hexagonale, cubique bicontinue et lamellaire). Leur symétrie à l'équilibre thermodynamique a été étudiée, en particulier près du point critique dans l'approximation d'une ségrégation faible

[60] et des diagrammes de phases ont été établis par minimisation directe de l'énergie libre, sans hypothèses supplémentaires [61]. Une des caractéristiques de ces diagrammes est que la séparation en microphases s'accompagne d'une démixtion. La transition est ainsi une transition du premier ordre conduisant à une séparation en deux phases macroscopiques, l'une d'elles présentant des microdomaines. Il faut souligner qu'il n'y a toujours pas de preuve expérimentale de l'existence de telles mésophases. Par contre, l'existence d'interfaces franches lorsque la qualité du solvant décroît a été démontrée par diffusion de neutrons aux petits angles sur des solutions aqueuses d'un polyélectrolyte hydrophobe modèle [8].

D.3. Polyélectrolytes rigides

Onsager a montré que les solutions diluées de particules fortement anisotropes, interagissant par des interactions de type coeurs durs ou de volume exclu, peuvent présenter une transition de phase d'alignement au-delà d'une concentration critique. Cette transition entre une phase isotrope et une phase nématique est appelée transition d'Onsager [62]. Pour une solution de sphères dures, le volume exclu autour de chaque particule est indépendant de la concentration et évidemment de l'orientation des particules. La distance d'approche entre deux sphères est toujours égale au diamètre d'une sphère. Le volume exclu est alors $8v_0$ avec $v_0 = 4pR^3/3$, le volume d'une sphère. En revanche, le volume exclu entre deux bâtonnets rigides dépend de leur orientation respective (Figure II-6). Une solution isotrope de cylindres durs ne minimise pas le volume exclu entre cylindres, qui est minimal lorsque les cylindres sont parallèles. Lorsque la concentration augmente, il doit nécessairement, pour des raisons de compacité, se produire une transition vers une phase nématique, pour laquelle l'orientation des particules est corrélée (les cylindres sont alignés), et vers une phase plus organisée pour des concentrations plus élevées. La transition isotrope-nématique est un phénomène bien connu pour les polyélectrolytes très rigides, comme le collagène [63], l'ADN [64], ou des virus, qui, comme les virus notés fd [65,66], TMV (virus de la mosaïque du tabac) ou M13 [67], sont des bâtonnets modèles car très peu polydisperses et avec un très grand rapport d'aspect (L≈300 nm, d≈20 nm). Des phases présentant un ordre de translation apparaissent lorsque la concentration augmente davantage [68]. Aucune étude expérimentale n'a pu mettre en évidence à ce jour d'ordre d'orientation dans les solutions de polyélectrolytes flexibles bien que les travaux théoriques de Nyrkova *et al* [69] stipulent l'existence de phases nématiques même pour ces chaînes qui ne sont pas exactement des bâtonnets rigides. À ce stade, nous considérerons un modèle géométrique simple permettant de comprendre ce que l'on devrait pouvoir observer par diffusion de rayonnement lors de l'apparition d'une phase nématique

dans une solution de cylindres durs.

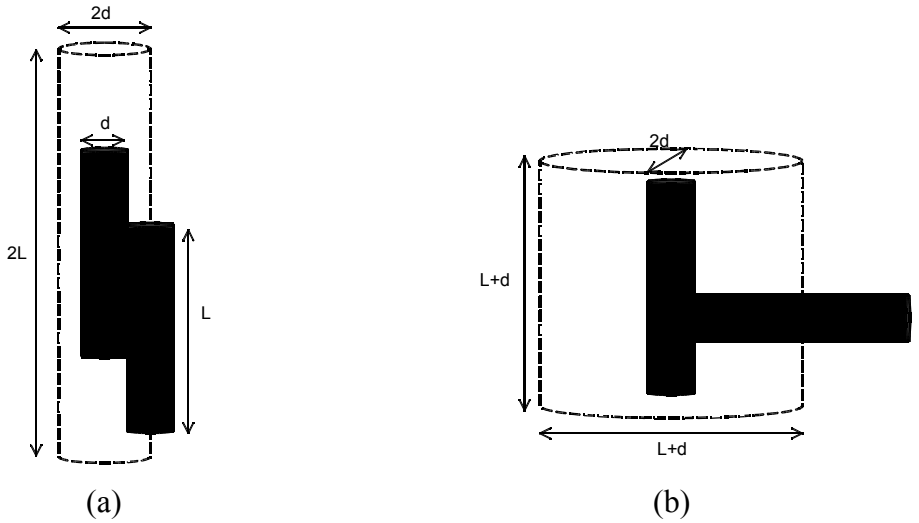


Figure II-6 : Volume exclu entre deux cylindres (a) orientés parallèlement ; (b) orientés perpendiculairement

Pour cela, on évalue le volume exclu entre deux cylindres durs de longueur L et de diamètre d. Le rapport d'aspect d'un cylindre est $x=L/d$ et son volume $v_1 = pd^2L/4$. Lorsque les deux bâtonnets sont parallèles (Figure II-6 (a)), le volume exclu autour d'un cylindre est lui-même un cylindre de volume $v_{//} = pd^2 * 2L = 8v_1$. Il est proportionnel au carré du diamètre d'un cylindre. Le volume exclu dessiné par deux bâtonnets perpendiculaires (Figure II-6 (b)) a une base ellipsoïdale de demi-grand axe $L+d$ et de demi-petit axe d et est donné par $v_\wedge = 4v_1(1 + x/2 + 1/2x)$, de l'ordre de $v_\wedge \gg 2v_1L/d = pdL^2/2$ pour les grands rapports d'aspects. Il est donc directement proportionnel au diamètre d'un cylindre. Ce modèle permet d'établir le volume exclu pour les deux orientations extrêmes entre cylindres durs. Pour une orientation quelconque, le volume exclu est de l'ordre de $v_a \quad L^2d|\sin(a)|$ où α est l'angle formé par les deux cylindres [70]. Les interactions électrostatiques favorisent l'orientation perpendiculaire des cylindres. Corrélativement, elles stabilisent la phase isotrope. Par contre, l'interaction de volume exclu favorise l'orientation parallèle des cylindres. Corrélativement, elle stabilise la phase nématique. La concentration critique d'apparition de la phase nématique dépend donc de la force ionique de la solution [71]. Finalement, l'agitation thermique favorise le désordre ou une orientation quelconque.

Pour les solutions plus concentrées, on ne peut plus considérer deux cylindres indépendamment des autres. Chaque cylindre est baigné dans une mer de cylindres (encombrement). Leur orientation respective est corrélée. De plus, ils ne peuvent plus

réellement se retrouver côte-à-côte à cause de l'encombrement stérique des cylindres environnants. La distance minimale d'approche entre deux cylindres, comprise dans l'expression du volume exclu n'est donc plus le diamètre d'un cylindre mais une distance effective d^* qui varie avec la concentration et l'orientation moyenne des cylindres. Une solution de concentration c et de volume V comporte cV monomères et donc cV/L bâtonnets monodisperses. Pour une solution suffisamment concentrée, on peut utiliser un argument de compacité spécifiant que le volume total de la solution est pavé par le volume exclu v_{ex} de l'ensemble des bâtonnets (empilement compact des volumes exclus). On a donc la relation :

$$cV/L \;\; v_{ex} = V \tag{2.36}$$

Pour $v_{ex} = v_{\wedge}$ $$d^* \quad 1/Lc \tag{2.37}$$

Pour $v_{ex} = v_{//}$ $$d^* \quad 1/c^{1/2} \tag{2.38}$$

La distance minimale d'approche entre cylindres dans la phase isotrope varie donc comme c^{-1}, alors que la distance minimale d'approche entre deux cylindres dans la phase nématique varie comme $c^{-1/2}$. On peut espérer observer la succession de ces deux régimes pour des polyélectrolytes suffisamment rigides par diffusion de rayonnement. L'intensité diffusée doit en effet présenter un maximum associé, cette fois, à un trou de corrélation non électrostatique, pour un vecteur de diffusion $q^* \approx 2\pi/d^*$. Il faut noter cependant que pour des polyélectrolytes très rigides, il est probable que la phase isotrope de cylindres durs ne soit pas observable, et qu'il y ait une transition directe entre la phase isotrope décrite par de Gennes *et al* [9] et la phase nématique. Celles-ci sont toutes deux caractérisées par une dépendance de la longueur caractéristique en $c^{-1/2}$. Si les échantillons ne sont pas orientés macroscopiquement, il est alors impossible, sans observations au microscope entre polariseurs et analyseurs croisés, de différencier la phase nématique de la phase isotrope par diffusion même en utilisant un détecteur 2d. Une manière imagée de voir la transition de phase d'alignement d'Onsager est de considérer le problème du rangement d'allumettes dans une boîte. Lorsque celles-ci sont peu nombreuses, on peut les y mettre de manière isotrope. Cependant, lorsque le nombre d'allumettes augmente, il existe une concentration critique pour laquelle il devient impossible de ne pas imposer une orientation privilégiée. Lorsque $8cv_1$ est de l'ordre du volume total de la boîte, il est nécessaire de passer par une phase nématique d'allumettes.

Références Chapitre II

[1] G.S. Manning, J. Chem. Phys. **51**, (1969), 924 ;
G.S. Manning, J. Chem. Phys. **51**, (1969), 934
[2] F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (1971) (M. Dekker, New York)
[3] J. Combet F. Isel, M. Rawiso, F. Boue ; Macromolecules, **38**, (2005), 7456
[4] J. Combet, M. Rawiso, C. Rochas, S. Hoffmann, F. Boue ; Macromolecules, **44**, (2011), 3039
[5] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya ; Macromolecules, **28**, (1995), 2472
[6] W. Essafi, F. Lafuma, C.E. Williams ; Eur. Phys. J. B, **9**, (1999), 261
[7] A. Katchalsky ; Pure Applied Chemistry, **26**, (1971), 327
[8] O. Braun ; thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (2001) ;
O. Braun, F. Boué, F. Candau ; Eur. Phys. J. E, **7**, (2002), 141
[9] P.-G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard ; J. Phys. (France), **37**, (1976), 1461
[10] A. Khokhlov ; J Phys A, **13**, (1980), 979
[11] A. Khokhlov, K.A. Katchaturian ; Polymer, **23**, (1982), 1742
[12] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, R.H. Colby ; Macromolecules, **28**, (1995), 1859
[13] T. Odijk ; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **15**, (1977), 477 ; Polymer, **19**, (1978), 989
T. Odijk ; Macromolecules, **12**, (1977), 688
[14] J. Skolnick, M. Fixman ; Macromolecules, **10**, (1977), 944
[15] J.-L. Barrat, J.-F. Joanny ; Europhysics Letters, **24**, (1993), 333
[16] M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthür ; J. Phys., **46**, (1985), 649
[17] M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthür ; Colloid and Pol. Science., **46**, (1985), 955
[18] W.F. Reed, S. Ghosh, G. Medjahdi, J. François ; Macromolecules, **24**, (1991), 6189
[19] K. Nishida, H. Urakawa, K. Kaji, B. Gabrys, J.S. Higgins ; Polymer, **38**, (1997), 6083
[20] G. Maret, G. Weill ; Biopolymers, **22**, (1983), 2727
[21] R. Everaers, A. Milchev, V. Yamakov ; Eur. Phys. J. E, **8, (**2002), 3
[22] P. Pfeuty ; J. Phys. Coll., **39**, (1978), C2-149
[23] E.E. Maier, R. Krause, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, R. Weber, S. Fraden ; Macromolecules, **25**, (1992), 1125
[24] C. Johner, H. Kramer, S. Batzill, C. Graf, M. Hagenbüchle ; J. Phys. II (France), **4**, (1994), 1571
[25] P.-G. de Gennes ; *Scaling concept in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York, (1979)
P.-G. de Gennes ; J. Phys. (Paris), **31**, (1970), 235
[26] B. Cabane ; *Surfactant Solutions : Novel Techniques of Investigation*, R. Zana Ed., Marcel Dekker, New York (1986)
[27] C.G. deKruif, W.J. Briels, R.P. May, A. Vrij ; Langmuir, **4**, (1988), 668
[28] N. Ise, T Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, Y. Ishii ; J. Chem. Phys. **81** (1984), 3294
[29] H. Matsuoka, N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Tomiyama, Y. Yoshikawa ; J. Chem. Phys., **83**, (1985), 378
[30] G. Weil ; J. Phys. (France), **49**, (1988), 1049
[31] W. Essafi ; thèse de l'Université Paris VI (1996)
[32] W. Essafi, F. Lafuma, C.E. Williams ; ACS Symposium series, **548**, chap. 21 (1994)
[33] W. Essafi, F. Lafuma, C.E. Williams ; J. Phys. II (France), **5**, (1995), 1269
[34] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya, T. Shibano ; Macromolecules **32**, (2002), 4084
[35] J. Combet ; Collection SFN **11**, (2010), 153 *école thématique de la Société Française de la Neutronique : Neutrons et matière molle*, EDP Sciences

[36] J.W. Strutt (Lord Rayleigh) ; Philos. Mag. **14**, (1882), 184
[37] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, S.P. Obukhov ; Macromolecules, **29**, (1996), 2974
[38] Y. Kantor, M. Kardar ; Europhys. Lett., **27**, (1994), 643 ; Phys. Rev. E, **51**, (1995), 1299
[39] H.J Limbach, C. Holm ; J. Phys. Chem. B, **107**, (2003), 8041
[40] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein ; Macromolecules, **32**, (1999), 915
[41] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein ; Macromolecules, **34**, (2001), 1964
[42] M.N. Spiteri ; Thèse de doctorat de l'Université Paris XI (1997)
[43] C. Heitz, M. Rawiso, J. François ; Polymer, **40**, (1999), 1637
[44] E. Raphaël, J.-F. Joanny ; Europhys. Lett., **13**, (1990), 623
[45] S. Uyaver, C. Seidel ; Europhys. Lett., **64**, (2003), 536
[46] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso, F. Schosseler ; Europhys. Lett., **82**, (2008), 28009
[47] S. Popa-Nita, C. Rochas, L. David, A. Domard ; Langmuir, **25**, (2009), 6460
[48] M. Rawiso, J. Combet, F. Boué ; *Communications privées*
[49] B.A.F. Mann, K. Kremer, O. Lenz, C. Holm ; Macromol. Theory Simul., **20**, (2011), 721
[50] M. Doi, S.F. Edwards ; *The theory of Polymer Dynamics* (1986), Oxford University Press
[51] V.Y. Borue, I.Y. Erukhimovich ; Macromolecules, **21**, (1988), 3240
[52] J.-L. Barrat, J.-F. Joanny ; Adv Chem. Phys., **94**, (1996), 1
[53] M. Muthukumar ; J. Chem. Phys., **105**, (1996), 5183
[54] T.A. Vilgis, R. Borsali ; Phys. Rev. A, **43**, (1991), 6857
[55] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya ; J. Chem. Phys., **114**, (2001), 8671
[56] T.A. Waigh, R. Ober, C.E. Williams, J.-C. Galin ; Macromolecules, **34**, (2001), 1973
[57] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein ; Prog. Polym. Sci, **30**, (2005), 1049
[58] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya ; J. Chem. Phys., **115**, (2001), 8217
[59] L. Leibler ; Macromolecules, **13**, (1980), 1602
[60] E.E. Dormidentova, I. Ya. Erukhimovich, A.R. Khokhlov ; Macromol. Theory Simul., **3**, (1994), 661
[61] I.A. Nyrkova, A.R. Khokhlov, M. Doi ; Macromolecules, **27**, (1994), 4220
[62] L. Onsager ; Ann. N.Y. Acad. Sci., **51**, (1949), 627
[63] F. Gobeaux, E. Belamie, G. Mosser, P. Davidson, P. Panine, M.M. Giraud-Guille ; Langmuir, **23**, (2007), 6411
[64] D. Durand, J. Doucet, F. Livolant ; J. Phys II (France), **2**, (1992), 1769
[65] Z. Dogic, S. Fraden ; Langmuir, **16**, (2000), 7820
[66] E. Grelet ; PRL **100**, (2008), 168301
[67] F. Tombolato, A. Ferrarini, E. Grelet ; PRL **96**, (2006), 258302
[68] F. Livolant, A. Leforestier ; Prog. Polym. Sci., **21**, (1996), 1115
[69] I.A. Nyrkova, N.P. Shusharina, A.R. Khokhlov ; Macromol. Theory Simul., **6** (1997), 965
[70] J.L. Barrat, J.P. Hansen ; *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids* (2003), Cambridge University Press
[71] G.A. Carri, M. Muthukumar ; J. Chem. Phys., **111**, (1999), 1765

Chapitre III : Synthèses et caractérisations

Nous avons choisi d'étudier la structure des solutions semi-diluées et concentrées de trois polyélectrolytes linéaires de rigidités intrinsèques, ou longueurs de persistance non-électrostatiques, distinctes. Les trois polyélectrolytes sont fortement chargés, avec des distributions de charge statiques (polyélectrolytes dits « quenched »). Deux d'entre eux sont anioniques et le dernier, cationique (deux polyacides forts et une polybase forte). Il s'agit, en considérant une rigidité intrinsèque croissante : du polyanion Poly(styrène sulfonate), sous les formes acide (PSSH) ou sel (PSSNa), du polyanion Poly(αméthyle styrène sulfonate) sous forme sel de sodium (PαMSSNa) et du polycation Poly(diallyle-diméthyle ammonium) sous forme sel de chlorure (Poly(diallyl-dimethyl ammonium chloride) en anglais, et donc PolyDADMAC ou PDADMAC en abrégé). Ces polyélectrolytes sont présentés sur la Figure III-1. Pour certains d'entre eux, plusieurs masses molaires moyennes, ou degrés de polymérisation moyens, ont été considérés. Un des polyélectrolytes est aussi totalement deutéré. Les synthèses et caractérisations de ces polyélectrolytes ont été faites soit dans le laboratoire du professeur André Laschewsky de l'Université de Potsdam (PDADMAC), ou dans ceux des docteurs Jean-Marie Catala et Joseph Selb à l'Institut Charles Sadron (PSSH ou PSSNa et PαMSSNa). Certaines caractéristiques sont extraites de résultats obtenus par d'autres chercheurs, parfois en améliorant leur analyse.

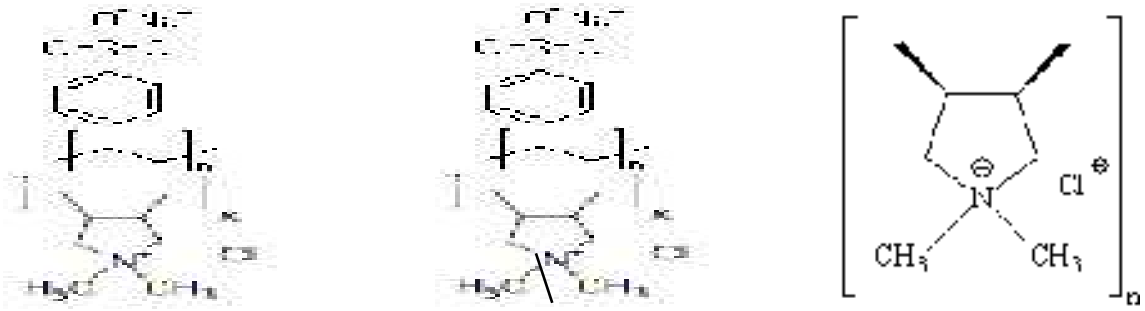


Figure III-1 : Formules chimiques semi-développées du PSSNa, PαMSSNa et PDADMAC

Dans ce chapitre, nous décrivons successivement les synthèses de ces polyélectrolytes, puis leurs caractérisations. Finalement, nous regroupons dans un tableau toutes les caractéristiques utiles pour ce qui concerne les expériences de diffusion de rayonnement décrites dans les

Chapitres IV, V et VI.

A. Méthodes de synthèses

A.1. Poly(styrène sulfonate)

Les chaînes de Polystyrène atactique (PS) hydrogénés et deutérées sont préparées par polymérisation anionique de styrène, respectivement hydrogéné ou deutéré [1,2]. Les synthèses sont réalisées sous atmosphère d'Argon. Cette technique permet d'obtenir des polymères de faible polymolécularité sans fractionnement ultérieur. Après leur caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique, ces chaînes de PS ont été sulfonées en utilisant une méthode de sulfonation douce, correspondant à un brevet déposé par la société Exxon [3], modifiée par Françoise Lafuma [4-6]. Cette méthode est de mise en œuvre relativement simple et a l'avantage de permettre de réaliser des sulfonations aussi bien totales que partielles. Jean-Marie Catala et Jean-Philippe Lamps l'ont adaptée pour une sulfonation la plus complète possible (taux de sulfonation τ_S=1). Le PS est dissout dans le dichlorométhane puis sont ajoutés l'anhydride acétique et, goutte à goutte, l'acide sulfurique. L'anhydride acétique et l'acide sulfurique sont utilisés en excès (de 200% en mole par rapport au PS). Le milieu réactionnel est porté à 50°C pendant 30 minutes puis à 70°C pendant 4 heures. On récupère la phase contenant le produit de la réaction qui est le polyacide (PSSH). A ce stade, le taux de sulfonation peut être contrôlé à partir d'un prélèvement caractérisé par RMN dans D_2O. On retire ensuite le solvant organique et l'on solubilise le PSSH dans l'eau distillée. Il est ensuite converti en sel de sodium (PSSNa) par addition d'un excès de soude (NaOH) jusqu'à obtention d'un pH alcalin, soit nettement supérieur à 7 (12 en pratique). La solution aqueuse de PSSNa est ensuite dialysée contre de l'eau pure (désionisée) jusqu'à ce que la conductivité de la solution soit stable. Finalement, elle est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif et le polymère est récupéré par lyophilisation et conservé sous argon. La forme acide PSSH utilisée pour les expériences de diffusion de rayonnement est en fait obtenue à partir de la forme sel PSSNa, et non pas directement après la réaction de sulfonation, afin de supprimer le phénomène de couplage des fonctions $-SO_3H$ (ponts sulfones) observé par chromatographie d'exclusion stérique (CES) multidétection (existence d'un épaulement sur le chromatogramme correspondant au signal de diffusion de lumière), sans titration préalable avec NaOH,. Pour obtenir la forme acide PSSH, une solution aqueuse de PSSNa est donc titrée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) jusqu'à ce que le pH

soit acide. Le NaCl ainsi que l'excès d'HCl sont ensuite éliminés par dialyse et le PSSH est récupéré par lyophilisation et conservé sous argon, comme pour le PSSNa.

A.2. Poly(α-méthyle styrène sulfonate)

Les chaînes de Poly(α-méthyle styrène) atactique PαMS ont été préparées par Jean-Marie Catala. la synthèse a fait l'objet d'un brevet [7]. Il s'agit d'une polymérisation anionique du monomère α-méthyle styrène plus délicate que celle du styrène (équilibre du carbanion entre polymère et monomère). Après leur caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique, ces chaînes de PαMS ont été sulfonées en utilisant la même méthode que pour le PS (Cf. I.1) [3-6].

A.3. Poly(diallyle-diméthyle ammonium)

Les chaînes de Poly(DADMAC), ou PDADMAC, ont été préparées par polymérisation radicalaire du DADMAC, en prenant soin d'arrêter la réaction à un faible taux de conversion afin d'obtenir des distributions en masse molaire raisonnables et éviter les branchements, ou greffage, par les doubles liaisons allyliques pendantes (moins réactives que celles des monomères) [8].

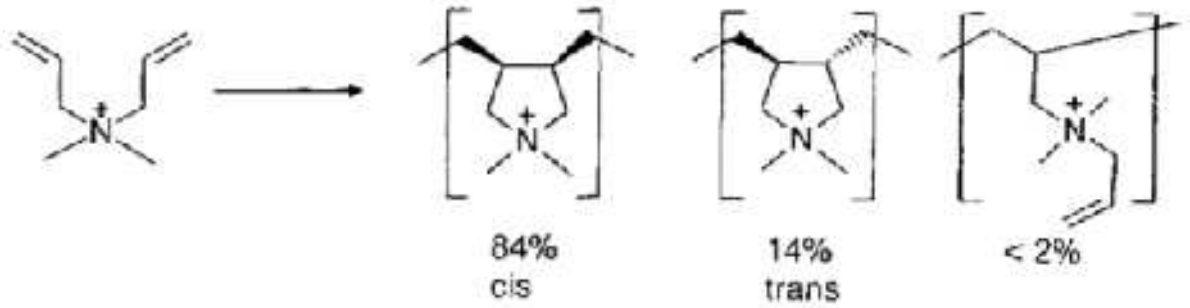


Figure III-2 : Polymérisation radicalaire du DADMAC à faible taux de conversion

Les polymérisations sont réalisées en solution aqueuse, en utilisant le dihydrochlorure de 2,2'-azoisobutanamidine comme amorceur. Les conditions expérimentales pour la synthèse de PDADMAC de différentes masses molaires résultent d'une étude de la cinétique de polymérisation [9]. Finalement, les polymères sont purifiés par ultrafiltration ou dialyse, et récupérés par lyophilisation. Un fractionnement par précipitation peut aussi permettre de réduire la polymolécularité des macroions.

b. Caractérisations

B.1. Fraction de charge chimique

La fraction de charge chimique de tous ces polyélectrolytes est très proche de l'unité (f=1). Dans le cas des PSS et PαMSS, elle correspond aux taux de sulfonation du PS et du PαMS. On peut évaluer ce taux de sulfonation à partir des données de l'analyse élémentaire [5], ou bien en considérant la RMN du proton (400 MHz) dans le D_2O ou le DMSO deutéré pour les PSS hydrogénés [6].

L'analyse élémentaire a été faite au laboratoire, dans le groupe de caractérisation. Elle donne couramment les fractions massiques des éléments C, H (y compris ceux de l'eau) et S. Elle n'est évidemment applicable qu'aux échantillons purs, c'est-à-dire correctement dialysés et lyophilisés. De surcroît, l'analyse du Soufre est peu précise pour les sels de sodium, PSSNa et PαMSSNa. En effet, celle-ci ne peut plus se faire directement à cause de la présence du sodium. Il faut également corriger les données de l'analyse élémentaire pour tenir compte de la teneur en eau des échantillons, qui est toujours assez élevée (de l'ordre de 20% pour les PSS et 12% pour les PαMSS, à saturation). La teneur en eau peut être déterminée, préalablement à l'analyse élémentaire, par thermogravimétrie. En considérant la fraction massique en C d'un échantillon PSS ou PαMSS, corrigée de la teneur en eau, ω_C, on peut déduire la fraction de charge chimique f, avec les relations :

-Pour PSSH,

$$f = \frac{\frac{0.923}{w_C} - 1}{0.769}$$

-Pour PSSD,

$$f = \frac{\frac{0.856}{w_C} - 1}{0.713}$$

-Pour PSSNa,

$$f = \frac{\frac{0.923}{w_C} - 1}{0.980}$$

-Pour PαMSSH,

$$f = \frac{\frac{0.915}{w_C} - 1}{0.678}$$

-Pour PαMSSNa,

$$f = \frac{\frac{0.915}{w_C} - 1}{0.864}$$

De même, en considérant la fraction massique en S, corrigée de la teneur en eau, ω_S, on a :

-Pour PSSH, $$f = \frac{w_S}{0.308 - 0.769 \quad w_S}$$

-Pour PSSD, $$f = \frac{w_S}{0.286 - 0.713 \quad w_S}$$

-Pour PSSNa, $$f = \frac{w_S}{0.308 - 0.980 \quad w_S}$$

-Pour PαMSSH, $$f = \frac{w_S}{0.271 - 0.678 \quad w_S}$$

-Pour PαMSSNa, $$f = \frac{w_S}{0.271 - 0.864 \quad w_S}$$

En prenant le rapport des fractions massiques de S et C, toujours corrigées de la teneur en eau du polymère, on obtient finalement:

-Pour les PSS, $$f = 2.997 \frac{w_S}{w_C}$$

-Pour les PαMSS $$f = 3.371 \frac{w_S}{w_C}$$

La RMN du proton permet également de contrôler le taux de sulfonation des PSS et PαMSS ainsi que la fraction de charge chimique des PDADMAC. Par rapport à l'analyse élémentaire, la RMN présente l'avantage d'être rapide, de ne pas consommer trop de produit et de pouvoir être utilisée avant purification du polyélectrolyte.

Le spectre RMN d'un PSS dans D_2O, par exemple, présente des pics larges à faibles déplacements chimiques ($1<\delta<2$ ppm) et à forts déplacements chimiques ($6<\delta<8$ ppm). Les pics à faibles déplacements chimiques correspondent aux protons aliphatiques du PSS ; Ceux à forts déplacements chimiques, aux protons aromatiques (2H en ortho et 2H en méta par rapport à l'attache du cycle aromatique). Pour une sulfonation partielle, ce sont trois pics qui sont observés dans le même domaine de déplacements chimiques (les 2H en méta ne se trouvent plus au même déplacement chimique suivant qu'ils appartiennent à un monomère styrène ou un monomère styrène sulfoné). Lorsque l'on n'observe que deux pics, le taux de sulfonation est donc élevé (>90%). La sulfonation est considérée complète lorsque les aires des deux pics (des 2H en ortho et des 2H en méta par rapport à l'attache du cycle aromatique) sont quasi identiques. La précision est d'environ 5%. C'est cette méthode qui a été utilisée pour contrôler le degré d'avancement de la réaction de sulfonation et évaluer le taux de sulfonation, soit la fraction de charge chimique.

B.2. Teneur en eau

La fraction massique en eau d'un polyélectrolyte (poudre obtenue après dialyse et lyophilisation), $\tau_W(H_2O)$, est mesurée par thermogravimétrie. Elle se situe, à saturation, entre 16 et 22%, pour un PSS ou un PDADMAC ; à environ 12%, pour un PαMSS (présence du méthyle en α). La saturation en eau est atteinte lorsque les poudres ne sont pas stockées dans un flacon sous argon, ou lorsqu'elles sont maintenues à l'air suffisamment longtemps (la teneur en eau augmente puis sature à une certaine valeur, lorsqu'une poudre stockée sous argon est mise en présence d'air). Il faut mesurer la fraction massique en eau avant toute caractérisation du polyélectrolyte et avant toute solubilisation ou préparation d'une solution de celui-ci.

La teneur en eau pourrait également être évaluée par RMN du proton. Toutefois, nous n'avons jamais utilisé la RMN pour cette mesure.

B.3. Masses molaires moyennes et distributions en masse molaire

Les masses molaires moyennes (M_N, M_W et M_Z) et distributions en masse molaire (w(M) et z(M)) sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) analytique et multidétection [5,10,11]. Cette technique fractionne les macromolécules suivant leur taille, ou plus exactement suivant leur volume hydrodynamique, et permet de déterminer la masse molaire en fonction du volume d'élution sans aucun étalonnage préalable, lorsqu'elle associe un détecteur de diffusion de lumière aux détecteurs de concentration classiques (réfractomètre et spectromètre d'absorption UV-visible). Les colonnes peuvent toutefois être calibrées en considérant des macromolécules étalons. La CES multidétection permet également d'obtenir une information sur la conformation moyenne des macromolécules, via la loi du rayon de giration R_G, voire celle du rayon hydrodynamique R_H avec certains dispositifs, en fonction de la masse molaire M. L'énorme avantage d'une telle mesure est que la polymolécularité ne joue aucun rôle, chaque fraction pouvant être considérée monodisperse.

Les chromatogrammes des PS et PαMS parents des PSS et PαMSS ont été obtenus en utilisant le THF comme éluant. Les masses molaires étaient alors déterminées via un étalonnage PS et, directement, via la diffusion de lumière. Les chromatogrammes des polyélectrolytes ont été obtenus en considérant comme éluant : un mélange eau-acétonitrile en présence d'un sel ajouté, $AgNO_3$ 0.1M (ce qui correspond à une longueur d'écran de Debye

d'environ 10 Å) et d'un bactériostatique, NaN_3, à l'ICS ; l'eau en présence de $NaNO_3$ 0.5 M, au Fraunhofer Institut de Potsdam [8]. Le mélange eau-acétonitrile, avec 20% d'acétonitrile, utilisé à l'ICS permet en fait d'éliminer les effets hydrophobes potentiels indésirables.

Les degrés de polymérisation moyens et indices de polymolécularité des macroions PSS correspondent à ceux des polymères parents PS, aux incertitudes expérimentales près. Cela démontre en particulier que la méthode de sulfonation ne produit aucune coupure de chaîne. Dans le cas des macroions PαMSS, les élutions n'étant pas parfaites avec les colonnes et l'éluant utilisés, nous avons considéré que les degrés de polymérisation moyens étaient identiques à ceux du polymère parent PαMS.

B.4. Rigidité intrinsèque

Pour déterminer la longueur de persistance d'un polymère, on peut utiliser le modèle de la chaîne idéale, ou de Gauss, pour lequel :

$$R_G^2 = \frac{l_p}{3M_L} M \qquad (3.1)$$

R_G est le rayon de giration de la chaîne ; M, la masse molaire ; M_L, la masse par unité de longueur de contour ; l_p la longueur de persistance, reliée à la longueur statistique de Kuhn b par la relation $l_p=b/2$.

Sur le plan expérimental, il faut alors disposer de mesures faites en solvant Théta, ou plus exactement à la température Théta du couple polymère-solvant, et les corriger d'un effet de la polymolécularité si nécessaire [12]. Les mesures de rayon de giration sont en effet réalisées avec les techniques de diffusion de rayonnement et l'on mesure en fait la moyenne z du carré du rayon de giration, $< R_G^2 >_Z$, et la moyenne w de la masse molaire, ou masse molaire moyenne en masse, M_W. La relation (3.1) se généralise en considérant une moyenne sur l'ensemble des masses molaires. La moyenne mesurée par les techniques de diffusion de rayonnement est :

$$< R_G^2 >_Z = \frac{l_p}{3M_L} < M >_Z = \frac{l_p}{3M_L} M_Z \qquad (3.2)$$

En supposant une distribution en masse du type Schulz-Zimm, on a par ailleurs :

$$M_Z = \frac{1+2U}{1+U} M_W \qquad (3.3)$$

Où U représente la largeur de la distribution en masse molaire, qui est reliée à l'indice de polymolécularité $I=M_Z/M_W$ par la relation U=I-1.

Les relations (3.2) et (3.3) conduisent alors à :

$$< R_G^2 >= \frac{l_p}{3M_L}\frac{1+2U}{1+U}M_W \qquad (3.4)$$

Et c'est cette relation qui doit être comparée aux données expérimentales pour une détermination de la longueur de persistance l_p.

La longueur de persistance du PS a ainsi été évaluée à 10 Å, à température ambiante, en considérant une masse par unité de longueur M_L=41.2 g.mol^{-1}.Å^{-1} [13]. C'est aussi, avec une bonne approximation, la longueur de persistance non électrostatique du PSS. Pour le PαMS, nous avons utilisé le même modèle de chaîne idéale pour déterminer une longueur de persistance à partir des données de la littérature dans le domaine de masse molaire 3000<M<3.2210^6 g/mol pour lequel un comportement gaussien prévaut en solvant Théta [14]. En considérant une masse par unité de longueur M_L=46.75 g.mol^{-1}.Å^{-1}, en accord avec une longueur de contour par monomère identique à celle du PS, nous obtenons une valeur moyenne <l_p>=8.8 Å. Ce résultat, bien qu'en accord avec les données présentées sur la Figure III-3, est surprenant car cette valeur de l_p est inférieure à celle du PS.

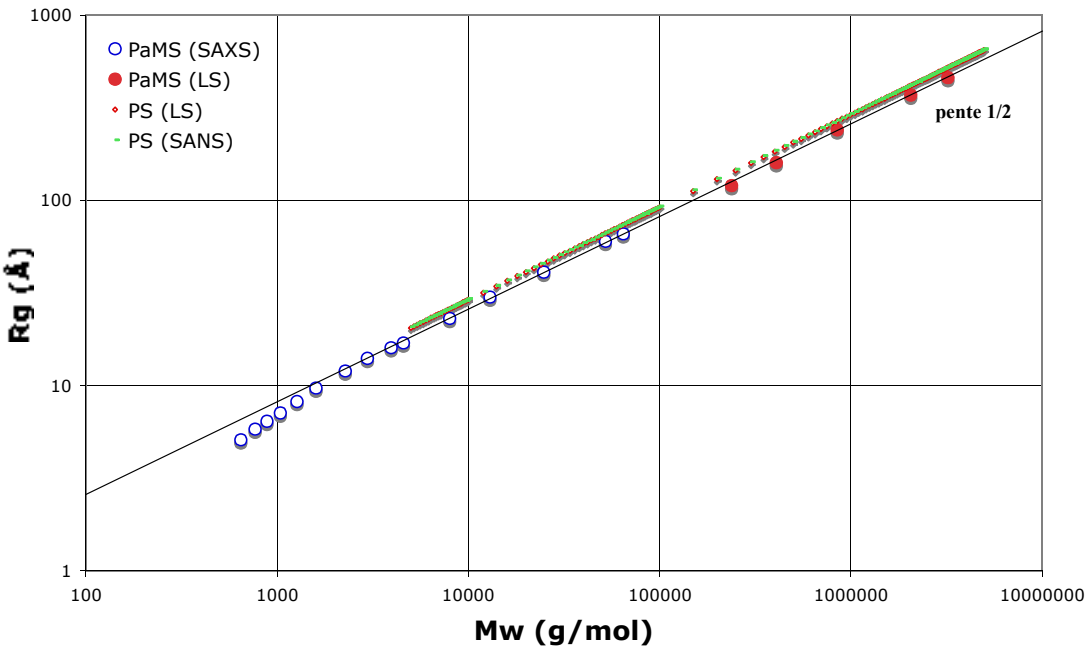


Figure III-3 : Loi du rayon de giration R_G en fonction de la masse molaire moyenne M_W obtenue par diffusion de lumière et de rayons X aux petits angles pour le PαMS en solution diluée dans le cyclohexane à la température Théta du couple PαMS-cyclohexane [14]. Cette

loi est comparée à celles que l'on peut déduire des mesures faites par diffusion de lumière et de neutrons aux petits angles avec le PS dans les mêmes conditions [13]

De façon à prendre en compte les données aux plus faibles masses molaires (M<3000 g/mol), on peut aussi essayer d'utiliser le modèle de chaîne à longueur de persistance, ou chaîne de Porod-Kratky [15]. Le rayon de giration est alors donné par la relation de Benoît-Doty [16]:

$$R_G^2 = 4l_p^2 \left(\frac{y}{6} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4y} - \frac{1}{8y^2}(1 - \exp(-2y)) \right) \qquad (3.5)$$

Avec $$y = \frac{L}{2l_p} = \frac{M}{2l_p M_L}$$

R_G est le rayon de giration de la chaîne ; L, sa longueur de contour ; M, sa masse molaire ; M_L, sa masse par unité de longueur de contour ; l_p, sa longueur de persistance. Lorsque y ® 0 , on retrouve le carré du rayon de giration d'un bâtonnet ($R_G^2 = \frac{L^2}{12}$) ; pour y ® , c'est la relation (3.1)). La chaîne à longueur de persistance décrit donc toutes les situations intermédiaires entre le bâtonnet et la chaîne gaussienne et l'on passe continûment du premier au second modèle, en faisant varier y. En considérant une distribution de Schulz-Zimm pour décrire la polymolécularité, la relation (3.5) devient [17]:

$$< R_G^2 >_Z = \frac{(1+2U)}{(1+U)} \frac{M_W}{M_L} \frac{l_p}{3} \left(1 - \frac{(1+U)}{(1+2U)} \frac{M_W}{M_L} 3l_p \left(1 - \frac{M_L}{M_W} 2l_p \right) - \frac{(1+U)^2}{(1+2U)} \frac{M_L}{M_W} 6l_p^3 \left(1 - \left(1 + \frac{U}{(1+U)} \frac{M_W}{M_L} \frac{1}{l_p} \right)^{-\frac{1}{U}} \right)^3 \right) \qquad (3.6)$$

En prenant M_L=46.75 g.mol^{-1}.Å^{-1}, il est impossible de décrire les données relatives aux plus faibles masses molaires avec les relations (3.5) ou (3.6), Elles conduisent en effet à des valeurs de l_p déraisonnables (l_p<4 Å). Dans le domaine 3000<M<3.22 10^6 g/mol, la relation (3.6) conduit à une valeur moyenne <l_p>=7.2 Å. Cette valeur reste faible et proche de celle déduite précédemment à partir du modèle de chaîne idéale.

Le modèle de chaîne à longueur de persistance ne permet donc pas de décrire la conformation moyenne du PαMS en mauvais solvant, au voisinage de la température Théta. Osa, Yoshizaki et Yamakawa ont donc fait l'hypothèse d'une structure locale plus complexe de chaîne à longueur de persistance en hélice, ou avec persistance de courbure et persistance de torsion

[14]. Par rapport à la chaîne de Porod-Kratky, ce modèle introduit deux paramètres supplémentaires : une courbure et une torsion non nulle à l'équilibre thermodynamique [18]. En corrigeant les rayons de giration des chaînes de plus faibles masses du terme de section, Osa, Yoshizaki et Yamakawa ont montré que ce modèle décrivait parfaitement l'ensemble des mesures de R_G réalisées dans le domaine $500<M<3.22\ 10^6$ g/mol. Leur ajustement conduit en particulier à une masse par unité de longueur M_L=39.8 g.mol^{-1}.Å^{-1} et une longueur de persistance l_p=23.4 Å pour T=30.5°C, ce qui correspond à une longueur de persistance d'environ 24 Å à température ambiante (l_p~T^{-1}). On peut remarquer qu'en considérant la même masse par unité de longueur, les ajustements aux modèles de chaînes de Gauss et de Porod-Kratky des données aux plus grandes masses molaires conduiraient à une longueur de persistance de 8.4 Å, toujours irréaliste. Inversement, en imposant l_p=23.4 Å, ils conduisent à une masse par unité de longueur de 118.6 g.mol^{-1}.Å^{-1}.

La nature hélicoïdale de la conformation moyenne du PαMS atactique se traduit en fait par la présence d'un léger maximum dans la représentation du rapport $\frac{<R_G^2>_Z}{M_W}$ en fonction de M_W. Bien qu'elle dépende de la composition stéréochimique du polymère, et donc de la méthode de synthèse, elle est moins prononcée que dans le cas du PMMA atactique [14]. Comme pour le PSS, on peut supposer que la longueur de persistance non électrostatique du PαMSS est très proche de celle du PαMS, soit de 24 Å.

A ce stade, on peut remarquer qu'il est difficile d'exploiter les courbes R_G en fonction de M obtenues par CES multidétection pour évaluer la longueur de persistance d'un polymère flexible. L'éluant est en effet toujours un bon solvant du polymère et la relation (3.5), qui néglige les interactions de volume exclu, ne peut plus être utilisée que dans un domaine de masses molaires relativement faibles, correspondant à la condition [12]:

$$\frac{M}{M_L l_p} < 300 \qquad (3.7)$$

Pour ces masses molaires, la mesure d'un rayon de giration par diffusion de lumière est peu précise. Il est donc préférable d'augmenter la résolution spatiale et d'utiliser les techniques de diffusion de rayons X et de neutrons au petits angles. Mais, celles-ci étant rarement installées en sortie des colonnes de CES, il faut alors tenir compte de la polymolécularité et utiliser la relation (3.6). L'analyse des données suppose donc une caractérisation préalable des polymères par CES. Nous n'avons pas eu le temps de réaliser ce type de mesures sur le PADAMAC. C'est toutefois en suivant cette méthode que nous avons analysé les résultats

obtenus à partir de solutions aqueuses de PADAMAC en présence de sel ajouté, par d'autres auteurs, en utilisant la diffusion de lumière [8]. Dans ce cas, la masse par unité de longueur M_L est évaluée en tenant compte du phénomène de condensation des contreions de Manning-Oosawa [19,20]. Des mesures faites par électrophorèse capillaire donnent pour la fraction de charge effective du PDAMAC la valeur f_{eff}=0.66 [21]. Pour des contreions monovalents, ce qui est le cas du Cl^- pour le PDADMAC, $f_{eff}=b/l_B$; b représente la taille du monomère et l_B, la longueur de Bjerrum (7.12 Å dans l'eau à température ambiante, Cf. Chapitre II). Cela permet d'évaluer la taille du monomère du PDAMAC : b=4.7 Å. Pour la masse molaire du monomère, il faut évidemment considérer une masse molaire moyenne $\overline{m} = f_{eff} m_o + (1 - f_{eff}) m$, où m_0 est la masse molaire d'un monomère sans Cl et m, celle d'un monomère avec Cl. On a alors $\overline{m}$=138.27 g/mol et $M_L = \frac{\overline{m}}{b}$=29.42 g.mol^{-1}.Å^{-1}. Avec cette valeur, l'analyse des données expérimentales de la référence [8] via la relation (3.6) et sa condition de validité (3.7), conduit à une longueur de persistance non électrostatique moyenne $\langle l_p \rangle$=30.1 Å. La même analyse avec $M_L = \frac{m}{b}$=34.40 g.mol^{-1}.Å^{-1} donne une valeur moyenne de l'ordre de 36 Å.

c. Caractéristiques des polyélectrolytes étudiés

Les caractéristiques des polyélectrolytes étudiés dans cette thèse sont données dans le tableau III-1.

Polymère ou Polyélectrolyte	**M_W (g/mol)**	**N_W**	**N_W (*)**	**I**	**f**	**f_{eff}**	**l_p ou l_p° (Å)**
PS parent	87000	835		1.06			10
PSSNa	150000	730	760	1.05	1	0.36	10
PSSH	152000	825	825	1.05	1	0.26**	10
PSd parent	2060000	18360		1.9			10
PSSdD		18360		1.9	1	0.26**	10
PαMS parent	248000	2225		1.06			24
PαMSSNa		2225		1.06	1	0.36**	24
PDADMAC L123	73000	450	530	1.5	1	0.66	30
PDADMAC L150	222000	1375	1605	1.7	1	0.66	30
PDADMAC L127	574000	3550	4150	2.5	1	0.66	30

Tableau III-1 : Caractéristiques des polyélectrolytes étudiés dans cette thèse

M_W est la masse moléculaire moyenne en masse, déterminée par CES ; N_W, le degré de polymérisation moyen en masse, déduit de M_W en considérant la masse molaire du monomère avec son contreion ou bien en tenant compte de la condensation de Manning-Oosawa (*) ; I, l'indice de polymolécularité, déterminé par CES ; f, la fraction de charge chimique (RMN et analyse élémentaire) ; f_{eff}, la fraction de charge effective ; lp ou lp°, la longueur de persistance du polymère parent ou la longueur de persistance non électrostatique du polyélectrolyte (Cf. texte) (**) la charge effective de ces polyélectrolytes est abordé dans les chapitres IV et VI.

d. Préparation des échantillons

Dans le cadre de cette étude, la préparation des échantillons et le contrôle des concentrations utilisées sont primordiaux, puisqu'il s'agit de suivre sur plus de deux décades l'évolution de la position du pic dans la fonction de corrélation de solutions de polyélectrolytes et d'en tirer des comportements en lois de puissance. Il est donc nécessaire de limiter au maximum l'incertitude sur les concentrations préparées. Nous avons été confrontés à plusieurs facteurs empêchant l'utilisation d'une méthode unique de préparation des échantillons. En effet, la viscosité et l'aspect des solutions de polyélectrolyte varient grandement avec la concentration. De plus, le type de cellules utilisé pour la diffusion des rayons X est d'une géométrie différente des types de cellules utilisés pour la diffusion de neutrons. Il a donc fallu adapter la méthode de préparation pour s'assurer de pouvoir mener à bien nos campagnes de mesure.

Précision des pesées

La première limite rencontrée est facilement contournable. La balance utilisée lors de la préparation des échantillons donne une précision au dixième de milligramme. Pour préparer les solutions les moins concentrées, nous avons procédé par dilution d'une solution mère plus concentrée plutôt que par préparation directe, puisque l'incertitude sur la pesée n'est pas négligeable devant la masse à pesée pour réaliser l'échantillon. C'est typiquement le cas de toutes les solutions de concentration inférieure à 0.1 mol/L.

Echantillons concentrés pour SAXS

L'étude des solutions de polyélectrolytes sur une large gamme de concentration a un coût non négligeable en termes de quantité de produit. Cela explique partiellement pourquoi peu d'études se sont intéressées au comportement des solutions concentrées. Il était indispensable, pour concilier ce vaste domaine avec un nombre de points permettant d'affiner nos observations et de conclure sereinement dans chaque régime de concentration, de ne pas préparer chaque échantillon par dissolution du polymère sous sa forme poudre. Cela aurait nécessité des dizaines de grammes de produit pour atteindre les fortes concentrations. Nous avons donc contourné cet obstacle en préparant des solutions mères concentrées (de 0.5 mol/L à 2 mol/L) dans des piluliers de 2 et 4mL, que nous avons évaporé lentement à l'étuve entre 50 et 70°C pour obtenir des solutions plus concentrées. Lorsque la concentration désirée était

atteinte, nous laissions refroidir et reposer le pilulier durant 24 heures minimum et prélevions ensuite la solution pour remplir une cellule et effectuer la mesure (le volume nécessaire pour les cellules utilisées aux rayons X est de l'ordre de 40 L). Le contrôle de la concentration obtenue se faisait alors par pesée, en considérant que lors de l'évaporation, la seule perte de masse était imputable à l'évaporation de l'eau. Les quantités de matières de polyions et éventuellement de sels ajoutés restant constantes, leur concentration avait augmenté. Il était possible de procéder jusqu'à 8 évaporations successives pour une solution mère, et d'obtenir une concentration finale qui était plus du triple de la concentration initiale. Nous avons vérifié que la concentration restait constante avant et après le prélèvement de l'échantillon pour remplir une cellule, les piluliers ne perdaient pas en masse durant le stockage au frigo. Il était nécessaire d'être minutieux et extrêmement rigoureux, et de connaître précisément la masse à vide de chaque pilulier ainsi que la masse après l'ajout de chaque constituant (polymère, sel ajouté, solvant). Il fallait également prendre garde à déduire de la masse de polymère pesée, la quantité d'eau liée contenue dans la poudre, déterminée par thermogravimétrie (de l'ordre de 15 à 25% en masse) afin de pouvoir remonter à la concentration à chaque étape d'évaporation. Pour les échantillons plus concentrés (>2 mol/L), la viscosité était telle que le prélèvement nécessitait des spatules pour déposer ensuite l'échantillon sur la feuille de micas par frottements contre l'entretoise. Au-delà de 4 mol/L, les échantillons devenaient vitreux, on pouvait alors simplement sortir l'échantillon du pilulier et en couper une fine pastille à l'aide d'un scalpel. Ces dispersions ne pouvaient décemment plus être appelées des solutions.

Echantillons concentrés pour SANS

Pour la diffusion de neutrons, le principe est le même mais sa mise en pratique est un peu différente. En effet, le volume nécessaire pour une mesure SANS est bien supérieure au volume nécessaire pour une mesure SAXS. Au lieu de remplir une cellule par mesure, nous avons opté pour une méthode permettant de réaliser plusieurs mesures à des concentrations différentes dans une même cellule. Pour cela, nous avons rempli 3 cellules parallélépipédiques (40*10*1 mm) avec 3 solutions mères différentes. Puisque nous avons utilisé un diaphragme de 8 mm, il était possible, en tapant avec le faisceau au plus bas de la cellule, de réaliser plusieurs évaporations successives directement dans la cellule avant que le ménisque de la solution ne se trouve devant le faisceau et empêche la mesure. Nous avons confirmé que ce procédé n'induit pas d'erreurs sur la concentration plus grande que l'erreur faite sur la position du pic en préparant plusieurs solutions de contrôle par préparation directe, sans évaporation (cf Chapitre V) dans des cellules classiques, composées de deux fenêtres de

quartz séparées par une entretoise. Ces échantillons de contrôle ont également permis d'alterner les mesures utilisant les cellules parallélépipédiques et les cellules classiques et ainsi de laisser reposer un minimum les cellules à la sortie de l'étuve. La gamme de concentration étudiée a été limitée par les invaginations qui sont apparues lors de l'évaporation dans les cellules des échantillons les plus concentrés. Nous pensons pouvoir contourner cet obstacle grâce à une solution mère plus concentrée mais assez peu visqueuse pour remplir une cellule, en utilisant des chaînes de plus bas poids moléculaire. Nous avons principalement utilisé des cellules d'un millimètre d'épaisseur puisque pour les concentrations élevées, un phénomène de diffusion multiple est également possible, et la diffusion incohérente du PDADMAC devient très élevée (16 atomes d'hydrogène par monomères).

Epaisseur et traitement des données

Une fois la mesure de diffusion d'un échantillon effectuée, un traitement des données brutes est nécessaire pour accéder aux informations structurales. Il faut soustraire soigneusement le signal dû à la cellule vide (en quartz pour les neutrons, en micas pour les rayons X), normer à l'efficacité du détecteur, et corriger à l'angle solide. Il faut ensuite soustraire la composante incohérente du signal, en mesurant l'intensité diffusée par le solvant. Le signal brute et le signal du solvant sont normés à l'épaisseur et à la transmission de la cellule lors de la mesure. Pour les échantillons concentrés, le remplissage des cellules peut introduire des microbulles ou ne pas remplir tout le volume disponible. Le faisceau traverse alors une épaisseur effective plus faible, et la correction des données devient ardue. C'est pourquoi, pour les échantillons les plus concentrés, il n'y a pas de superpositions aux grands vecteurs de diffusion.

Références Chapitre III

[1] Groupe Français des Polymères, Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, GFP Ed., Vol. 3 « Chimie des Polymères », Strasbourg (1996) et Vol. 11 « Nouvelles tendances en Chimie des Polymères », Strasbourg (1998)
M. Fontanille et Y. Gnanou, « Chimie et Physico-Chimie des Polymères », Dunod, Paris (2002)
[2] G. Odian, « Principles of Polymerization », Mc Graw-Hill, New York (1970)
[3] H.S. Malowski, R.D. Lundberg, G.S. Singhal ; U.S. Patent 3870841 (1975) to Exxon Research and Engineering Company
[4] W. Essafi, F. Lafuma, C.E. Williams ; ACS Symposium Series **548**, « Macroion characterization from dilute solutions to complex fluids », K.S. Schmitz Ed ., (1994), Chp. 21 ; J. Phys. II (France) **5**, (1995), 1269
W. Essafi ; Thèse de l'Université Paris VI (1996)
[5] M. Heinrich ; Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1998)
[6] D. Baigl ; Thèse de l'Université de Paris VI (2003)
[7] A. Balland-Longeau, M. Calonne, F. Jouss, J.-M. catala ; Procédé de préparation du Poly(alpha-méthyle styrène) CEA Octobre 2004 ; FR2852960
A. Balland-Longeau, M. Calonne, F. Jouss, J.-M. catala ; Method for the preparation of Poly(alpha-methylstyrene) CEA March 2006; CN 200480004810
[8] H. Dautzenberg, E. Görnitz, W. Jaeger ; Macromol. Chem. Phys. **199**, (1998), 1561
[9] M. Hahn, W. Jaeger ; Angew. Makromol. Chem. **198**, (1992), 165
[10] W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, « Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography (practice of permeation gel chromatography) » Wiley, New York (1979)
J. Lesec, Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, GFP Ed., Vol. 10 « Physico-Chimie des Polymères », Chapitre 5, Strasbourg (1996)
[11] S. Podzimek, « Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation », Wiley, New York (2011)
[12] M. Rawiso ; J. Phys. IV (France), **9**, (1999), Pr1-147
[13] M. Rawiso, R. Duplessix, C. Picot ; Macromolecules, **20**, (1987), 630
[14] M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa ; Macromolecules, **33**, (2000), 4828
[15] G. Porod ; Monatsh. Chem., **80**, (1949), 251
O. Kratky, G. Porod ; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **68**, (1949), 1106
L.D. Landau, E.M. Lifshitz, « Physique Statistique », première partie, Chp. XII p. 433, MIR Ed. (1984)
[16] H. Benoît, P. Doty ; J. Phys. Chem., **57**, (1953), 958
[17] R.C. Oberthür ; Makromol. Chem., **179**, (1978), 2693
[18] H. Yamakawa, M. Fujii ; J. Chem. Phys., **64**, (1976), 5222 ; **66**, (1977), 2584
[19] G.S. Manning, J. Chem. Phys. **51**, (1969), 924 ; G.S. Manning, J. Chem. Phys. **51**, (1969), 934
[20] F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (1971) (M. Dekker, New York)
[21] N. Anik, M. Airiau, M.-P. Labeau, C.-T. Vuong, J. Reboul, P. Lacroix-Desmazes, C. Gérardin, H. Cottet ; Macromolecules, **42**, (2009), 2767

Chapitre IV Solutions semi-diluées et concentrées de PSSNa et PSSH

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la structure des solutions aqueuses semi-diluées et concentrées, en absence de sel ajouté, d'un polyélectrolyte hydrophile flexible, le polystyrène totalement sulfoné (PSS). Ce polyélectrolyte de synthèse a été largement étudié et constitue pour nous un polyélectrolyte de référence. Sa rigidité intrinsèque, ou longueur de persistance non électrostatique, est en effet faible, de l'ordre de 10 Å (Cf. Chapitre II), et l'étude de ses solutions concentrées doit nous permettre de réaliser une comparaison significative avec des polyions plus rigides, afin de mettre en lumière le rôle de la rigidité dans l'apparition d'un ordre d'orientation. La structure des solutions concentrées de PSS a été étudiée précédemment par Kaji *et al*, en utilisant la diffusion de rayons X aux petits angles [1]. Nous avons réalisé des expériences analogues dans la même gamme de concentration, dans le but principalement de valider la méthode utilisée pour préparer les solutions concentrées par évaporations successives (Cf. Chapitre III-D). Ce faisant, nous avons toutefois obtenu des résultats nouveaux, complémentaires de ceux de Kaji et al. En particulier, nous nous sommes attachés à étudier la structure des solutions aqueuses du PSS, en absence de sel ajouté, en considérant deux contreions différents : le contreion sodium Na^+, soit le polyélectrolyte sous sa forme sel (PSSNa) ; le contreion hydronium H^+, soit le polyélectrolyte sous sa forme acide (PSSH). Ces deux formes du même polyélectrolyte étaient en effet susceptibles de conduire à des fonctions de structure, mesurées par diffusion de rayons X, distinctes [2]. Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats en distinguant solutions semi-diluées, solutions concentrées et solutions très concentrées, ou gonflées. Dans le dernier régime, un phénomène d'agrégation ou un comportement de type « ionomères » est observé.

A. Régime semi-dilué

Comme nous l'avons vu au chapitre I, pour les rayons X, la longueur de diffusion des diffuseurs élémentaires est proportionnelle au nombre d'électrons présents dans son cortège électronique. Le proton H^+ ne possédant aucun électron, on s'attend à ce que sa contribution dans le phénomène de diffusion des rayons X soit parfaitement négligeable. L'effet d'électrostriction conduit toutefois à considérer qu'il s'entoure d'une sphère d'hydratation et le

diffuseur élémentaire est alors l'ion H^+ hydraté. En première approximation, cela ne change pas grand-chose et l'on peut toujours considérer qu'on ne "voit pas" le contreion avec les solutions de PSSH par diffusion de rayons X. Il s'entoure en effet de plusieurs molécules d'eau sans augmenter le nombre d'électrons du diffuseur élémentaire. Il a donc sensiblement la même densité de longueur de diffusion cohérente que le solvant. Dans le cas des solutions aqueuses de PSSNa, malgré la sphère d'hydratation importante du contreion sodium (de l'ordre de 5 molécules d'eau), la charge de l'ion est suffisante pour modifier la densité de longueur de diffusion cohérente du diffuseur élémentaire Na^+, $5H_2O$ (Figure IV-1). Ainsi, si on peut raisonnablement négliger la contribution des contreions à l'intensité diffusée par les solutions de PSSH, ce n'est plus le cas pour les solutions de PSSNa.

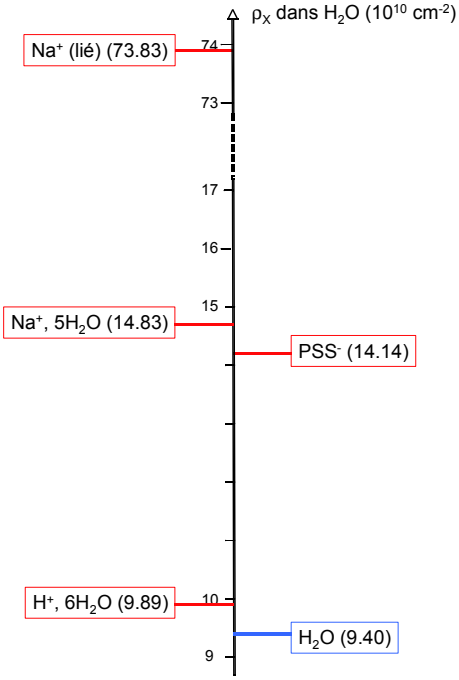


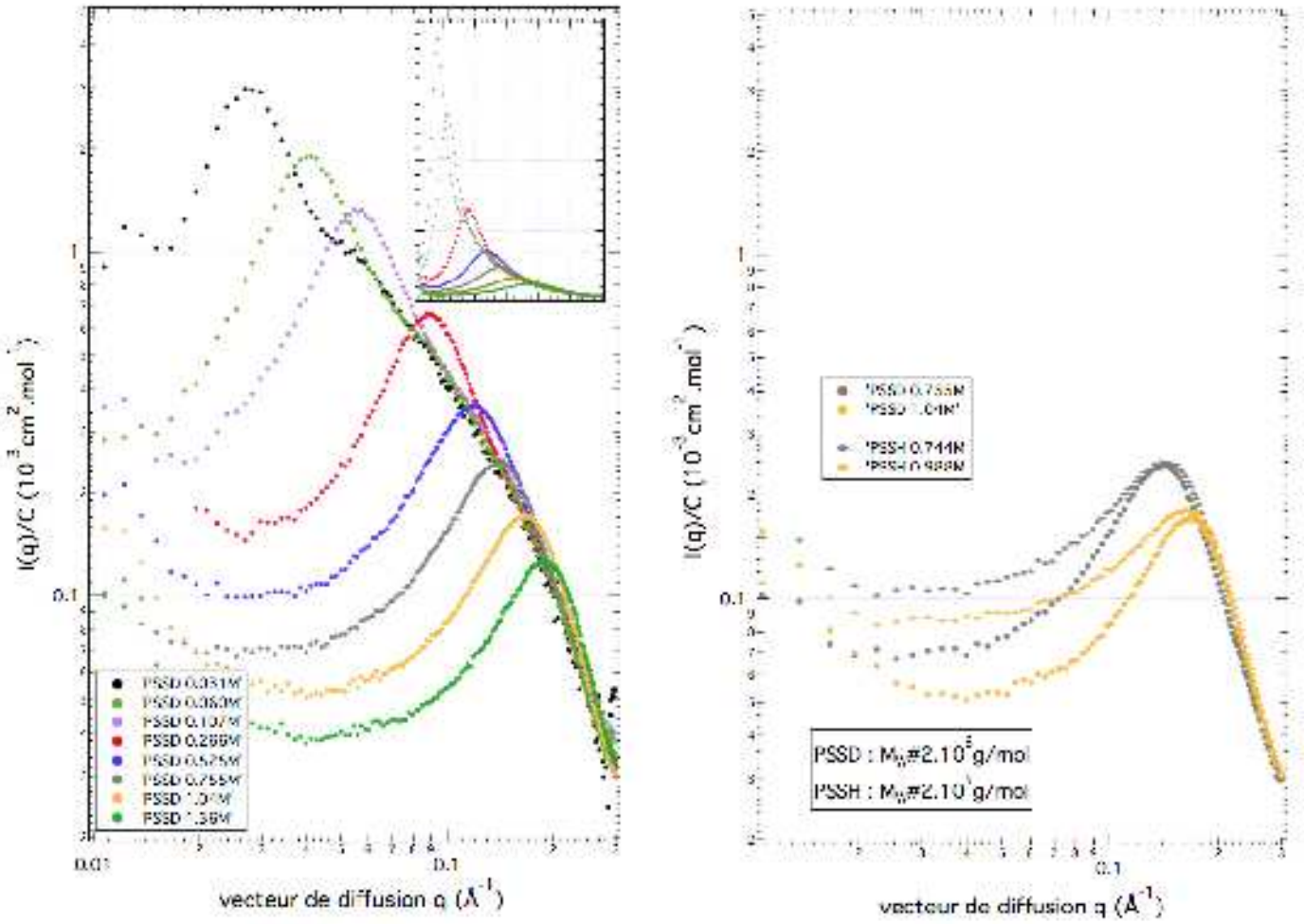
Figure IV-1 : Densités de longueur de diffusion cohérente des diffuseurs élémentaires des solutions aqueuses de PSH et PSSNa (T=25°C)

A.1 Solutions aqueuses de PSSH

Courbes de diffusion

Sur la Figure IV-2 est représentée l'intensité diffusée par des solutions aqueuses de PSSH normée à la concentration. Dans le reste de la thèse, sauf mention contraire, les intensités diffusées par les solutions seront présentées normées à la concentration en polyélectrolyte. Ces quantités sont en effet directement proportionnelles aux fonctions de

corrélation g(q,c) (Cf. Chapitre I). Lors de nos mesures sur les solutions de PSS, nous avons utilisé en premier lieu un échantillon de grande masse moléculaire disponible sous forme acide. Il s'agit d'un échantillon deutéré, initialement prévu pour des expériences de diffusion de neutrons, que l'on notera PSSD par la suite. Nous l'avons utilisé pour préparer des solutions de faible concentration. Mais à cause de sa grande masse moléculaire (M_w » 2 10^6 g/mol pour le PS parent), les solutions concentrées se sont avérées extrêmement visqueuses et très difficiles à manipuler. C'est pourquoi nous avons utilisé en second lieu un échantillon de plus faible masse moléculaire (M_w » 2 10^5 g/mol pour le PS parent), obtenu par sulfonation d'un polystyrène parent, sous formes acide PSSH et sel PSSNa.



(a) (b)

Figure IV-2 : Intensités diffusées par des solutions aqueuses de PSSD et PSSH par diffusion de rayons X aux petits angles (a) polyelectrolyte de grande masse moléculaire (PSSD) (b) comparaison pour deux concentrations des échantillons de grande masse (PSSD) et de masse moyenne (PSSH) selon une représentation log-log (encart (a) selon une échelle linéaire)

Le pic d'origine électrostatique qui découle du modèle isotrope apparaît clairement quelle que soit la concentration dans le régime semi-dilué. Il se déplace vers les grandes valeurs de q quand la concentration augmente. On remarque, notamment sur l'encart en échelle linéaire, que ce pic est d'autant plus large que la concentration augmente, et qu'il est symétrique. Sur la Figure IV-2 (a), on remarque que l'intensité diffusée aux petites valeurs de q décroît lorsque c augmente. Cela traduit l'augmentation progressive du nombre de contreions libres en solution c_{libres}, responsables en grande partie de la compressibilité osmotique de la solution, puisque $c_{libres}=f_{eff}*c$. Cependant, on observe sur la Figure IV-2 (b) que les courbes pour l'échantillon de plus faible masse moléculaire (c=0.744 mol/L et c=0.988 mol/L) sont légèrement dissymétriques, avec une remontée aux petits angles plus prononcée. Cela peut avoir diverses explications. En premier lieu, il peut s'agir de solutions qui n'ont pas atteint l'état fondamental, thermodynamiquement stable et correspondant à un état de dispersion parfait, à cause d'un temps de repos trop court entre la mise en solution du polymère et la mesure. Cependant, cette remontée apparaît avec la plus courte des deux chaînes de PSS utilisées, et le temps de repos est toujours de plusieurs jours. On s'attendrait à l'effet inverse, c'est-à-dire à ce que les solutions du polyélectrolyte de grande masse moléculaire requièrent un temps plus long pour atteindre l'équilibre. En second lieu, il est possible que lors de la dialyse suivant la synthèse de l'échantillon, des traces de sel soient encore présentes et que lors de sa lyophilisation, le sel résiduel se retrouve piégé dans le produit sec. Dans ce cas, la quantité de sel piégé doit être relativement faible, puisque les pics électrostatiques observés à une même concentration pour le PSSH et le PSSD se trouvent à des positions suffisamment proches pour que l'écart soit compréhensible seulement par la différence de concentration entre les deux solutions préparées. Vilgis et Borsali [3] ont montré l'évolution de la fonction de structure d'un polyélectrolyte complètement chargé à une concentration c donnée, en fonction de la concentration en sel ajouté en utilisant un calcul de champ moyen, soit la RPA [4-6]. Cependant, les unités et notations employées ne sont pas suffisamment claires et ne permettent pas de déterminer la concentration en sel parasite suite à la dialyse pouvant expliquer la dissymétrie du pic observée avec le PSSH. La RPA donne pour la fonction de structure du polyion $S(q)$ (Chapitre III-D) :

$$\frac{1}{S_{11}(q)} = \frac{1}{S^0(q)} + v + wc + \frac{4pl_B f_{eff}^2}{X/R_g^2 + k^2} \tag{4.1}$$

Avec $$S^0(q) \approx Nc\frac{2}{X^2}(X - 1 + e^{-X}) \text{ où } X = q^2R_g^2 \tag{4.2}$$

Nous avons choisi N=1000, $v = b^3$ *et* $w = b^6$, avec b la longueur de contour du monomère.

Pour vérifier que l'hypothèse d'une contamination des échantillons par du sel est plausible, nous avons utilisé ces relations en supposant une statistique gaussienne de la chaîne. Nous avons fixé la concentration C_{pol}=0.02M et le degré de polymérisation N=1000 et fait varier la concentration en sel sur plusieurs ordres de grandeur (Figure IV-3).

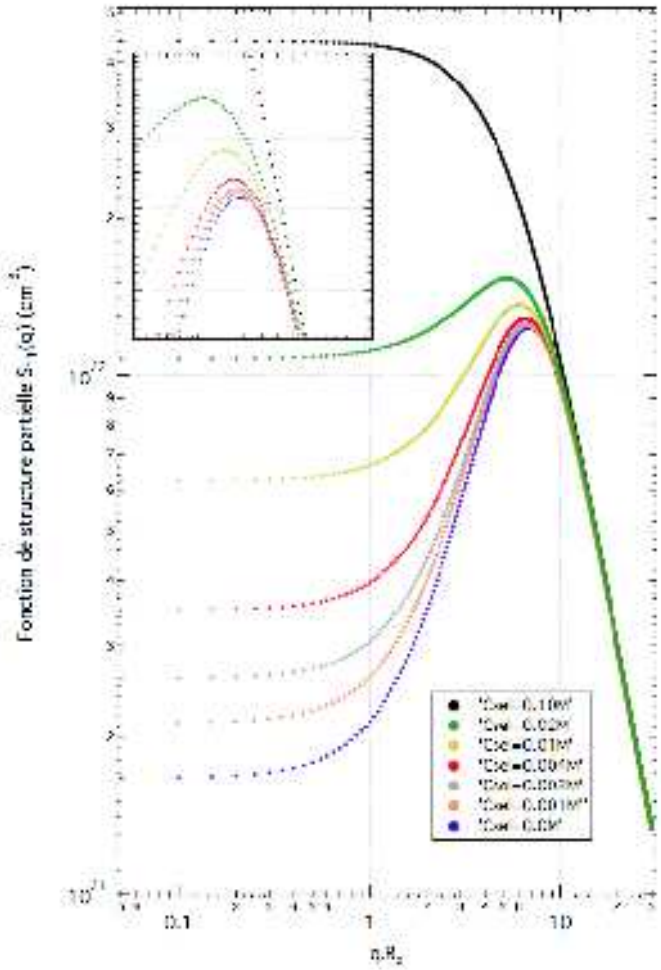


Figure IV-3 : Evolution théorique de $S_{11}(q)$ pour C=0.02M, N=1000, en fonction de la concentration en sel ajouté

Au-delà de C_{sel}=0.1M, les interactions électrostatiques sont totalement écrantées, et le pic disparaît. Au-delà de C_{sel}=4mM, le pic est déplacé de manière significative (cf. encart). La déformation du pic observée sur les échantillons de PSSH est donc probablement due à une concentration en sel résiduel de l'ordre de la milimole par litre. Cette concentration faible n'a pas d'incidence sur la suite des mesures.

*Position du pic q**

À partir de l'intensité diffusée par les solutions aqueuses de PSSD et PSSH, nous avons tracé la position du pic d'origine électrostatique en fonction de la concentration en polyion (Figure IV-4).

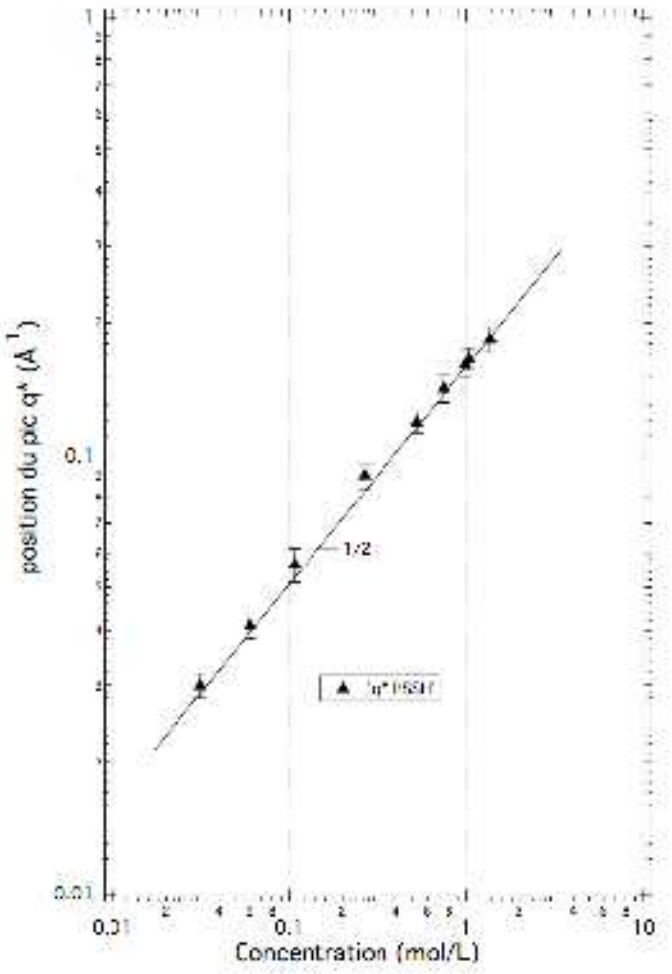
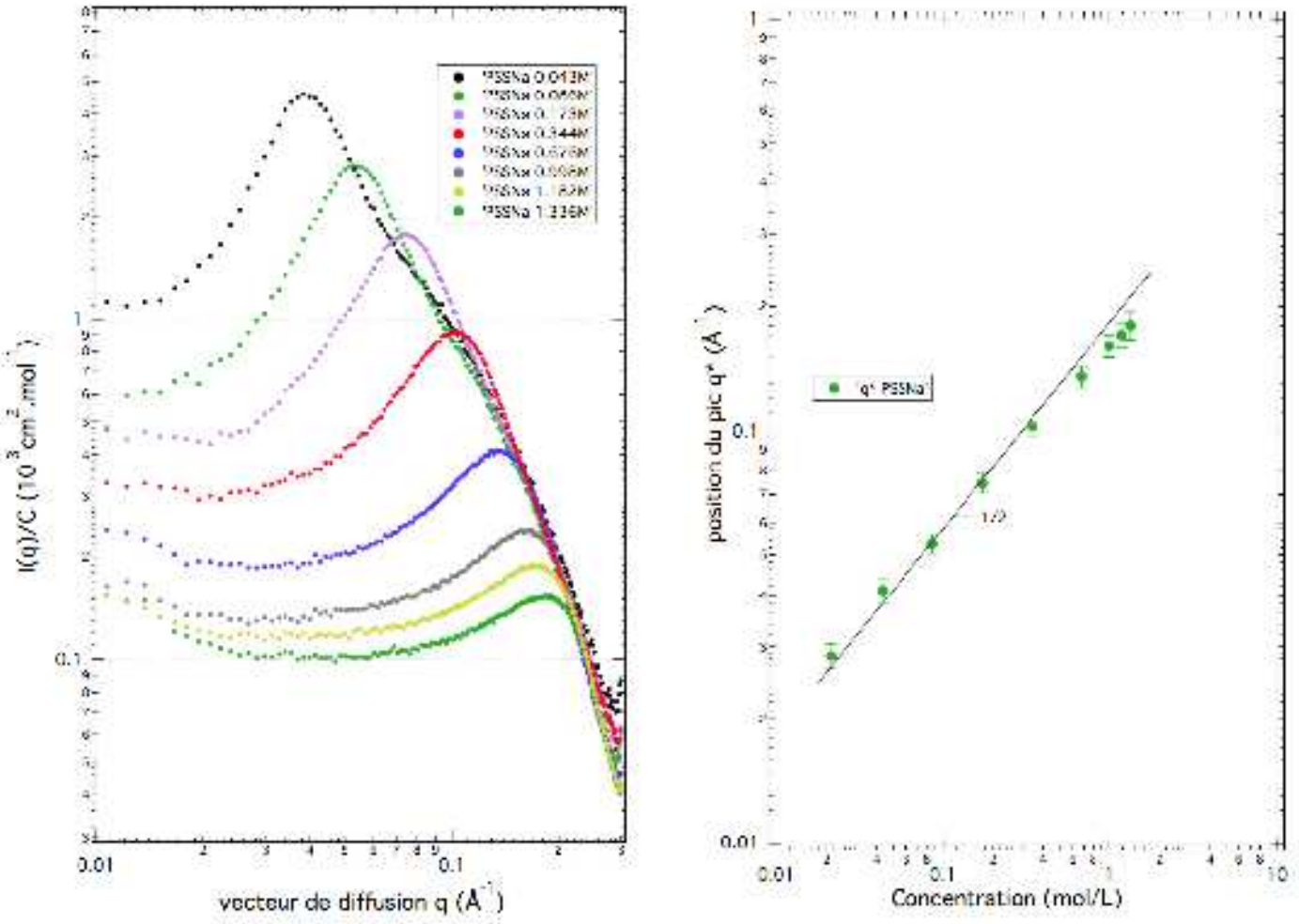


Figure IV-4 : variation de la position du pic q^* en fonction de la concentration en PSSH. Un fit en loi de puissance donne =0.47. La droite =1/2 est un guide pour les yeux

La variation de la position du pic q^* en fonction de la concentration donne un exposant très proche de 1/2, compatible avec le modèle isotrope des polyélectrolytes hydrophiles.
C'est un résultat semblable à ceux déjà obtenus par diffusion de neutrons sur des échantillons de polystyrène totalement sulfoné, dans des conditions de contraste où seul le polyion diffuse [3,4].

A.2 Les solutions aqueuses de PSSNa

Nous avons mené une étude semblable à partir d'échantillons de PSSNa dans le but de déterminer le rôle joué par le contreion dans le régime semi-dilué, et son influence sur la position du pic électrostatique. Les courbes obtenues dans le domaine semi-dilué et la variation de la position du maximum avec la concentration sont présentées Figure IV-5.



(a) (b)

Figure IV-5 : (a) Intensité diffusée par des solutions aqueuses de PSSNa par diffusion de rayons X aux petits angles dans le régime semi-dilué (b) variation de la position du pic q^* en fonction de la concentration en PSSNa. Un fit en loi de puissance donne =0.44. La droite =1/2 est un guide pour les yeux

L'allure générale des courbes de diffusion est similaire avec le contreion Na^+ et avec le contreion H^+. Le maximum q^* se déplace vers les grandes valeurs de q avec la concentration, ce qui signifie, dans le cadre de la description de ces solutions par le modèle isotrope, que la portée des interaction diminue. Corrélativement, le volume exclu d'origine électrostatique

associé à un brin de polyion est plus faible. Qualitativement, la variation de la position de q^* avec la concentration en polyion (Figure IV-5 (b)) est compatible avec un exposant $\alpha = 1/2$ pour les plus faibles concentrations. Mais pour c 0.3 mol/L, on observe une déviation par rapport au comportement attendu. Ce phénomène a déjà été signalé par Combet *et al* [4] lors de mesures par diffusion de neutrons de polystyrène totalement sulfoné avec le tétraméthylammonium comme contreion. Ils ont réalisé des mesures dans deux situations de contraste différentes, permettant d'obtenir un signal directement proportionnel à la fonction de structure partielle des polyions $S_{mm}(q)$ dans un cas, et à celle des contreions $S_{cc}(q)$ dans l'autre. La position du maximum de $S_{mm}(q)$ vérifie rigoureusement la loi q^* $C^{1/2}$. La position du maximum de $S_{cc}(q)$ s'écarte d'autant plus de cette loi que le pic se trouve aux grandes valeurs de q (i.e. pour les fortes concentrations). Cela s'explique par le fait que les fonctions de structure partielles $S_{mm}(q)$ et $S_{cc}(q)$ contiennent à la fois les corrélations intermoléculaires, mais aussi le facteur de forme des objets diffusants. Or le facteurs de forme de la gaine de contreions condensés le long du polyion et du polyion lui-même diffèrent. Celui de la gaine de contreions présente une décroissance plus importante pour les grandes valeurs de q. Cela entraîne un déplacement du pic de $S_{cc}(q)$ vers les petites valeurs de q d'autant plus prononcé que le pic se trouve à grands q, et donc que la concentration est élevée. Ceci explique l'exposant $\alpha = 0.44$ plus faible obtenu pour les solutions de PSSNa par diffusion des rayons X, car toutes les fonctions de structures partielles contribuent désormais à l'intensité diffusée.

A.3 PSSNa et PSSH : des charges effectives distinctes

Nous comparons maintenant la variation de la position de q* pour les PSSNa et PSSH (Figure IV-6). Pour les concentrations les plus faibles, quand le facteur de forme des contreions condensés n'influe pas sur la position du pic des solutions de PSSNa, les deux courbes ne sont pas confondues, mais elles sont parallèles. Le préfacteur de la relation (2.22) est donc différent pour les deux formes de PSS. Dans le cadre de cette approche en loi d'échelle, le seul paramètre pouvant le faire varier est la charge effective du polyion. En effet, la longueur de Bjerrum l_B et la taille du monomère b sont constantes.

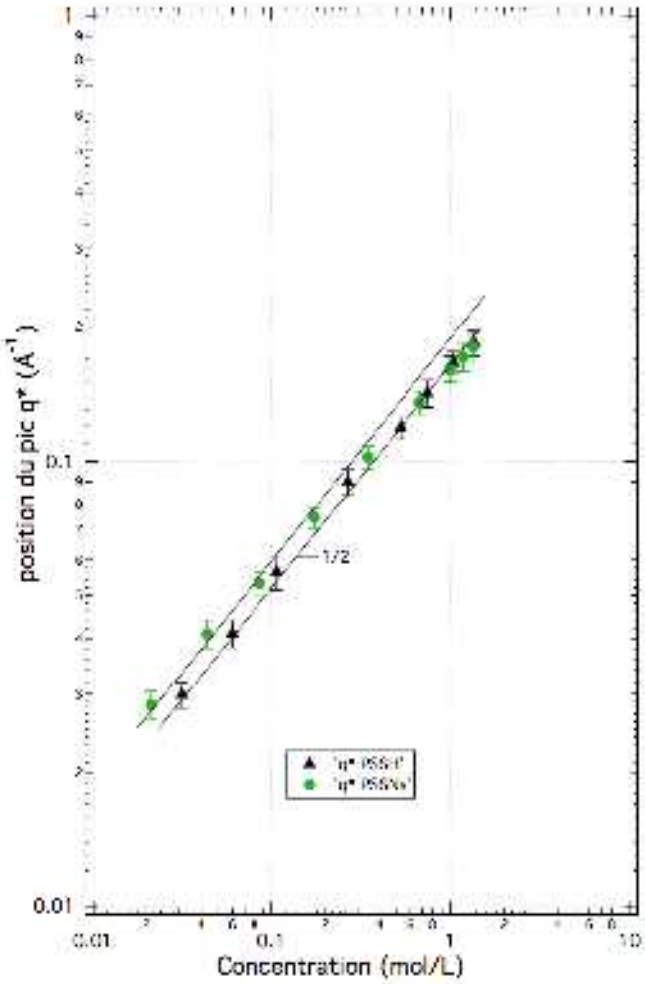


Figure IV-6 : variation de la position du pic q^* en fonction de la concentration en PSSNa et PSSH dans le régime semi-dilué par SAXS

La position du pic q* varie avec la charge effective suivant la relation $q^* \quad f_{eff}^{2/7}$. Le taux de condensation des contreions H^+ sur le polyion est donc plus élevé que celui des contreions Na^+. Ce résultat a déjà été obtenu par Smolyakov *et al* [5] en comparant les courbes mesurées par diffusion de rayons X à partir de solutions de PSSH et celles relatives aux solutions de PSSNa déterminées par diffusion de neutrons, dans des conditions de contraste où seul le polyion diffuse. La position du pic varie alors comme $c^{1/2}$ à la résolution expérimentale près, que ce soit pour le PSSH (rayons X) ou le PSSNa (neutrons), suivant deux droites parallèles (en échelle logarithmique), parfaitement comparables à celles que nous avons présentées dans la Figure IV-6. A partir de cette figure, on peut déterminer que la charge effective du PSSH est de l'ordre de f_{eff}^{PSSH} » 0.26.

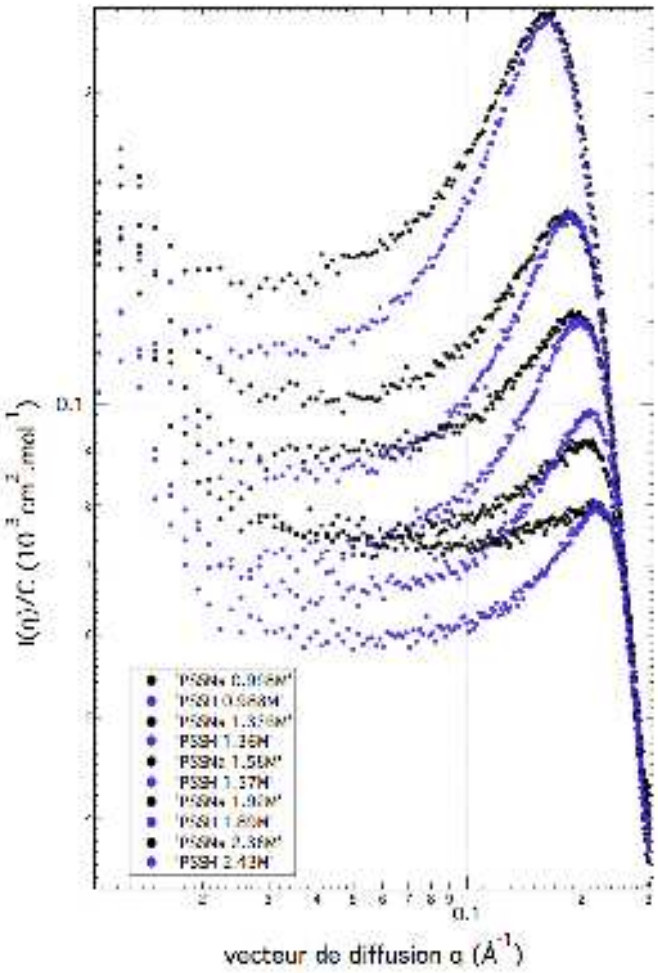
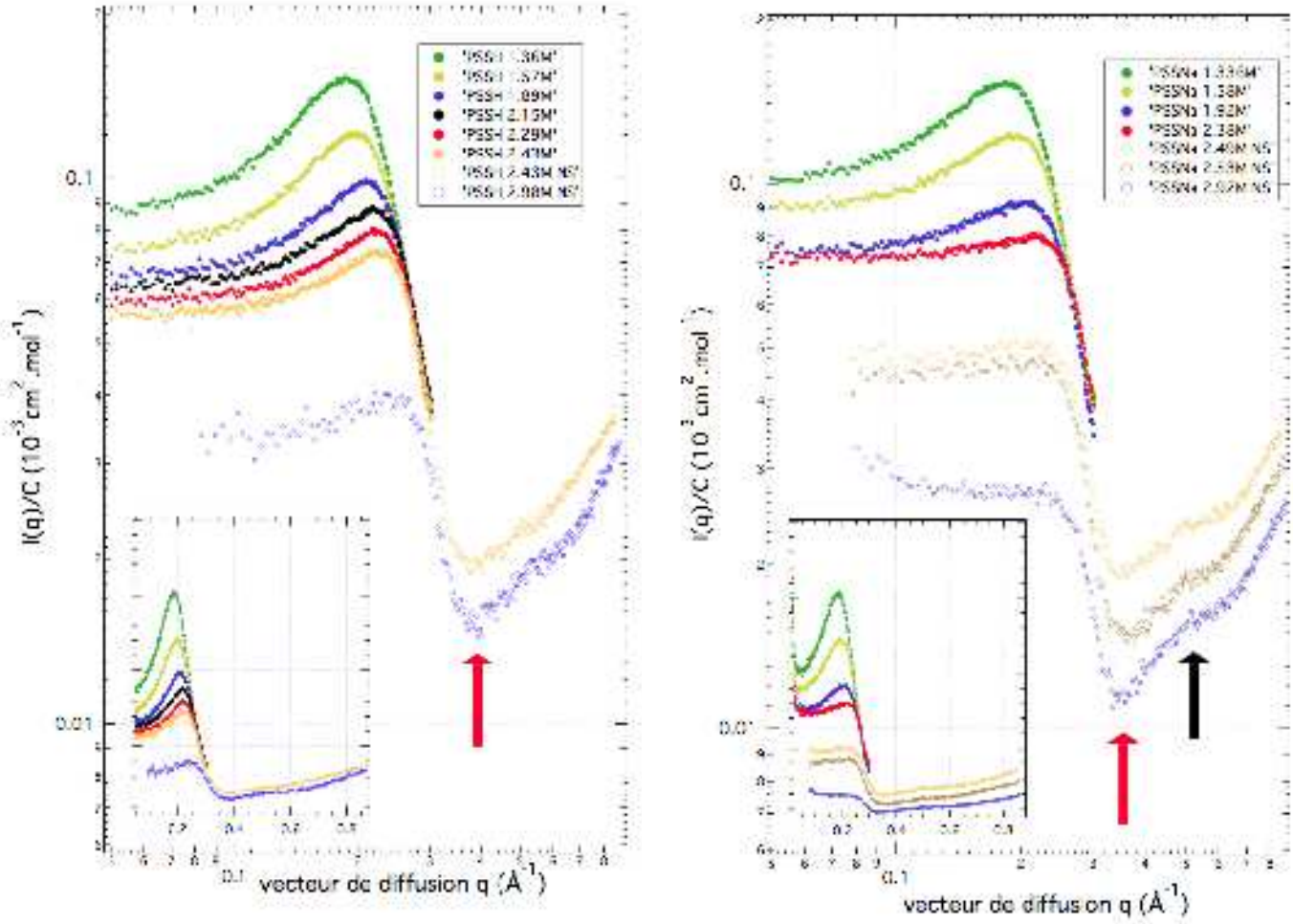


Figure IV-7 : Intensités diffusées par des solutions aqueuses de PSSH et de PSSNa dans les régimes semi-dilué et concentré (SAXS)

La comparaison des courbes de diffusion obtenues pour des solutions plus concentrées de PSSH et PSSNa (Figure IV-7) montre qu'à concentration égale, le pic est toujours plus intense et mieux défini avec le contreion H^+ qu'avec le contreion Na^+. C'est également un élément témoignant d'interactions électrostatiques moins écrantées dans le cas de solutions de PSSH, et donc d'un taux de condensation des contreions H^+ supérieur à celui des contreions Na^+. La superposition des courbes obtenues pour PSSH et PSSNa aux grands angles est fortuite, puisque les courbes ne sont pas normalisées au facteur de contraste.

b. Régime concentré

B.1 Intensité diffusée



(a) (b)

Figure IV-8 : Intensités diffusées dans le régime concentré : (a) à partir de solutions aqueuses de PSSH ; (b) à partir de solutions aqueuses de PSSNa. En encarts figurent les mêmes courbes en échelle linéaire (données obtenues par SAXS)

Nous avons poussé plus loin nos observations, en particulier en augmentant la résolution spatiale, pour explorer le régime concentré que seuls Kaji *et al*, et de façon plus fortuite Waigh *et al* [1,6] ont, à notre connaissance, abordé expérimentalement par diffusion de rayonnement. Les courbes de diffusion obtenues sur le PSSH et le PSSNa sont données dans la Figure IV-8. Lorsque l'on augmente la concentration, le pic est de moins en moins prononcé. La concentration en contreions libres augmente comme $f_{eff}*c$, ce qui augmente progressivement la force ionique de la solution, et diminue la portée des interactions électrostatiques. Les courbes ne se superposent pas aux grands q pour les solutions les plus

concentrées. À ces concentrations très élevées, la viscosité des solutions est extrême et le remplissage des cellules est malaisé. Il y a notamment une incertitude importante sur l'épaisseur réelle de l'échantillon contenu dans la cellule. La présence de bulles lors du remplissage conduit à une forte remontée aux petits angles (visible Figure IV-8 (b) sur l'échantillon à 2.92mol/L) et à une épaisseur effective différente de l'épaisseur de la cellule. La mise à l'échelle absolue est donc assez délicate pour les concentrations les plus élevées. Pour toutes ces solutions concentrées, l'intensité diffusée passe par un minimum (flèches rouges). On peut associer ce minimum au premier minimum du facteur de forme d'un cylindre plein constitué du polyion dans le cas du PSSH, et au facteur de forme de deux cylindres coaxiaux constitué du polyion et de la gaine des contreions condensés dans le cas du PSSNa (Figure IV-8).

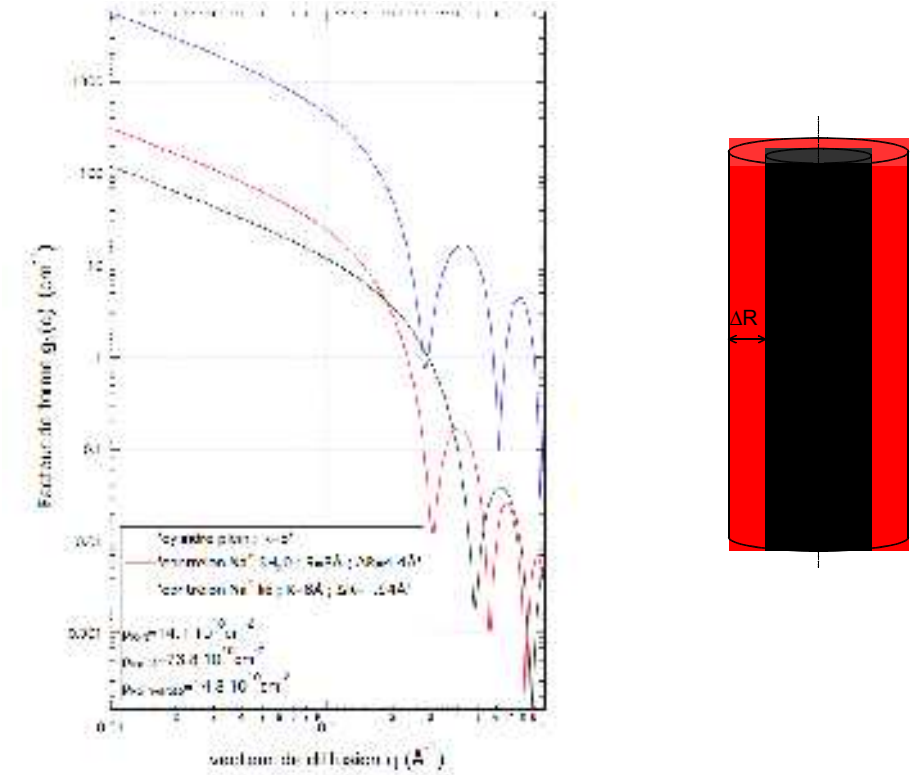


Figure IV-9 : facteur de forme d'un cylindre plein de rayon R=8Å (en noir) et de deux cylindres coaxiaux de rayon R=8Å et $\Delta R_{lié}$=1.94Å (en bleu) et $\Delta R_{hydraté}$=4.4Å (en rouge)

L'épaisseur $\Delta R_{lié}$ du cylindre des contreions en interaction forte avec le polyion est estimée à deux fois le rayon ionique de l'ion sodium dont la valeur (0.97Å) est donnée par Marcus [7]. L'épaisseur $\Delta R_{hydraté}$ du cylindre de contreions avec leur sphère d'hydratation est estimée à deux fois le rayon ionique de l'ion sodium additionné au diamètre d_{eau} d'une molécule d'eau (d_{eau}=3.23Å [8]). Le premier minimum du facteur de forme de deux cylindres

coaxiaux se trouve à plus petites valeurs de q que celui du cylindre plein. Cela correspond qualitativement à nos mesures puisqu'il y a un léger décalage de la position du minimum (flèches rouges), de 0.34Å à 0.38Å, entre le PSSNa et le PSSH. L'accord n'est pas quantitatif puisque nos mesures sont une combinaison de contributions intramoléculaires et intermoléculaires. Il faudrait avoir recours à des expériences de variation de contraste afin de clarifier la position de ce minimum à deux positions différentes. D'autre part, plutôt que de considérer une simple couche de contreions condensés, il vaudrait mieux prendre en compte leur distribution radiale, en résolvant par exemple l'équation de Poisson-Boltzmann dans le modèle de cellule cylindrique et recalculer alors l'intensité théorique associée.

L'influence du facteur de forme sur l'intensité diffusée permet également d'interpréter le maximum local vers 0.5Å^{-1} observé seulement pour PSSNa (flèche noire) comme le premier maximum du facteur de forme de deux cylindres coaxiaux. Il s'agit donc d'une signature des contreions condensés. On n'observe pas ce maximum local avec les solutions de PSSH puisque le premier maximum du facteur de forme du cylindre plein est repoussé à plus grands q. Il est soit inaccessible à la résolution spatiale de la mesure, soit totalement masqué par les fluctuations de densité.

B.2 Position du pic

On remarque que le pic polyélectrolyte est toujours visible pour les solutions de PSSH alors qu'il disparaît complètement au-delà de 2.5mol/L pour les solutions de PSSNa. Ceci peut s'expliquer par la force ionique plus élevée dans les solutions de PSSNa dû à une condensation des contreions plus faible. La variation de la position du pic q^* en fonction de la concentration en polyion est donnée Figure IV-10. Un ajustement en loi de puissance dans le régime concentré conduit à un exposant $\alpha = 0.27$ pour les solutions de PSSNa et $\alpha = 0.28$ pour les solutions de PSSH. Ces exposants sont très proches de l'exposant $\alpha = 0.25$ attendu pour les solutions concentrées de polyélectrolyte, lorsque la statistique des chaînes est supposée gaussienne jusque dans le blob de corrélation de taille . Dans ce régime, les fluctuations de concentration sont faibles, et les interactions électrostatiques sont écrantées au-delà du blob de corrélation de taille . Les droites tracées en trait plein correspondent aux exposants prévus théoriquement et sont un simple guide pour les yeux. Contrairement au régime semi-dilué, pour lequel la différence de charge effective et l'influence du facteur de forme des contreions condensés induisent une différence de comportement entre PSSH et PSSNa, la variation de la position du pic q^* dans le régime concentré est la même aux erreurs

expérimentales près, pour les deux contreions considérés.

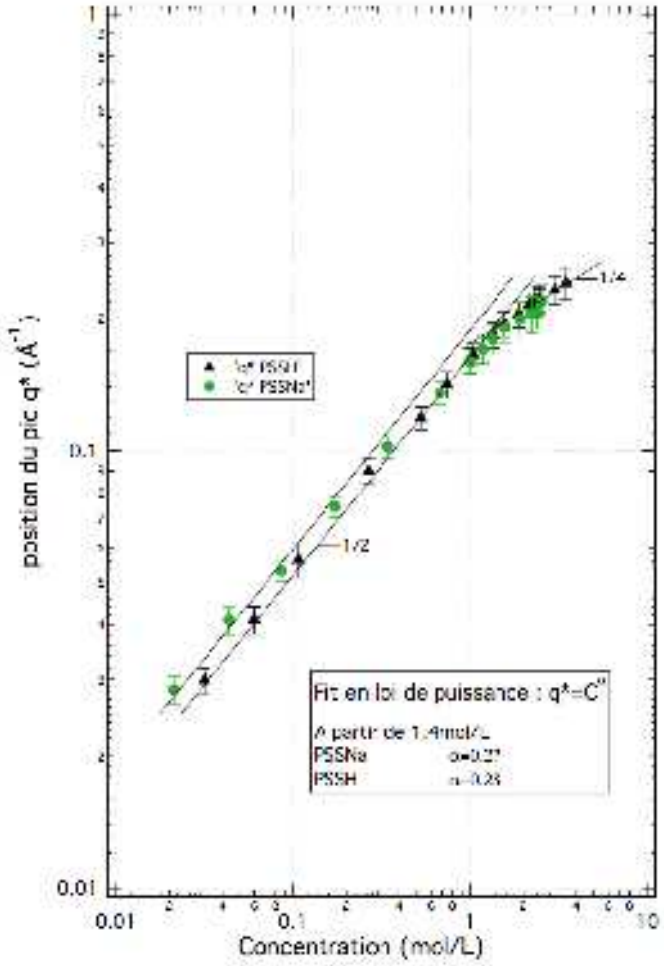


Figure IV-10 : Variation de la position du pic q* en fonction de la concentration pour des solutions de PSSH et PSSNa par diffusion des rayons X aux petits angles

c. Régime ionomère

Nous avons également étudié les concentrations supérieures à 3mol/L (Figure IV-11). Une seule courbe est présentée pour PSSH car l'échantillon a séché dans le pilulier après le prélèvement de la solution à 2.98mol/L. La solution de PSSNa la plus concentrée a été préparée par séchage de la solution à 5.03mol/L. La concentration de ces deux échantillons est basée sur de mesures de thermogravimétrie qui ont permis de mesurer la teneur en eau résiduelle (15% en masse). Cela correspond à une concentration de l'ordre de 6.5mol/L en PSSNa et 7.0mol/L en PSSH.

Les courbes de diffusion montrent de profonds changements : tandis que le pic polyélectrolyte

disparaît rapidement, un autre pic très intense apparaît autour de 0.37 $Å^{-1}$.

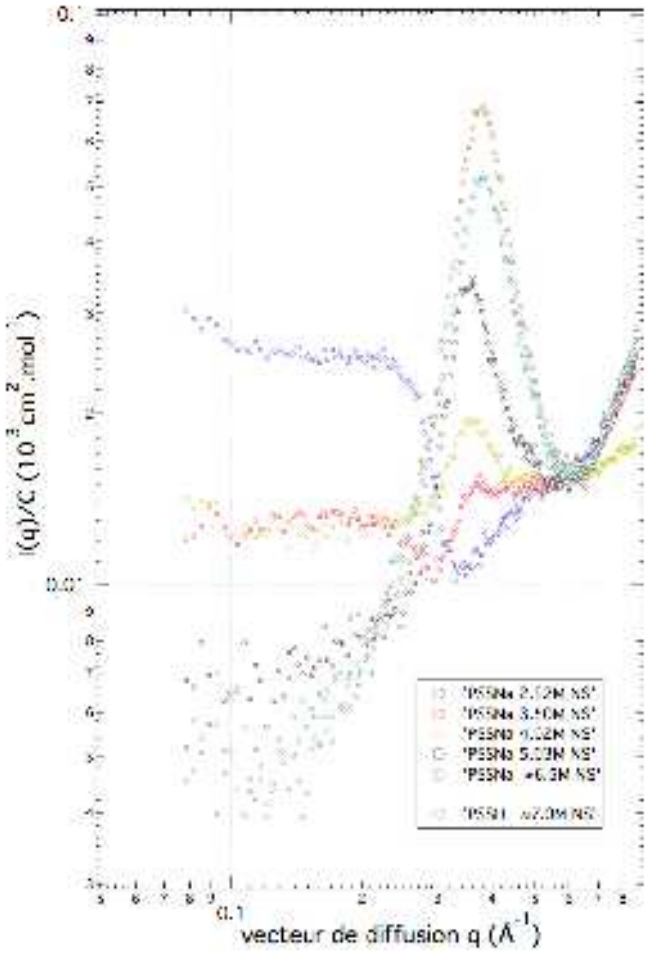
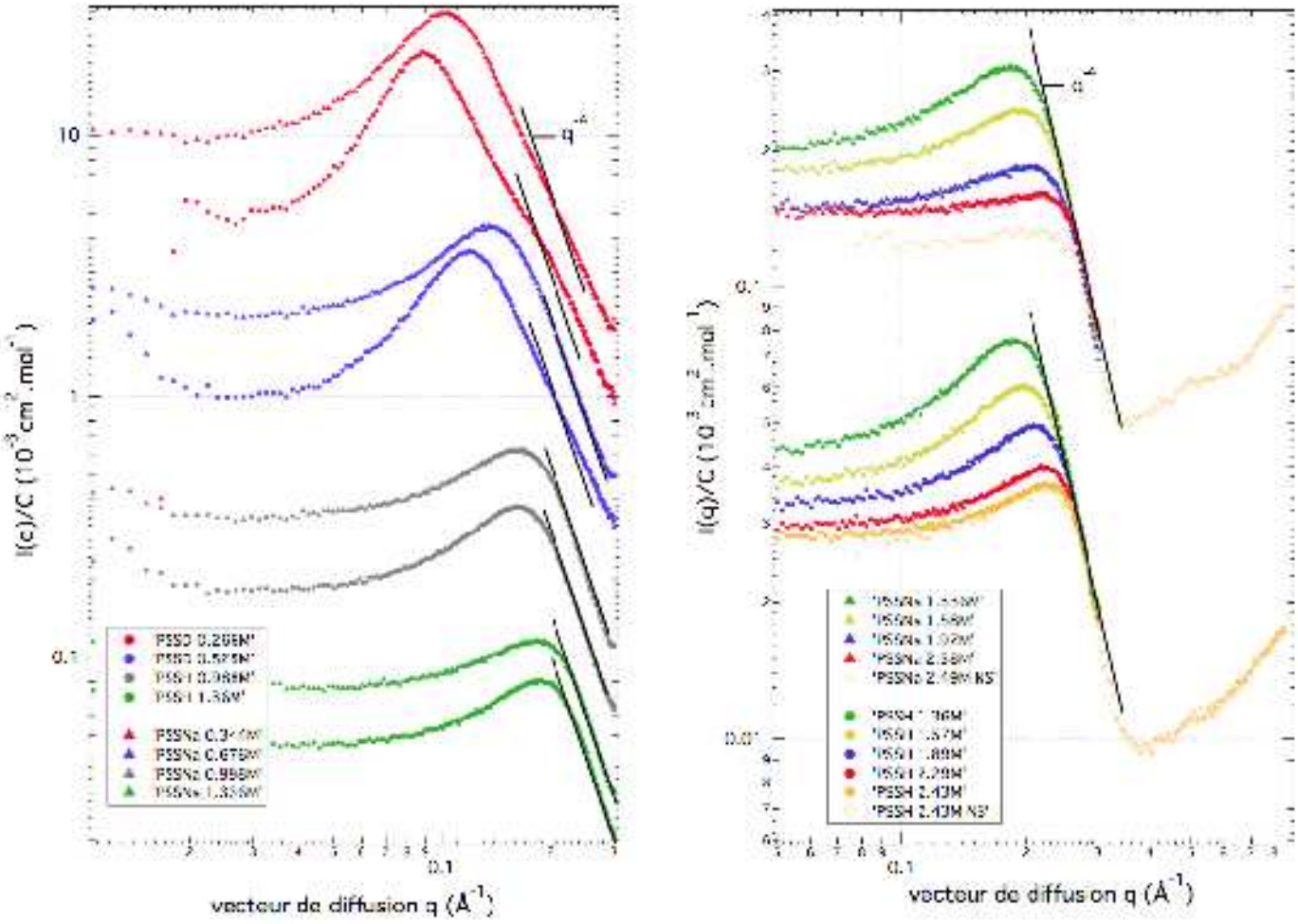


Figure IV-11 : Intensité diffusée par des échantillons de PSSNa et de PSSH au-delà du régime concentré, apparition du pic dit pic ionomère

La superposition des courbes aux grandes valeurs de *q* est artificielle, mais on constate que malgré la normalisation à la concentration, le pic est de plus en plus intense lorsque la concentration augmente. Ceci exclut un effet intramoléculaire comme une simple oscillation du facteur de forme, que l'on a observée sur les solutions de PSSNa dans le régime concentré. D'autre part, la position de ce pic est quasi indépendante de la concentration. Il est lié plus vraisemblablement à la présence de clusters qui interagissent comme une solution de sphères dures [9-11] par une interaction de type volume exclu. Pour ces concentrations extrêmes, l'eau libre disparaît : seule l'eau d'hydratation responsable du gonflement des chaînes est conservée. La constante diélectrique chute alors fortement, et les contreions ne sont plus dissociés des groupements $–SO_3^-$. Il se produit alors une interaction attractive entre dipôles et

la formation d'agrégats. Par analogie avec les solutions de sphères dures [12], la taille des clusters est donnée par la position du pic. On l'appelle « pic ionomère ». A ces concentrations les échantillons ne peuvent plus vraiment être considérés comme des solutions. Il y a une séparation en microphases entre agrégats dans une matrice polymère et des poches d'eau résiduelle.

Dans le régime concentré, on constate d'autre part que les courbes obtenues décroissent après le pic polyélectrolyte suivant une loi de puissance en q^{-4} (Figure IV-12), caractéristique de la présence d'interfaces franches.



(a) (b)

Figure IV-12 : Intensité diffusée par des solutions de PSSNa et de PSSH comparée à une décroissance en q^{-4} (a) dans le régime semi-dilué (b) dans le régime concentré

On peut faire l'hypothèse que cette décroissance en q^{-4}, observée à partir de 1mol/L, est annonciatrice de la séparation en microphases. En effet, on peut penser que l'augmentation de la concentration en polyion diminue la constante diélectrique et augmente la condensation

des contreions, tout en réduisant le volume accessible aux contreions libres. Le coût entropique pour la condensation d'un contreion est alors plus faible, la dissociation des contreions est de moins en mois favorable, et la qualité du solvant décroît avec la concentration. Cela se traduit alors par une séparation en microphases, telle que prévue par Borue et Erhukhimovic *et al* [13] (cf. Chapitre III-D). Néanmoins, contrairement à ces prévisions théoriques et à la séparation en microphases observée par Braun *et al* [14] où le phénomène est d'origine enthalpique, la séparation en microphases serait ici régie par l'entropie des contreions.

Néanmoins, d'autres hypothèses peuvent également être évoquées. La présence d'une décroissance en q^{-4} pourrait également être tout à fait fortuite et imputable à l'influence du facteur de forme des chaînes et contreions condensés. Il existe deux méthodes permettant de clore la question. On pourrait par exemple réaliser des expériences de variation de contraste par diffusion de neutrons afin de séparer les corrélations intermoléculaires et intramoléculaires et vérifier comment décroît le signal intermoléculaire. Une autre manière de procéder est de réaliser des mesures de diffusion de rayons X à différentes températures. En augmentant la température, on améliore la qualité du solvant. Si la décroissance en q^{-4} est un marqueur précurseur d'une séparation en microphases, le fait d'augmenter la température doit provoquer une diminution de l'exposant de la décroissance observée, dans la limite où l'augmentation de la température ne modifie pas suffisamment la longueur de Bjerrum pour induire un changement conséquent de la condensation des contreions (l_B=7.14Å à 25°C, l_B=6.03Å à 80°C). Si cette décroissance est seulement provoquée par l'influence du facteur de forme, une variation de température ne modifierait pas ce comportement.

Conclusion

La diffusion de rayons X aux petits angles nous a permis d'étudier les solutions de PSSH et de PSSNa sur une très large gamme de concentration. Dans le régime semi-dilué, nous avons mis en évidence une différence de charge effective du polyion suivant le contreion utilisé. En présence du contreion Na^+, l'exposant associé à la variation de la position du pic polyélectrolyte en fonction de la concentration vérifie l'exposant annoncé par le modèle isotrope seulement pour les plus faibles concentrations. Par la suite, l'influence du facteur de forme des contreions condensés sur l'intensité totale diffusée, induit un déplacement de q^* vers les plus petites valeurs de q. Pour les solutions de PSSH, le modèle isotrope est vérifié sur toute l'étendue du régime semi-dilué. Les chaînes sont étendues sur une distance inférieure à $=2 \quad /q^*$ et se comportent comme une marche aléatoire de blob de corrélation de taille aux échelles supérieures. Pour $c=c^{**}\approx 1.3 mol/L$, une transition vers le régime concentré est observée.

Dans le régime concentré, nous avons montré que la différence de condensation suivant le contreion présent en solution conduit à une force ionique différente qui écrante plus rapidement les interactions électrostatiques dans les solutions de PSSNa. Ainsi, le pic polyélectrolyte disparaît au-delà de 2.5mol/L alors qu'il est toujours visible pour les solutions de PSSH. La position de ce pic varie dans les deux cas conformément aux modèles théoriques tirés de la RPA ($q^* \quad c^{\alpha}$ avec α proche de 0.25). La statistique des chaînes est alors gaussienne et les interactions électrostatiques sont écrantées au-delà de . On remarque qu'à la résolution expérimentale près, les valeurs de q^* sont identiques. Pour les solutions de PSSNa, on observe une oscillation aux grandes valeurs de q, pour $q\approx 0.55 Å^{-1}$ qui correspond au maximum du facteur de forme de deux cylindres coaxiaux dont la couronne extérieure est formé des contreions condensés. Au-delà de $c=c^{***}=3.4 mol/L$, une nouvelle transition est observée. Dans cette gamme de concentrations ($3.4 mol/L \leq c \leq 4 mol/L$), les échantillons ne peuvent plus être considérés comme de véritables solutions. On atteint alors le régime ionomère.

Dans le régime ionomère, le pic polyélectrolyte a totalement disparu. Un pic de nature différente apparaît à une position fixe $q\approx 0.37 Å^{-1}$, et augmente en intensité lorsque la concentration augmente. C'est un maximum d'origine intermoléculaire relié au volume exclu entre agrégats formés par attraction entre dipôles. Ces dipôles se forment à cause de la forte diminution de la constante diélectrique, ce qui ne permet plus la dissociation des contreions.

Ces agrégats appelés ionomères interagissent alors entre eux comme des sphères dures. Il en résulte un pic dont la position dépend seulement de la taille des agrégats, et non pas de la concentration (Figure IV-13).

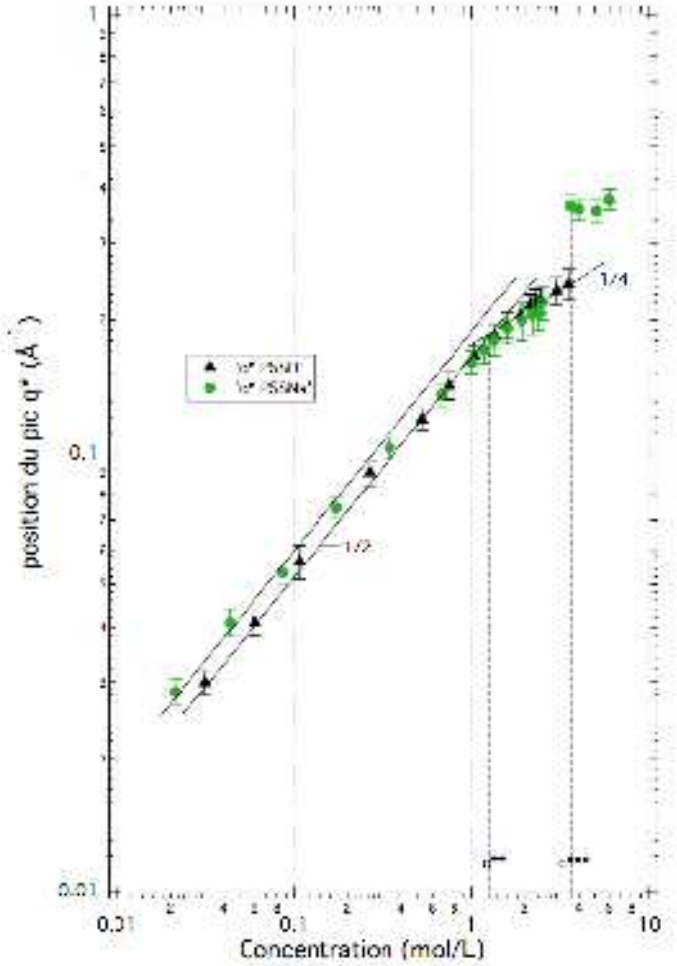


Figure IV-13 : Variation de la position du pic q* en fonction de la concentration pour des solutions de PSSH et PSSNa par diffusion des rayons X aux petits angles sur l'ensemble de la gamme de concentration étudiée

L'étude des solutions aqueuses de polystyrène totalement sulfoné n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'un ordre d'orientation. Nous avons donc poursuivi notre étude en utilisant un polyélectrolyte dont la longueur de persistance est plus élevée, le PolyDADMAC.

Références Chapitre IV

[1] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya ; J. Chem. Phys., **114**, (2001), 8671
[2] T.A. Vilgis, R. Borsali ; Phys. Rev. A, **43**, (1991), 6857
[3] M. Nierlich, C.E. Williams, F. Boué, J.P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinado, P.-G. de Gennes ; J. Phys. **40**, (1979), 701
[4] J. Combet, F. Isel, M. Rawiso, F. Boué ; Macromolecules, **38**, (2005), 7456
[5] G. Smolyakov, M. Rawiso ; *communications personnelles*
[6] T.A. Waigh, R. Ober, C.E. Williams, J.-C. Galin ; Macromolecules, **34**, (2001), 1973
[7] Y. Marcus ; Chem. Rev. **88**, (1988), 1475
[8] Y. Marcus, Wiley Series in Solution Chemistry, **4**, *The Properties of Solvents*, (1999), John Wiley & Sons Ltd
[9] W. Essafi, G. Gebel, R. Mercier ; Macromolecules, **37**, (2004), 1431
[10] L.M. Hall, M.J. Stevens, A.L. Frischknecht ; Phys. Rev. Lett., **106**, (2011), 127801
[11] L.M. Hall, M.E. Seitz, K.I. Winey, K.L. Opper, K.B. Wagener, M.J. Stevens, A.L. Frischknecht ; JACS **134**, (2011), 574
[12] C.G. de Kruif, W.J. Briels, R.P. May, A. Vrij ; Langmuir **4**, (1988), 668
[13] V.Y. Borue, I.Y. Erukhimovic ; Macromolecules, **21**, (1988), 3240
[14] O. Braun ; thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (2001) ; O. Braun, F. Boué, F. Candau ; Eur. Phys. J. E, **7**, (2002), 141

Chapitre V : Solutions semi-diluées et concentrées de PDADMAC

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la structure des solutions aqueuses semi-diluées et concentrées, en absence de sel ajouté, d'un polyélectrolyte hydrophile semi-flexible, le poly(chlorure de diallyldimethylammonium), ou PDADMAC. Ce polyélectrolyte de synthèse a été largement utilisé pour l'étude de la complexation entre polyélectrolytes et protéines, ou pour l'étude des complexes et des multicouches de polycations/polyanions [1-5], mais très peu de travaux expérimentaux sont disponibles sur les solutions binaires. Il existe tout de même deux études des solutions de PDADMAC par diffusion de neutrons [6,7]. Sa rigidité intrinsèque, ou longueur de persistance non électrostatique, est de l'ordre de 30 Å (cf. Chapitre II), et l'étude de ses solutions concentrées doit nous permettre de réaliser une comparaison significative avec les résultats du chapitre précédent. Nous avons réalisé des expériences par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles dans une gamme de concentration plus étendue que les études précédentes, dans l'espoir d'observer l'apparition d'un ordre d'orientation pour les fortes concentrations. Ce faisant, nous avons observé deux séries d'exposants caractéristiques différents par SANS et par SAXS. Cela s'explique par les situations différentes de contraste du système selon le rayonnement employé. Les solutions les plus concentrées, étudiées par SAXS, montrent la succession de deux exposants, compatibles avec le modèle de la transition isotrope-nématique introduit en fin de chapitre III. Afin de mettre en lumière le comportement de types cylindres durs, nous avons réalisé des expériences en présence de sel à différentes concentrations, afin de modifier l'équilibre entre les interactions électrostatiques et le volume exclu entre deux cylindres.

A. Le PDADMAC par diffusion de neutrons

A.1 Solutions semi-diluées et concentrées

Les expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées sur l'échantillon de PDADMAC noté L123 de faible masse moléculaire M_W » 74 000 g/mol. On rappelle que dans le solvant D_20, on peut négliger le signal dû aux contreions chlorure (cf. Tableau I-2). L'intensité diffusée est donc très majoritairement dûe au polyion, le reste étant le terme croisé polyion-contreion.

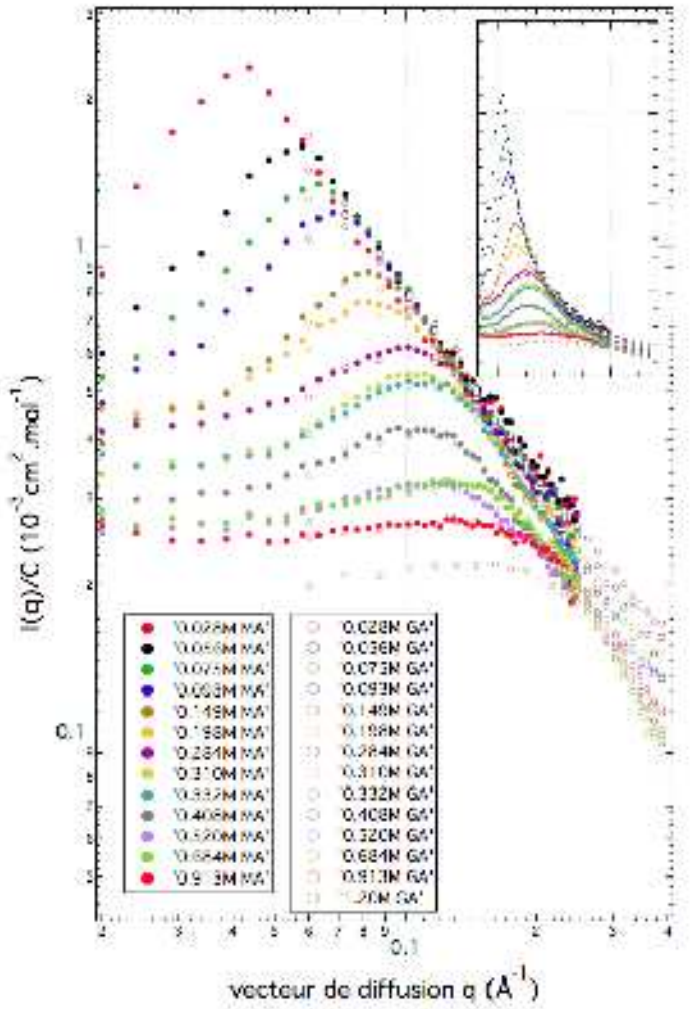


Figure V-1 : Intensité diffusée par des solutions aqueuses de PDADMAC L123 en absence de sel ajouté, dans les régimes semi-dilué et concentré par SANS, diffractomètre PAXE, LLB (graphique en représentation logarithmique, encart en représentation linéaire)

L'intensité diffusée par des solutions semi-diluées et concentrées de PDADMAC en absence de sel ajouté présente un pic d'origine électrostatique qui s'élargit et s'aplatit, et dont la position se déplace vers les grandes valeurs de *q* lorsque la concentration augmente (Figure V-1). On constate que la superposition des courbes aux grandes valeurs de *q* n'est pas bonne, et ce malgré des tentatives répétées pour améliorer la soustraction du signal incohérent et pour prendre en compte une éventuelle erreur dans la transmission des échantillons. Cette erreur de soustraction ne joue cependant pas sur la position du pic qui nous intéresse. Comme pour les solutions de polystyrène totalement sulfoné, l'aplatissement progressif du pic est lié à l'augmentation de la force ionique avec la concentration en polyion. On constate toutefois que ce phénomène apparaît pour des concentrations plus faibles (de l'ordre de 1 mol/L) avec le PDADMAC qu'avec le PSSNa (de l'ordre de 2.4 mol/L). Ceci s'explique simplement par la

différence de charge effective entre ces deux polyélectrolytes en solutions aqueuses. La charge effective du PSSNa est de 0.36, comme tous les polymères vinyliques (hors PSSH), alors que celle du PDADMAC mesurée par électrophorèse capillaire [8] est de 0.66. À une même concentration en polyion, la concentration en contreions libres $f_{eff}*c$ et donc la force ionique est plus élevée pour une solution de PDADMAC que pour une solution de PSSNa. Corrélativement, l'écrantage des interactions électrostatiques est supérieur dans celles-là, et le pic d'origine électrostatique est moins prononcé à concentration égale. Nous allons maintenant nous intéresser à la variation de la position du pic observé, en fonction de la concentration (Figure V-2).

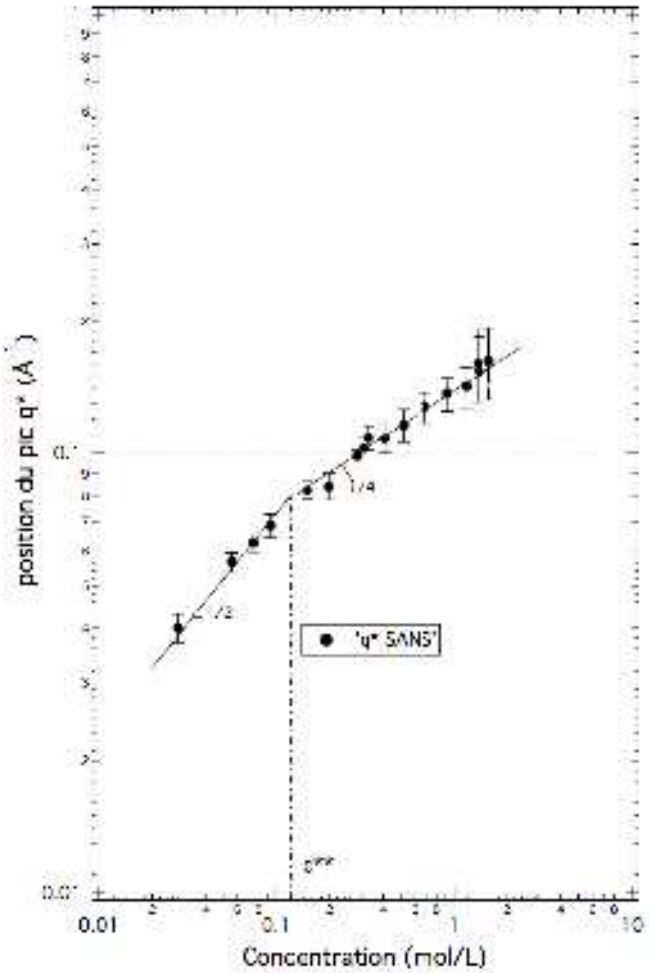


Figure V-2 : variation de la position du pic q^* en fonction de la concentration en PDADMAC dans les régimes semi-dilué et concentré par SANS. Les droites tracées sont des guides pour les yeux. Un fit en loi de puissance donne des exposants 0.44 puis 0.28

On observe deux régimes distincts, analogues aux observations précédentes sur les solutions aqueuses de polystyrène totalement sulfoné. Tout d'abord, le régime semi-dilué pour lequel la

position du pic q^* varie selon un exposant 0.44 compatible avec le modèle isotrope, jusqu'à $c^{**}\approx 0.12$ mol/L. Au-delà de c^{**}, on trouve un exposant 0.28, conforme aux prévisions du régime concentré. Ces résultats permettent de concilier les études précédentes réalisées par diffusion de neutrons. En effet, J. Merta *et al* [6], obtiennent une loi de puissance $q^* \quad c^{1/2}$ pour une gamme de concentration ne dépassant pas 0.1 mol/L, inférieure au c^{**} que nous avons déterminé, alors que R. von Klitzing *et al* [7] donnent une loi de puissance $q^* \quad c^{0.3}$, en attribuant cet exposant plus faible à un effet hydrophobe. Ils admettent toutefois que les solutions les moins concentrées supportent un exposant plus élevé, mais n'y prêtent pas plus attention puisque ces concentrations sont sujettes à des erreurs trop importantes pour faire l'objet d'une discussion. Il semblerait bien qu'ils aient manqué là la transition entre le régime semi-dilué et le régime concentré. La structure chimique du PDADMAC (Figure V-3) peut laisser penser l'existence d'un effet hydrophobe puisque deux méthyles pointent vers l'extérieur de la molécule, depuis l'atome d'azote qui porte la charge de cet ammonium quaternaire. Cependant cette vision est erronée, puisque la représentation de Lewis des structures n'est pas conforme à la réalité. En effet, l'atome d'azote est bien plus électronégatif que l'atome de carbone, et la liaison entre les deux groupements méthyles et l'atome d'azote est polarisé de telle sorte que la charge positive n'est pas portée par l'azote mais elle est partagée entre les deux méthyles.

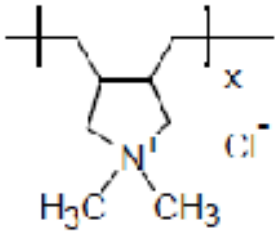


Figure V-3 : Formule semi-développée du PDADMAC

Ceci met en doute l'existence d'un comportement hydrophobe dans les solutions de PDADMAC. Pour vérifier cela par diffusion de rayonnement, nous avons réalisé des mesures à différentes températures pour trois concentrations de PDADMAC (Figure V-4), ce qui permet de changer la qualité du solvant. Dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophile, des expériences de diffusion de neutrons sur des solutions de macromolécules linéaires ou d'étoiles de PSSNa ont montré que les fonctions de structure sont indépendantes de la température lorsque le polyion est totalement sulfoné [9-11]. Au contraire, pour des échantillons partiellement sulfonés, on observe une diminution significative de l'intensité

diffusée et un déplacement du pic d'origine électrostatique vers les grandes valeurs de q avec l'augmentation de la température [11].

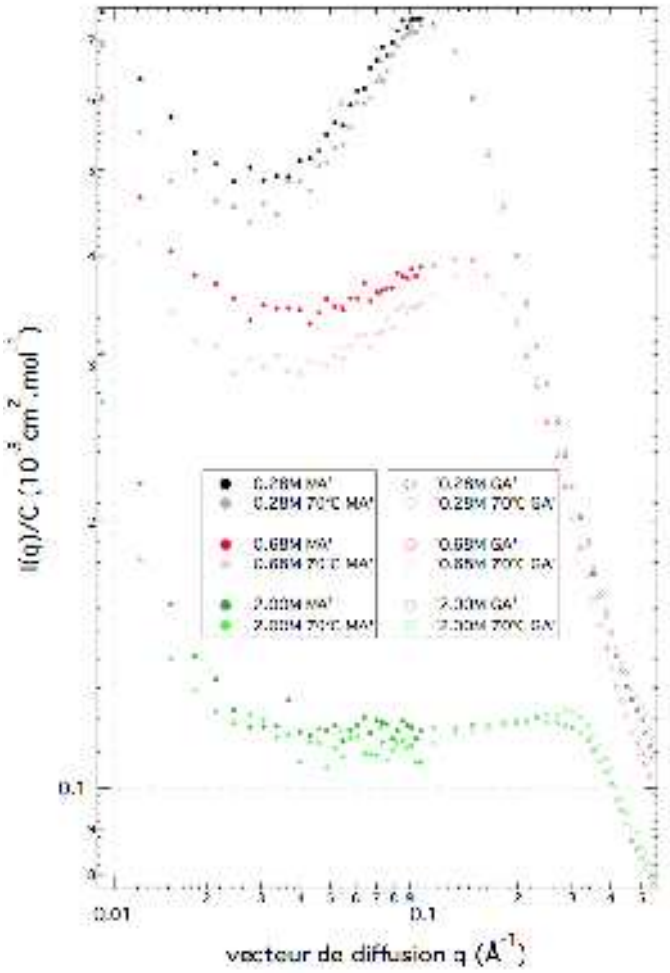


Figure V-4 : Intensité diffusée par trois solutions aqueuses de PDADMAC à température ambiante et à T=70°C par diffusion de neutrons aux petits angles, diffractomètre PACE, LLB

Les courbes ne sont pas normées à la longueur de contraste, qui dépend de la température. C'est pourquoi les mesures à T=70°C se situent en-dessous des mesures à température ambiante. On peut donc raisonnablement conclure qu'un changement de température n'a d'influence ni sur la magnitude de l'intensité diffusée, ni sur la position du pic dans les régimes semi-dilué et concentré (concentrations 0.28 et 0.68 mol/L). Ainsi, aucun effet hydrophobe ne peut être décelé. On remarque que pour T=70°C, le maximum de la solution à 2 mol/L semble se déplacer vers les grandes valeurs de q. Il s'agit ici d'un effet différent puisque ce régime de concentration n'a pas encore été décrit. Enfin, on constate que la valeur de c^{**} du PDADMAC est très inférieure à celle du PSS (de l'ordre de 0.12 mol/L pour le

polycation, et de 1.3mol/L pour le polyanion). Ceci s'explique simplement par la différence de longueur de persistance entre ces deux polyions. En effet, la relation (2.32) prévoit une dépendance de c^{**} en $l_p^{-10/3}$. Ainsi, le régime concentré des polyions plus rigides apparaît à des concentrations bien plus faibles.

A.2 Au-delà du régime concentré

Nous avons poursuivi nos mesures à des concentrations plus élevées pour tenter de mettre en évidence un ordre d'orientation dans les solutions de PDADMAC (Figure V-5).

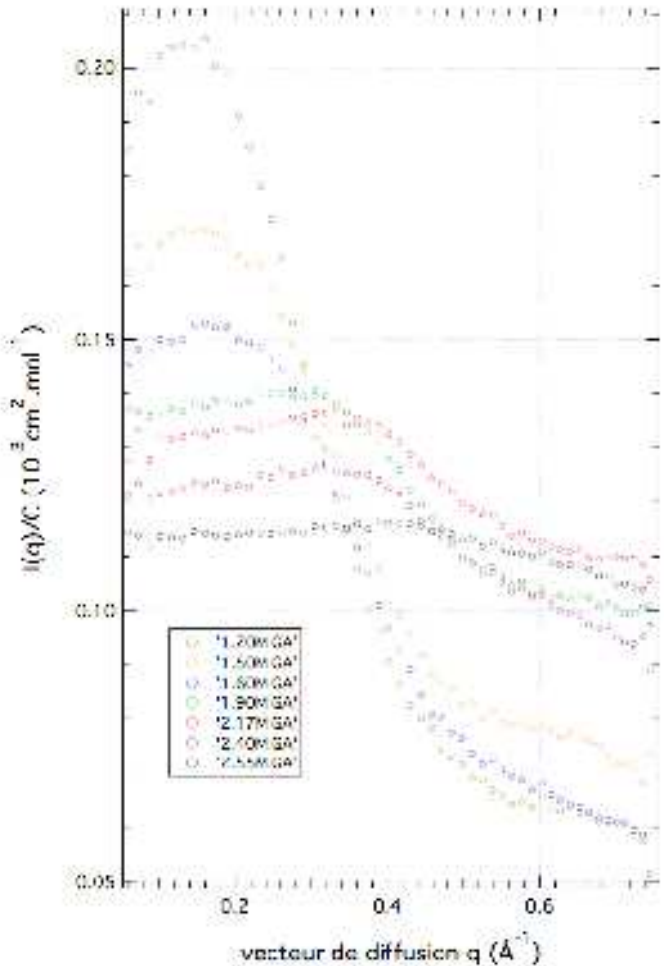


Figure V-5 : Intensité diffusée par des solutions aqueuses de PDADMAC L123 en absence de sel ajouté, dans le régime de cylindres durs isotropes par SANS, diffractomètre PAXE, LLB

Les courbes obtenues pour la configuration aux moyens angles ne sont pas représentées parce qu'elles ont été insuffisamment comptées. Leur statistique est très mauvaise, notamment dans la zone où se trouve le pic qui nous intéresse. Elles s'avèrent plus gênantes qu'utiles dans la

zone de recouvrement entre les moyens angles et les grands angles. Sur la Figure V-6 est représentée la position du pic en fonction de la concentration en PDADMAC.

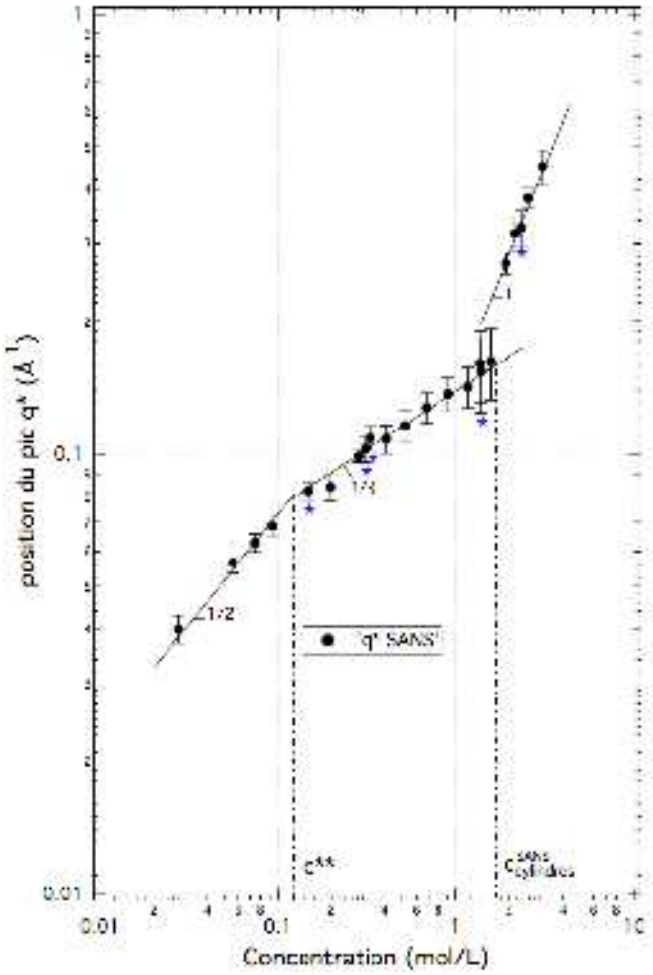


Figure V-6 : Variation de la position du pic q* en fonction de la concentration en PDADMAC L123 par SANS, diffractomètre PAXE, LLB. Les droites tracées sont des guides pour les yeux. Un fit en loi de puissance donne des exposants 0.44 puis 0.28 et enfin 1.06

Les concentrations signalées par un astérisque bleu sont des concentrations mères qui ont permis de préparer les solutions moins concentrées par dilution (inférieures à 0.1 mol/L), et plus concentrées par évaporation. On constate que l'erreur occasionnée par le dépôt de polymère sur la paroi lors de l'évaporation est négligeable devant les barres d'erreur associées à la détermination de la position du pic. Au-delà de $c_{cylindres}^{SANS}$≈1.6 mol/L, un nouveau régime apparaît pour lequel la position du pic varie avec la concentration comme c^{1}. Il s'agit probablement du comportement d'une solution isotrope de cylindres durs décrite dans le chapitre III-D. Cependant, nous n'avons pas pu poursuivre les mesures à des concentrations

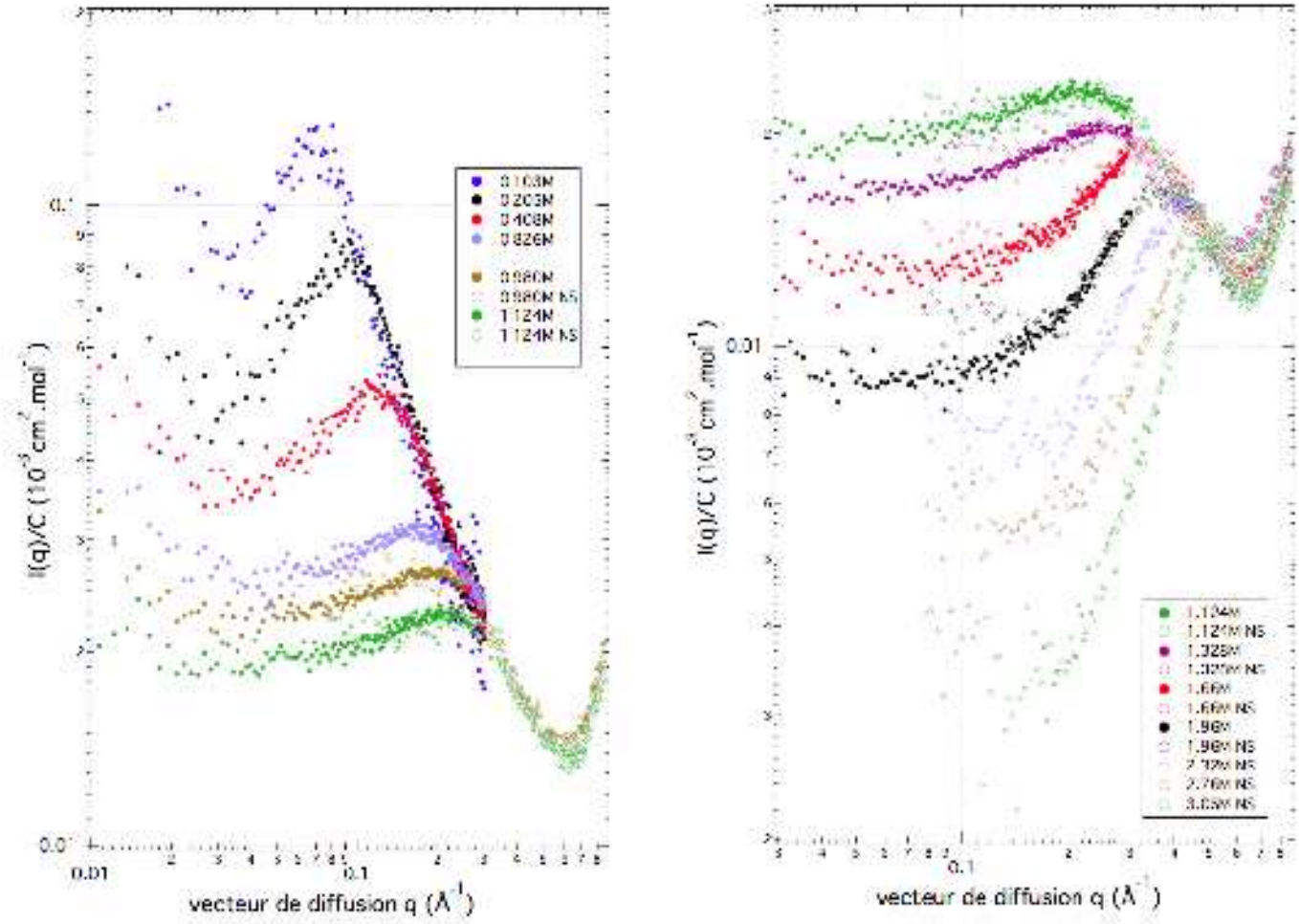
plus élevées permettant d'observer la transition d'Onsager et un comportement en $c^{1/2}$ caractéristique d'une phase nématique. Cela nous permet néanmoins d'émettre une hypothèse expliquant le déplacement du pic observé pour la solution à 2 mol/L à 70°C, alors qu'il ne se déplace pas dans le cas des solutions du régime semi-dilué et concentré lorsque la température varie (Figure V-4). Un changement de température modifie la longueur de Bjerrum qui diminue de l_B=7.14 Å à l_B=6.20 Å de 25°C à 70°C. Ainsi, le nombre de contreions condensés diminue et la force ionique augmente. Or une solution isotrope de cylindres est un équilibre entre l'interaction de volume exclu ayant tendance à orienter les cylindres parallèlement et les interactions électrostatiques ayant tendance à ne pas les orienter. L'augmentation de la force ionique écrante ces interactions et favorise donc l'interaction de volume exclu, et le système se rapproche de la concentration de transition vers la phase nématique. Le pic se déplace alors vers les plus grandes valeurs de q, comme constaté sur la Figure V-4. On suppose que la charge effective varie trop peu avec la température pour qu'un effet significatif soit mesuré par diffusion de rayonnement sur un intervalle de moins de 50°C. En effet, la dépendance de q^* avec la charge effective est affectée d'un exposant trop faible dans les régime semi-dilué (2/7) et concentré (1/2) d'après les relations (2.22) et (2.32) pour qu'un effet soit mesurable.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles qui nous ont permis d'étudier les solutions de PDADMAC à plus fortes concentrations et de mettre ainsi en évidence la phase nématique. Cela a été possible puisque les cellules de rayons X nécessitent un volume plus faible que celles utilisées pour la diffusion de neutrons et sont plus faciles à remplir avec un produit visqueux.

b. Le PDADMAC par diffusion de rayons X sans sel ajouté

B.1 Intensité diffusée et position du pic

Nous avons étudié les solutions aqueuses de PDADMAC en absence de sel pour des échantillons de trois masses moléculaires différentes : une petite masse L123, une masse moyenne L150, et une grande masse L127 (cf. Chapitre II). Nous présentons d'abord les résultats obtenus avec l'échantillon L123, le plus aisé à manipuler, puisque sa viscosité est plus faible à concentration égale que les échantillons de plus grande masse moléculaire.

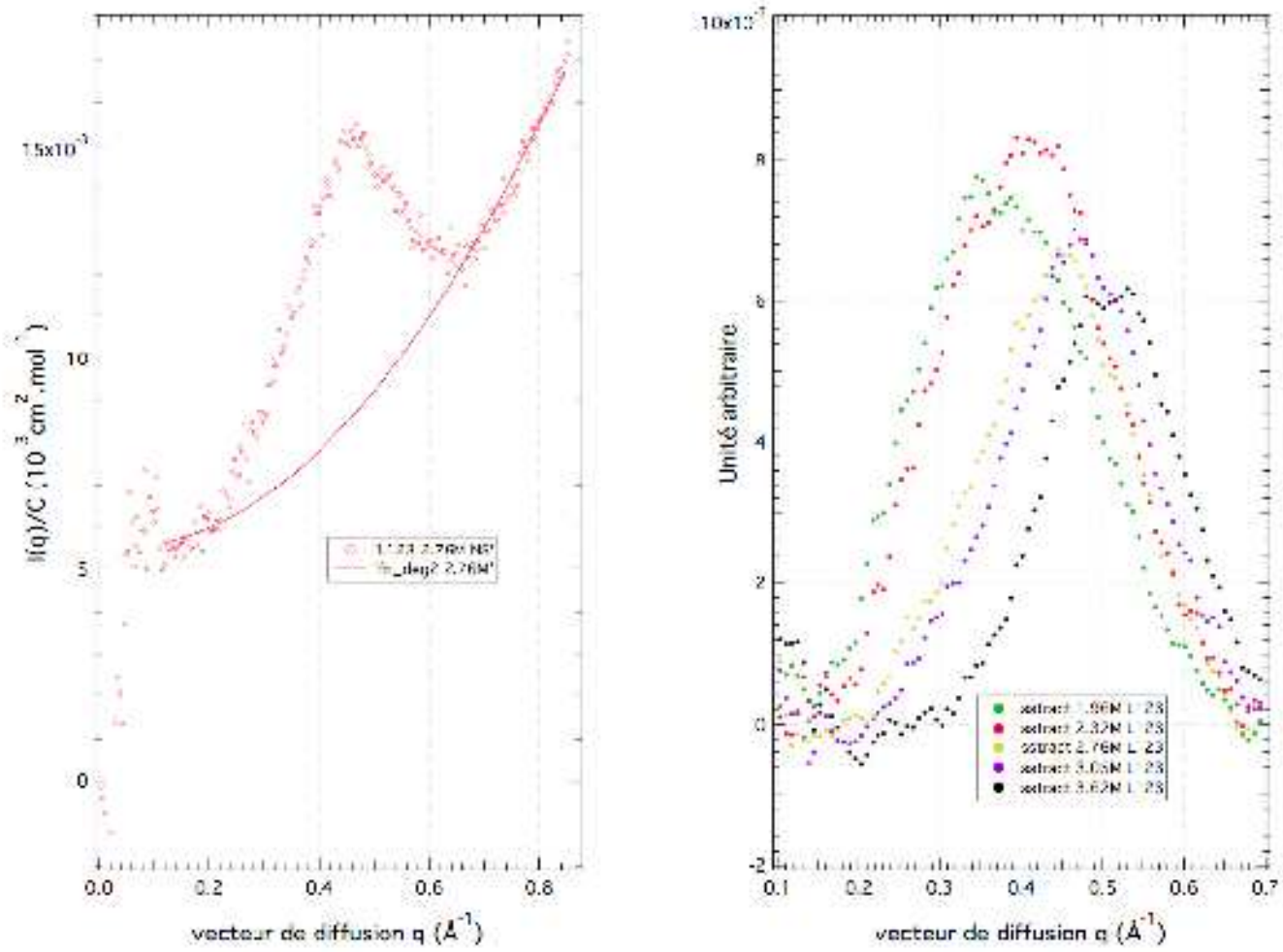


(a) (b)

Figure V-7 : Intensité diffusée par des solutions aqueuses de L123 en absence de sel pour lesquelles (a) le pic observé s'aplatit avec la concentration, puis (b) le pic observé s'affine avec la concentration par SAXS

Sur la Figure V-7 figurent les courbes obtenues par diffusion de rayons X sur des échantillons de PDADMAC L123 pour une large gamme de concentration. Jusqu'à c=1.12 mol/L, (Figure V-7 (a)), on observe le pic d'origine électrostatique qui s'étale progressivement plus la concentration augmente. Du fait de la charge effective élevée du PDADMAC, on s'attend à ce que le pic disparaisse aux plus fortes concentrations, comme pour PSSNa (Figure IV-8). Au contraire, à partir de c=0.98 mol/L, le pic devient de plus en plus marqué, et il se déplace toujours plus vers les grandes valeurs de q. L'intensité aux petites valeurs de q chute rapidement, et la largeur du pic diminue. On observe au-delà de q=0.6 Å^{-1} une remontée de l'intensité qui n'a pas de sens. Il s'agit de fluctuations de densité qui n'ont pas été prises en compte correctement lors de la soustraction du solvant. En effet, pour les concentrations élevées, on ne peut plus considérer H_2O seul comme solvant, mais il faut également prendre

en compte la contribution des contreions libres à la longueur de diffusion du solvant. Ainsi, plus la concentration est élevée, plus l'erreur à corriger est importante. Ces fluctuations de densité résiduelles peuvent fausser la détermination de la position du pic des solutions les plus concentrées, pour lesquelles le pic se situe au-delà de 0.4 $Å^{-1}$. Nous avons donc soustrait un polynôme de degré 2 calé sur la remontée au-delà de 0.6 $Å^{-1}$, ce qui revient à une soustraction du bruit de fond utilisant la méthode du point loin. Un exemple de polynôme soustrait est donné Figure V-8 (a).



(a) (b)

Figure V-8 : (a) Exemple de soustraction des fluctuations de densité dûes aux contreions libres en solution omises lors du traitement des données pour les concentrations dont le spectre présente un pic au-delà de 0.4$Å^{-1}$ (b) Courbes obtenues après soustraction

Les courbes obtenues une fois la soustraction effectuée pour les solutions les plus concentrées sont données dans la Figure V-8 (b). Nous pouvons alors déterminer la position du pic pour l'ensemble des solutions de PDADMAC L123 et nous donnons sa variation avec la

concentration en polyion sur la Figure V-9.

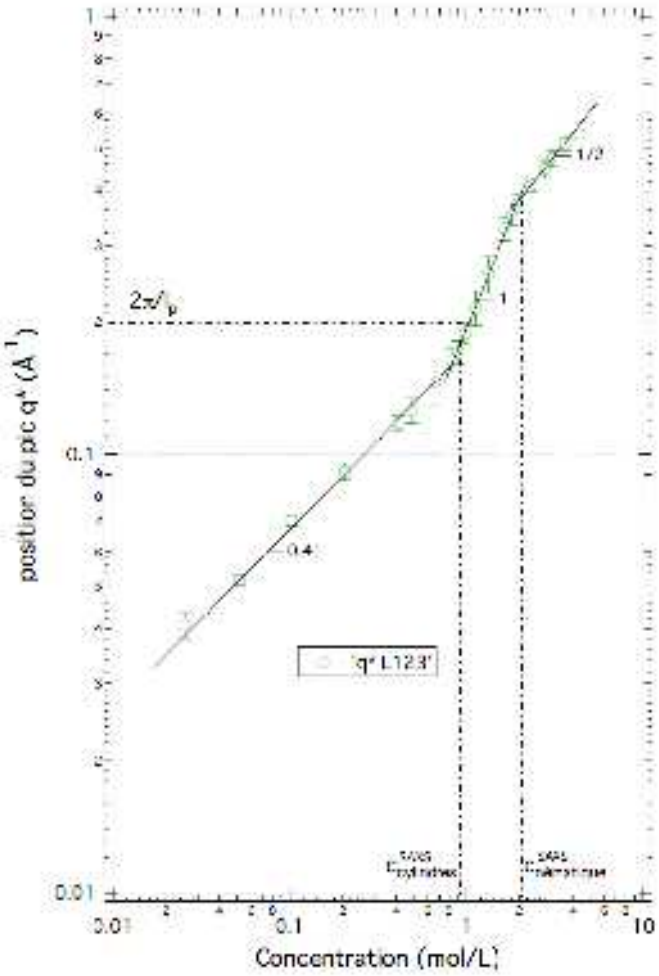


Figure V-9 : Variation de la position du pic q* en fonction de la concentration en PDADMAC L123 par SAXS. Les droites sont de simples guides pour les yeux. Un fit en loi de puissance donne des exposants 0.41, puis 1.01 et enfin 0.47

On observe trois régimes différents caractérisés chacun par un exposant différent. Le premier fait remarquable est l'absence d'un exposant proche de l'exposant caractéristique =0.25 du régime concentré, alors que l'on observe le régime concentré sur une décade de concentration par diffusion de neutrons. En lieu et place de la succession du régime semi-dilué et du régime concentré, on observe un régime caractérisé par un exposant =0.41, qui s'étend jusqu'à $c^{SAXS}_{cylindres}$≈0.9 mol/L. Nous expliquerons la disparition du régime concentré lorsque nous comparerons la variation de la position du pic entre les expériences de SANS et de SAXS. Au-delà de c=$c^{SAXS}_{cylindres}$, la position du pic suit une loi de puissance q^* c^1 jusqu'à $c^{SAXS}_{nématique}$≈2.0 mol/L, où débute un régime suivant une loi de puissance q^* $c^{1/2}$. On interprète ces deux

derniers régimes comme la transition entre une solution isotrope de cylindres durs et une solution présentant un ordre d'orientation entre cylindres. On constate que le régime de cylindres durs débute lorsque la longueur de corrélation est de l'ordre de l_p. Ainsi, tant que la longueur de corrélation est supérieure à la longueur de persistance intrinsèque du PDADMAC, la solution se comporte comme une solution compatible avec le modèle isotrope de P.-G. de Gennes [12] et le pic observé est lié à un trou de corrélation dû au volume exclu autour d'un macroion, engendré par les interactions électrostatiques. Lorsque la concentration augmente suffisamment pour que la longueur de corrélation soit de l'ordre de la longueur de persistance non-électrostatique, les polyions sont rigides à l'échelle à laquelle la solution est observée, et elle se comporte comme une solution de cylindres durs. Le maximum observé par diffusion de rayonnement est alors dû à la distance minimale d'approche entre cylindres dans une solution encombrée, qui résulte de l'équilibre entre les interactions électrostatiques et de volume exclu. Cette solution subit une transition d'Onsager lorsque les interactions de volume exclu l'emportent sur les interactions électrostatiques. Pour consolider ces observations, nous avons cherché d'autres arguments étayant une organisation des chaînes au sein de la solution. Nous avons alors représenté l'intensité aux faibles vecteurs d'onde en fonction de la concentration. (Figure V-10).

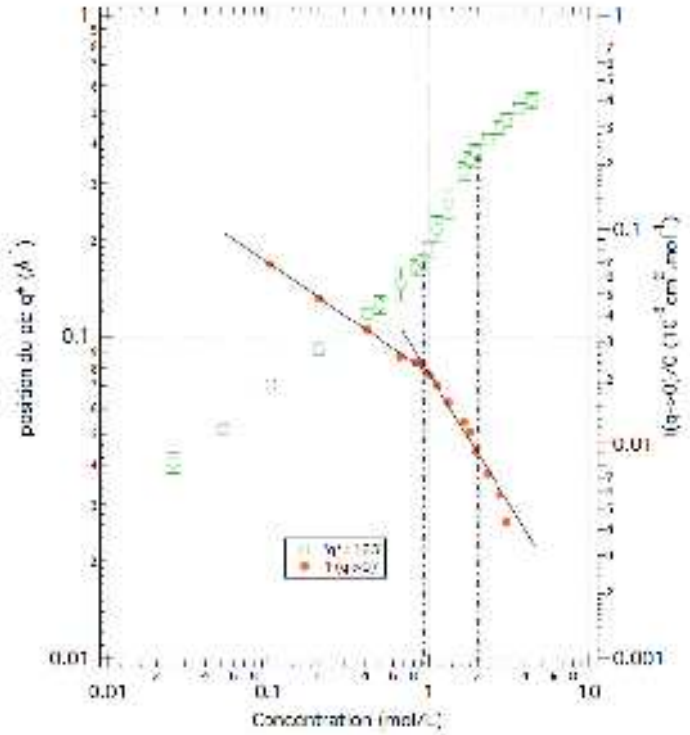
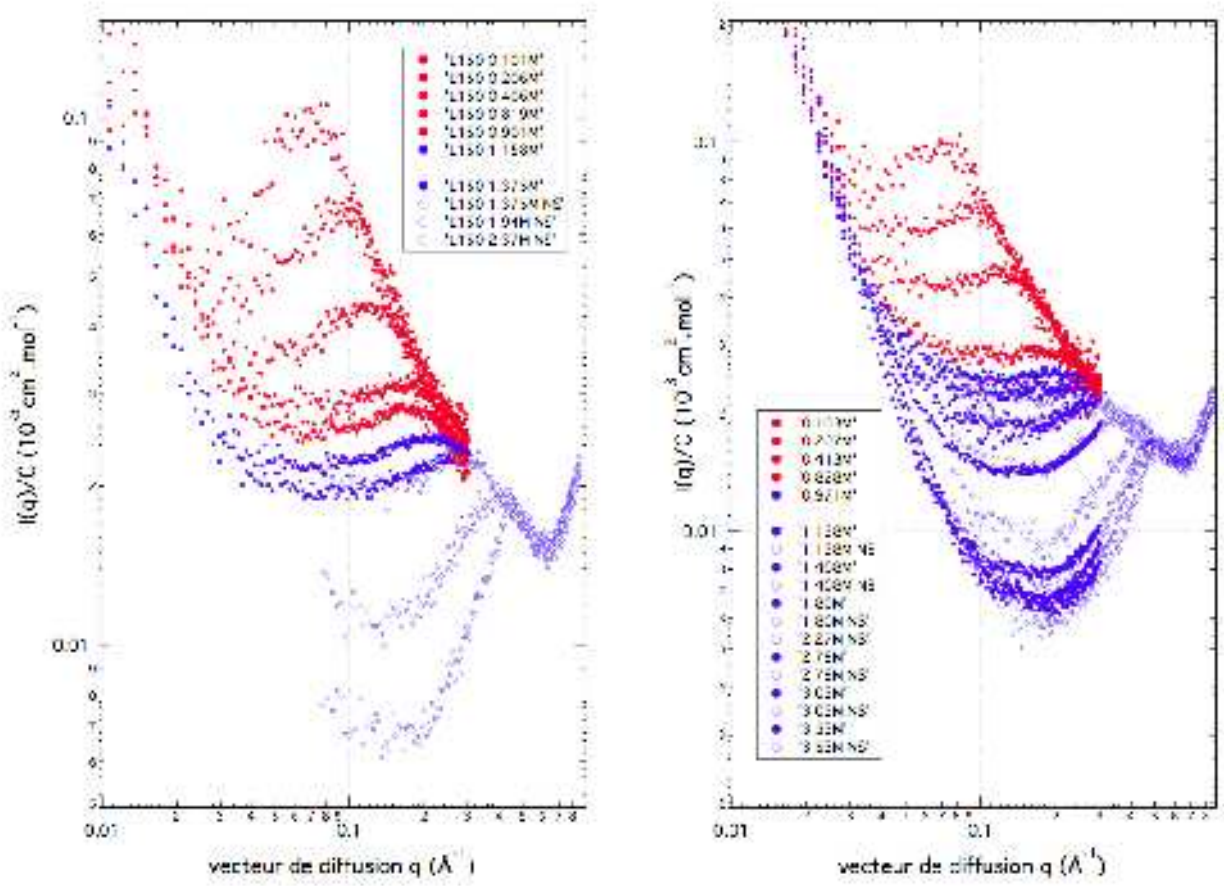


Figure V-10 : Superposition de la variation de la position du pic q*, et de I(q->0)/*c* en fonction de la concentration en PDADMAC L123 par SAXS

On constate que jusqu'à $c=c_{cylindres}^{SAXS}$, l'intensité diffusée aux petits *q* diminue régulièrement,

puisqu'elle est liée à la compressibilité osmotique. Au-delà de $c_{cylindres}^{SAXS}$, il y a une brusque rupture de pente, et un argument supplémentaire est nécessaire pour expliquer la décroissance plus rapide de l'intensité aux petits q. On peut supposer qu'une mise en ordre des éléments diffuseurs s'opère, et que comme dans le cas d'un cristal, l'intensité à petits q devient très faible. Le fait que la rupture de pente observée sur I(q->0)/c surviennent pour la même concentration que le changement d'exposant de =0.41 à =1.05 conforte l'hypothèse d'une transition d'Onsager entre une solution isotrope de cylindres durs et une solution présentant un ordre orientaionnel.

Nous avons répété les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles sur deux échantillons de PDADMAC de masse molaire moyenne (L150) et de grande masse molaire (L127). Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure V-11.



(a) (b)

Figure V-11 : Intensité diffusée en absence de sel par des solutions aqueuses de PDADMAC L150 (a) et L127 (b) sur toute la gamme de concentration étudiée par SAXS. En rouge, les courbes pour $c<c_{cylindres}^{SAXS}$, en bleu, les courbes pour $c>c_{cylindres}^{SAXS}$

On observe le même comportement que pour l'échantillon L123 de faible masse moléculaire.

Le pic d'origine électrostatique s'aplatit et semble disparaître, quand un second pic, large, fait son apparition et s'affine plus la concentration augmente. Nous avons représenté la variation de la position du maximum *q** en fonction de la concentration (Figure V-12), après avoir soustrait les fluctuations de densité résiduelles de la même manière que décrite précédemment, à l'aide d'un polynôme du second degré (Figure V-8 (a)).

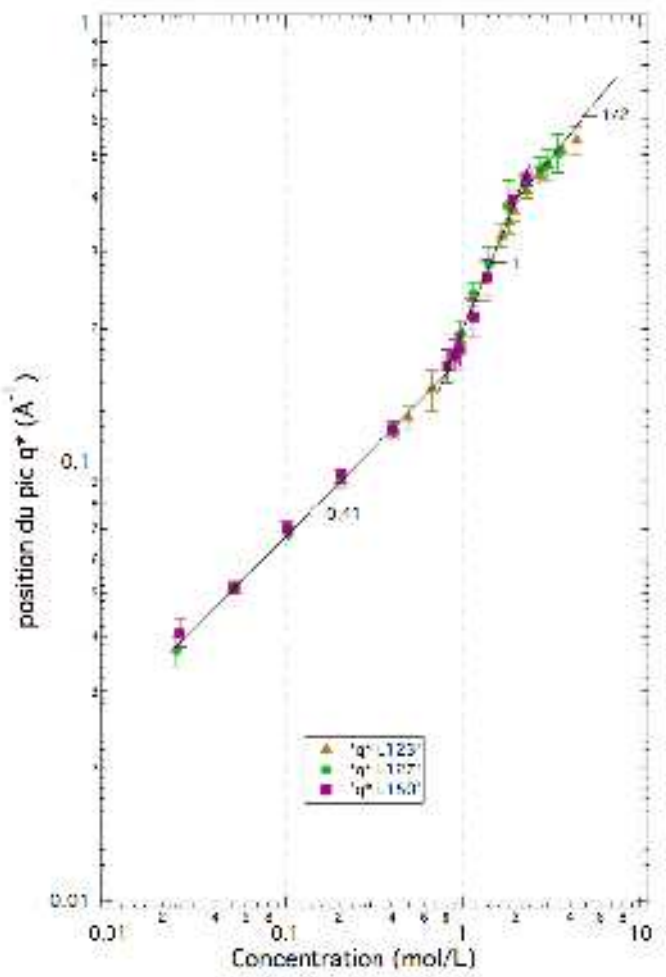


Figure V-12 : Variation de la position du pic q* en fonction de la concentration en PDADMAC L123, L150, et L127 par SAXS. Les droites sont de simples guides pour les yeux.

On constate que les résultats sont parfaitement superposables pour les 3 échantillons utilisées. Ce n'est pas une surprise, puisqu'à partir du régime semi-dilué, le degré de polymérisation ne doit plus influer sur la structure des solutions aqueuses des polyélectrolytes. Néanmoins, c'est un résultat rassurant, permettant d'avoir une confiance raisonnable en nos mesures par évaporations successives.

B.2 Comparaison SAXS/SANS

Nous nous attelons maintenant à comparer les résultats obtenus par diffusion de neutrons et diffusion de rayons X (Figure V-13).

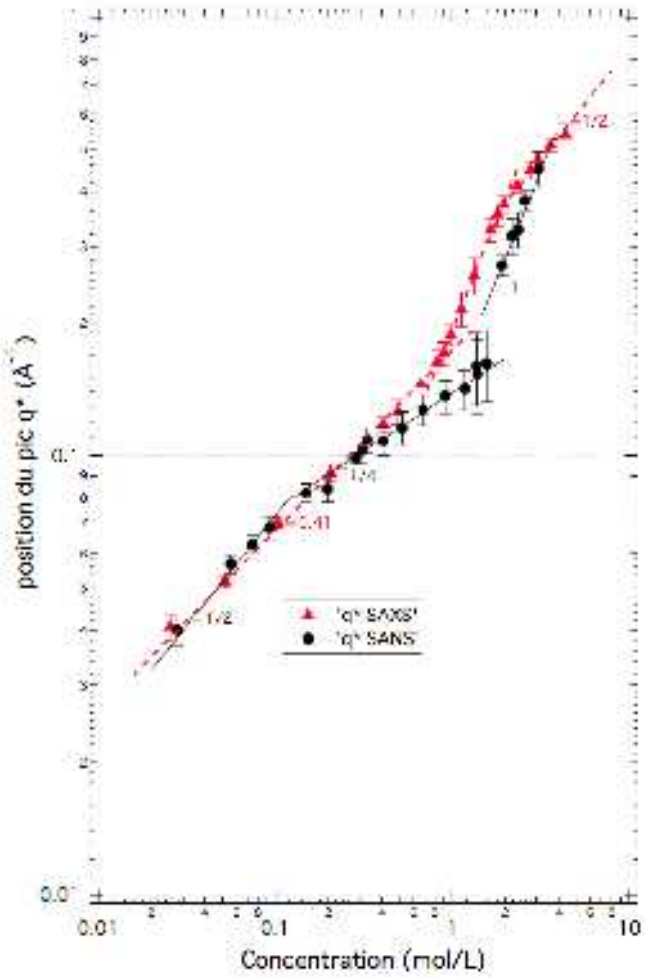


Figure V-13 : Variation de la position du pic q* en fonction de la concentration pour des solutions de PDADMAC L123 par SAXS et SANS

La comparaison des résultats obtenus par SAXS et par SANS fait apparaître un écart important entre le maximum observé par SANS et le maximum observé par SAXS au-delà de c=0.4 mol/L. D'autres études montrent une différence de position du maximum de l'intensité diffusée pour des solutions de polyélectrolytes [13] ou des phases nématiques lyotropes de molécules amphiphiles [14] entre diffusion de rayons X et diffusion de neutrons. Cependant, ce sont des différences relativement faibles qui s'expliquent par l'influence des corrélations intramoléculaires. La différence de contraste d'un type de rayonnement à l'autre implique une prépondérance du facteur de forme qui déplace le pic entre diffusion de rayons X et diffusion de neutrons. La situation que l'on observe est différente. L'écart entre le q^* mesuré par SAXS

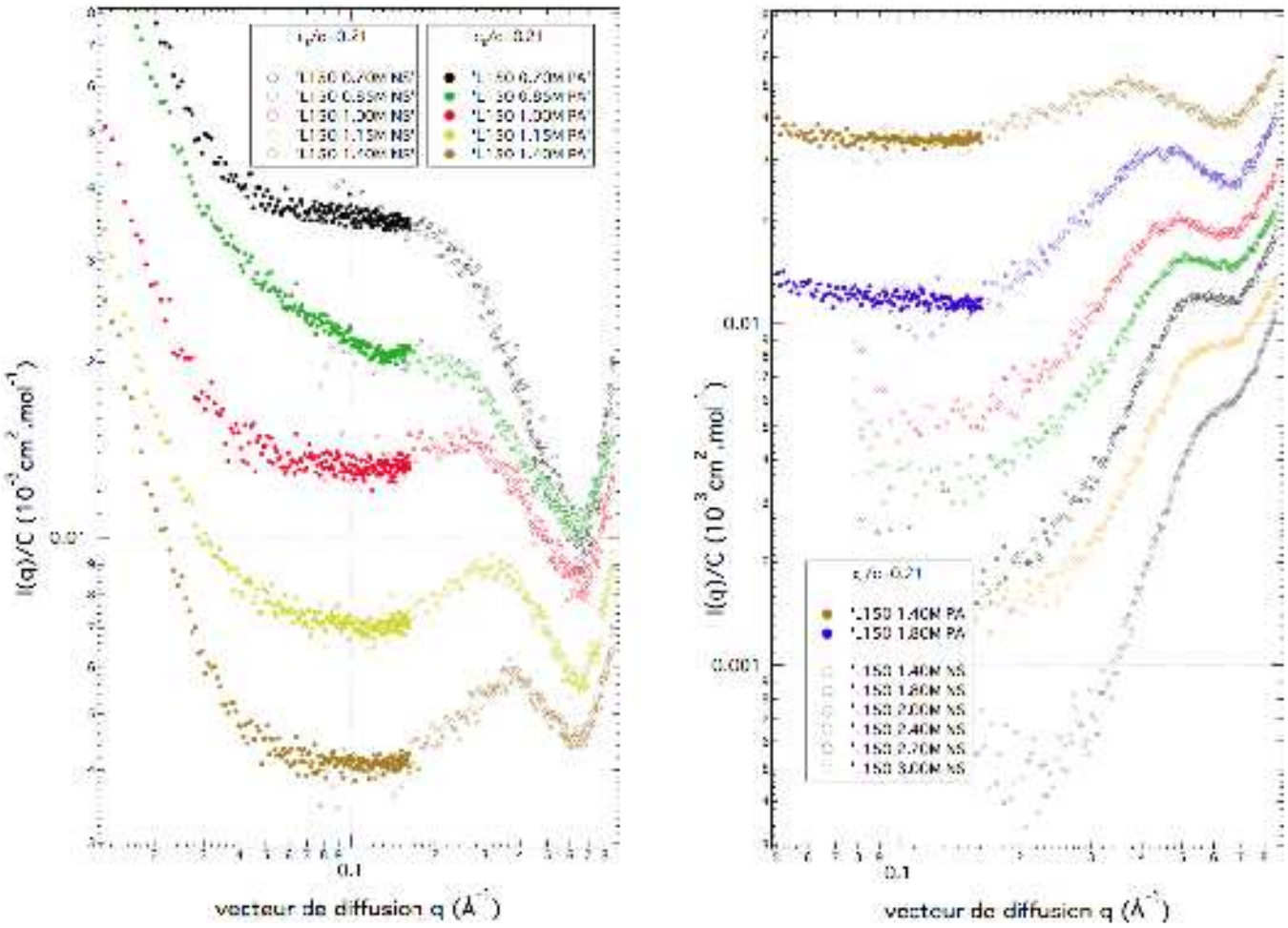
et celui mesuré par SANS à une même concentration ne peut s'expliquer que par des corrélations intermoléculaires. Nous avons vu dans le chapitre I que la contribution du contreion peut être négligé lors d'expériences de diffusion de neutrons dans D_2O sur des solutions de PDADMAC, mais que cela n'est plus possible lors d'expériences de diffusion des rayons X. Pour une solution encombrée, il faut alors considérer comme objet diffusant un cylindre entouré de sa gaine de contreions condensées. Or ceux-ci ne sont pas fixés sur la chaîne, mais peuvent circuler librement autour du polyion et s'échanger de manière dynamique, ce qui entraîne une certaine flexibilité de la gaine de contreions. Elle a donc une longueur effective plus faible que la longueur de persistance intrinsèque du polyion. Cela a pour conséquence de diminuer la distance minimale d'approche dans le régime où les cylindres d'une solution encombrée ne présentent pas d'ordre d'orientation (relation (2.37)). Corrélativement, si la distance minimale d'approche diminue, la position du pic dans l'espace réciproque augmente. Lorsque les cylindres durs présentent un ordre d'orientation, la position du maximum ne doit plus dépendre de la longueur du cylindre (relation (2.38)). On s'attend donc à ce que les deux courbes de la Figure V-13 se superposent une fois que le régime en $c^{1/2}$ est atteint pour la diffusion de neutrons. Malheureusement, nous n'avons pas pu atteindre ces concentrations à cause de la formation d'invaginations dans la cellule utilisée après plusieurs évaporations. Il faudrait utiliser un échantillon de PDADMAC de plus faible masse moléculaire qui permettrait d'obtenir un échantillon moins visqueux, et d'atteindre ainsi des concentrations supérieures à 4 mol/L. On constate également que le régime suivant une loi de puissance en c^1 débute pour une concentration plus faible aux rayons X qu'aux neutrons. On peut supposer que ce démarrage plus précoce est une explication à l'absence de régime en $c^{1/4}$ en diffusion de rayons X. Celui-ci est supplanté par l'apparition du régime en c^1.

c. Le PDADMAC par diffusion de rayons X en présence de sel

C.1 Intensité diffusée

Nous avons voulu confirmer que nous observons une transition d'Onsager sur les solutions aqueuses de PDADMAC. Pour cela, nous avons réalisé trois séries de mesures sur l'échantillon L150 en présence de sel. Nous avons préparé trois solutions mères de PDADMAC en présence du sel NaCl, à une concentration en polymère c=0.7 mol/L et à trois rapports c_s/c différents (0.21, 0.42, 0.84). Nous avons préparé un volume suffisant, de l'ordre

de 2 mL, permettant d'explorer une large gamme de concentration par évaporations successives. Cette méthode a l'avantage, en plus d'être économe en échantillon nécessaire, de maintenir constant le rapport c_s/c. La concentration de départ est choisie proche mais inférieure à $c_{cylindres}^{SAXS}$. La Figure V-14 présente l'intensité diffusée par des solutions de PDADMAC pour un rapport c_s/c=0.21. Dans cette partie, l'ensemble de courbes représentées en échelle logarithmique sont décalées pour une meilleure lisibilité.

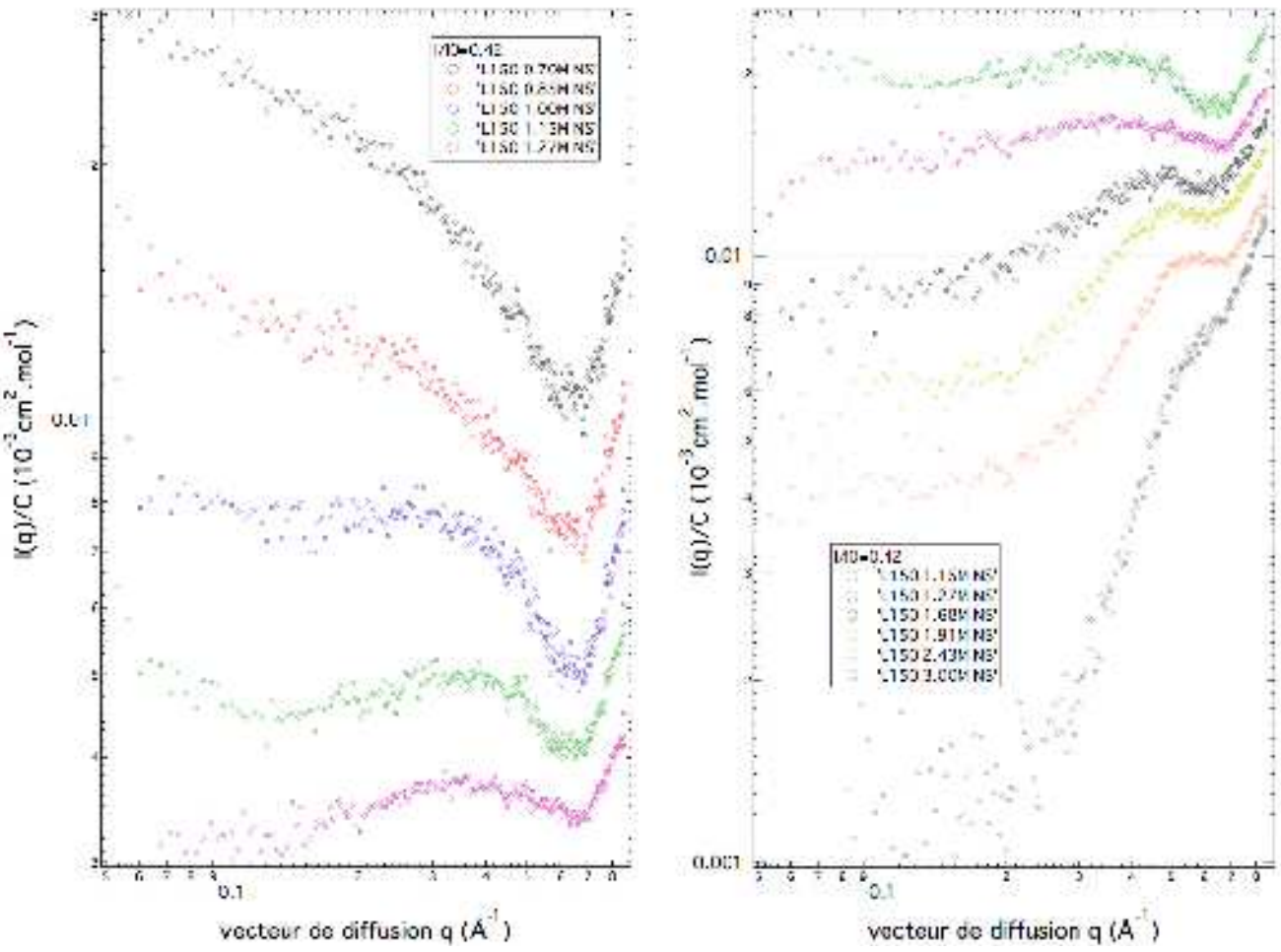


(a) (b)

Figure V-14 : Intensité diffusée par des solutions aqueuses de PDADMAC L150 en présence de sel NaCl c_s/c=0.21 par SAXS ; (a) solution mère et premières évaporations ; (b) concentrations les plus élevées

Nous avons choisi une concentration de départ proche mais inférieure à $c_{cylindres}^{SAXS}$ pour différencier le pic d'origine électrostatique du pic dû à un trou de corrélation entre cylindres dans une solution encombrée. En effet, l'ajout de sel écrante les interactions électrostatiques et pour une concentration en sel c_s suffisante, le pic disparaît (Figure IV-3). Au contraire, d'après

le modèle proposé Chapitre III-D, l'ajout de sel dans une solution assimilable à une solution de cylindres durs modifie l'équilibre entre les interactions électrostatiques et le volume exclu, et diminue la distance minimale d'approche. Corrélativement, le pic se déplace vers les grandes valeurs de q avec la concentration en sel. Expérimentalement, on constate sur la Figure V-14 (a) l'absence de pic aux plus faibles concentrations, puis l'apparition d'un pic pour c=1.0 mol/L. Celui-ci est donc bien un pic d'une autre nature que le fameux pic polyélectrolyte. La Figure V-15 présente les résultats obtenus pour le rapport c_s/c=0.42.

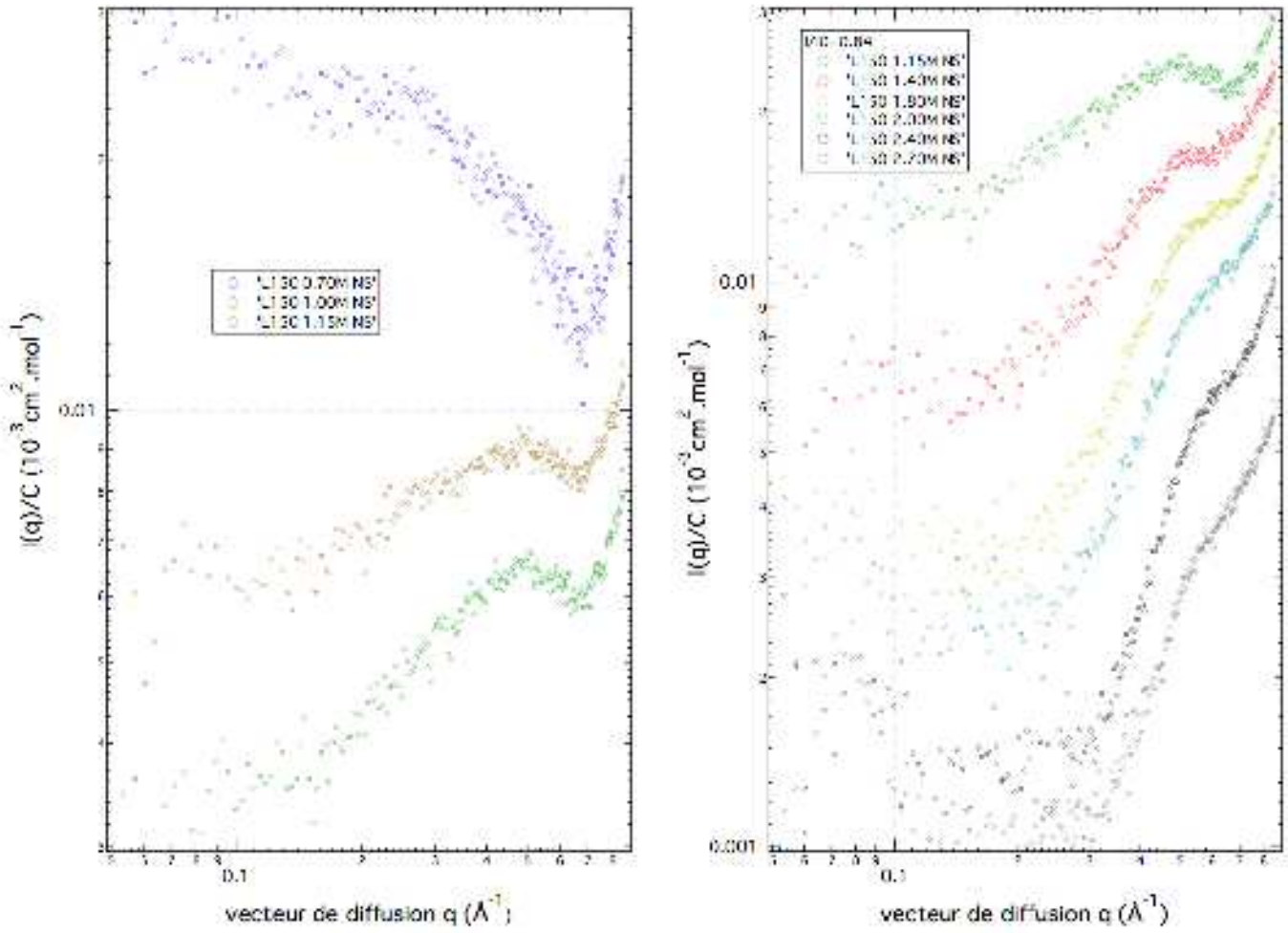


(a) (b)

Figure V-15 : Intensité diffusée par des solutions aqueuses de PDADMAC L150 en présence de sel NaCl c_s/c=0.42 par SAXS ; (a) solution mère et premières évaporations ; (b) concentrations les plus élevées

Le comportement est globalement similaire. On n'observe aucun pic dans l'intensité diffusée, puis au-delà de c=1.0 mol/L, un maximum très large apparaît. On note que plus la concentration en sel ajouté augmente, plus la densité de longueur de diffusion du solvant

augmente. Corrélativement, le contraste est de moins en moins bon d'une évaporation à l'autre, et le temps de comptage nécessaire augmente au fur et à mesure. On donne les résultats obtenus avec la plus forte concentration en sel, c_s/c=0.84 (Figure V-16).



(a) (b)

Figure V-16 : : Intensité diffusée par des solutions aqueuses de PDADMAC L150 en présence de sel NaCl c_s/c=0.84 par SAXS ; (a) solution mère et premières évaporations ; (b) concentrations les plus élevées

Les résultats sont qualitativement semblables. On remarque toutefois que pour une même concentration en polyion, le pic se trouve d'autant à plus grands q que la concentration en sel est élevée, ce qui est conforme à ce que l'on attend. Pour pouvoir représenter la variation de la position du pic avec la concentration, nous avons soustrait les fluctuations de densité dû aux contreions libres et au sel ajouté , comme cela a été décrit précédemment. Les courbes obtenues sont représentées Figure V-17.

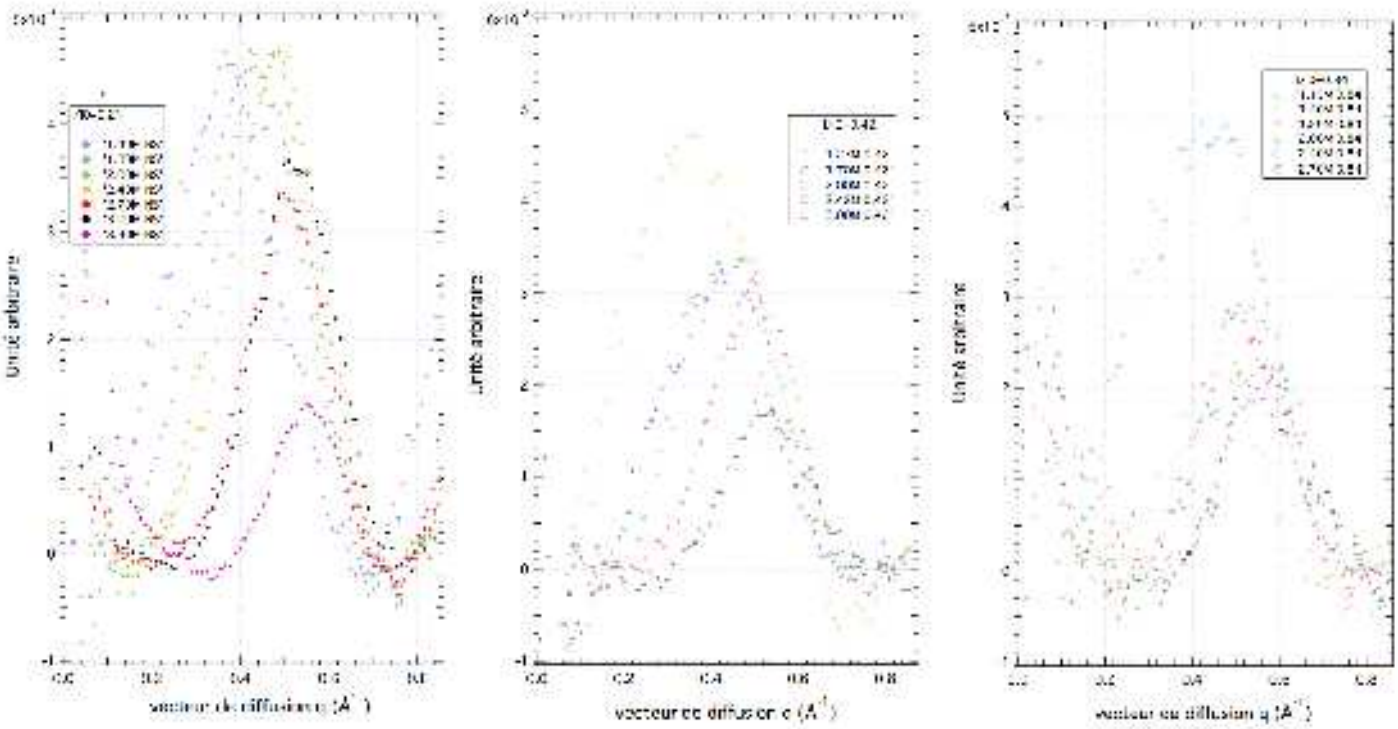


Figure V-17 : Soustraction des fluctuations de densité parasites dûes aux contreions libres et au sel ajouté (a) c_s/c=0.21 ; (b) c_s/c=0.42 ; (c) c_s/c=0.84

La soustraction des fluctuations de densité permet d'obtenir un pic symétrique, pour lequel la détermination de la position est plus facile.

C.2 Position du pic

La Figure V-18 présente la position du pic en fonction de la concentration en polyion pour les 3 rapports c_s/c et pour le PDADMAC en absence de sel. On observe deux régimes distincts selon une loi de puissance $q^* \quad c^1$ pour les plus faibles concentrations, puis $q^* \quad c^{1/2}$ pour les concentrations plus élevées. Pour la série d'échantillons pour laquelle le rapport c_s/c est le plus élevé, on n'observe pas le premier régime, mais directement le régime caractérisé par $q^* \quad c^{1/2}$. On constate que la transition d'Onsager entre une solution isotrope de cylindres durs et une solution de cylindres présentant un ordre d'orientation se produit à une concentration en polyion d'autant plus faible que la force ionique est élevée.

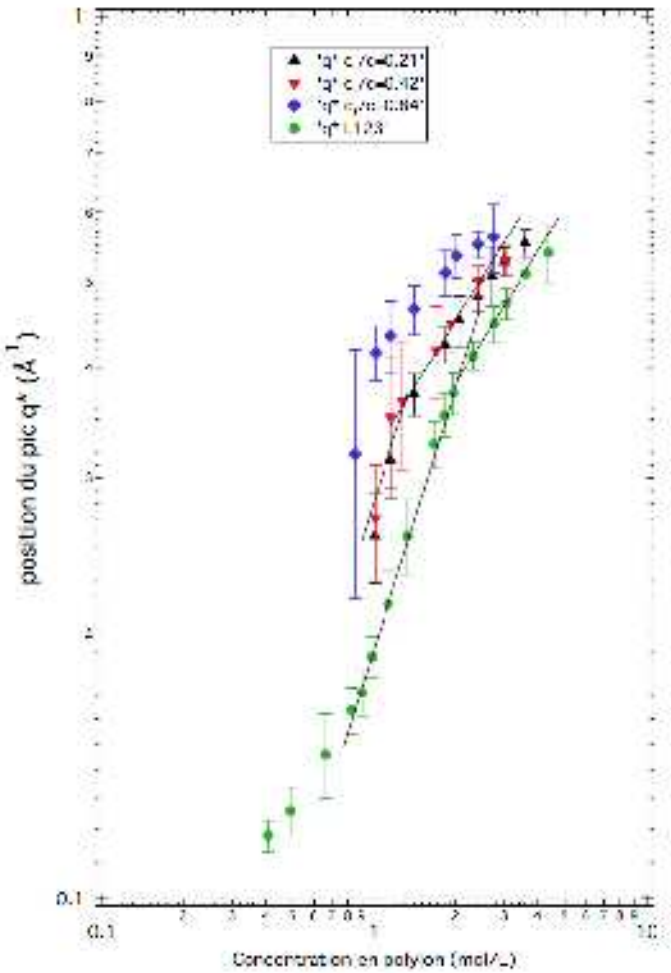
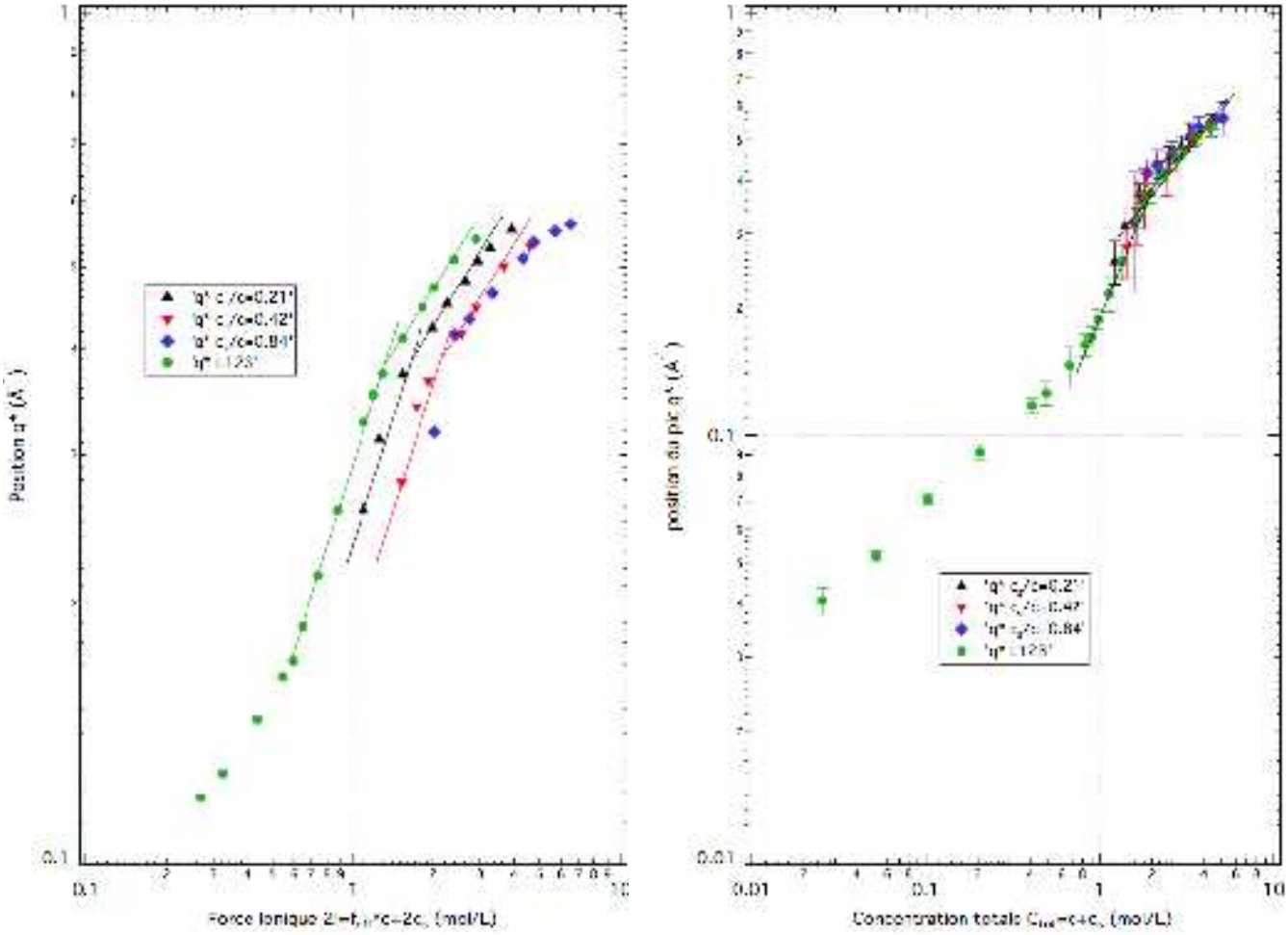


Figure V-18 : Variation de la position du pic *q** en fonction de la concentration en polyion pour les solutions de L150 en présence de sel et de L123 sans sel ajouté, par diffusion de rayons X aux petits angles

On constate également que si la force ionique d'une solution que l'on peut considérer comme une solution encombrée de cylindres est suffisamment élevée, la solution est une phase nématique dès l'apparition du pic. Les interactions électrostatiques étant totalement écrantées, l'équilibre entre l'orientation parallèle des cylindres par volume exclu et perpendiculaire par électrostatique est totalement dominé par le volume exclu. La concentration en polyion pour laquelle la transition d'Onsager se produit dépend donc de la force ionique (Figure V-19 (a)) puisque le volume exclu est alors favorisé au détriment des interactions électrostatiques.



(a) (b)

Figure V-19 : Variation de la position du pic *q** pour les 3 séries d'échantillons de PDADMAC L150 en présence de sel et de L123 sans sel ajouté, par diffusion de rayons X aux petits angles (a) en fonction du double de la force ionique ; (b) en fonction de $C_{tot}=c+c_s$

La Figure V-19 (b) suggère qu'une courbe maîtresse est obtenue en utilisant comme variable réduite la concentration totale d'espèces introduites en solution $C_{tot}=c+c_s$. Cependant, nous ne voyons à ce jour aucune raison pour que la concentration totale soit d'une quelconque pertinence pour décrire notre système. Il se peut que cela soit tout à fait fortuit.

d. Microscopie optique

Pour apporter une preuve supplémentaire de l'existence d'une phase nématique, nous avons réalisé des images de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés pour les échantillons les plus concentrés (Figure V-20), afin de déterminer si les solutions sont

biréfringentes. Il s'agit de mesures exploratoires qui n'ont pas été faites dans des conditions idéales. Il aurait fallu pour cela utiliser du verre flotté et tenter d'orienter les échantillons. Or, nous travaillons avec des macromolécules et non des cristaux liquides. La phase nématique est donc certainement composée d'une multitude de domaines microscopiques, trop petits pour que l'on puisse voir leurs défauts au grossissement utilisé (x20). Une manière de s'affranchir de ce problème aurait été de réduire l'épaisseur d'échantillon utilisée, puisque les images présentées ont été réalisées dans une cellule en verre d'épaisseur d'échantillon de 2 millimètres, et d'orienter les échantillons pour pouvoir observer sur l'épaisseur de l'échantillon quelques domaines seulement.

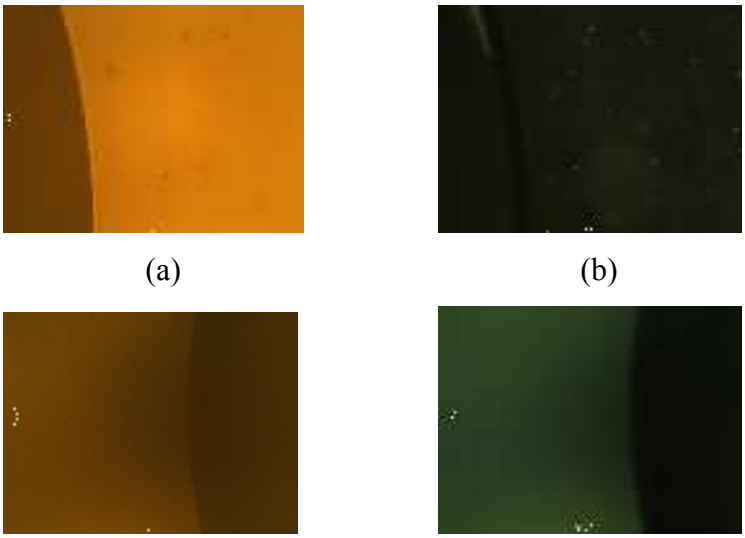


Figure V-20 : Microscopie optique sur un échantillon de PDADMAC à 4 mol/L ; (a) sans polariseurs ; (b) entre polariseur et analyseur croisés ; (c) et (d) sont des images réalisées dans les mêmes conditions que (a) et (b) respectivement, mais 7 jours plus tard.

La partie la plus sombre (partie gauche de l'image sur (a) et (b), partie droite sur (c) et (d)) est vide de solution. Les deux régions sont délimitées par le ménisque de la solution. On peut, avec de très bons yeux, discerner une luminosité légèrement moins faible sur l'image (b) dans la solution par rapport à la cellule vide. On constate qu'après 1 semaine, une intensité lumineuse est transmise. Cela semble confirmer l'existence d'une phase nématique, mais les résultats ne sont pas très clairs. Cela mériterait des travaux plus approfondis.

Conclusions

L'étude des solutions aqueuses de PDADMAC sur une large gamme de concentration par diffusion de rayonnement montre l'existence d'un ordre d'orientation pour des concentrations suffisamment élevées. L'utilisation de la diffusion de neutrons a permis de mettre en évidence le régime concentré, qui démarre à une concentration relativement faible, de l'ordre de 0.12 mol/L, ce qui confirme que sa longueur de persistance est bien plus élevé que celle des PSS. Nous avons également pu conclure que le PDADMAC ne présente pas d'effet hydrophobe grâce à des mesures en température.

Le régime concentré est invisible par diffusion de rayons X à cause de la contribution des contreions qui modifient le rapport d'aspect des polyions assimilés localement à des cylindres durs, à l'échelle de la longueur de corrélation. Cependant, nous avons pu mener des expériences à des concentrations plus élevées, et nous avons obtenu une succession d'exposants supposant l'occurrence d'une transition d'Onsager. Des expériences complémentaires sur des solutions de PDADMAC en présence de sel ajouté a permis d'étayer l'hypothèse d'une transition vers une phase présentant un ordre d'orientation. En effet, à partir d'une solution de polyélectrolyte pour laquelle la concentration en sel est suffisante pour que le pic polyélectrolyte caractéristique disparaisse, nous avons montré que par évaporation du solvant, un nouveau pic d'origine différente apparaît et s'explique par la mise en ordre des chaînes en solution, selon une compétition entre volume exclu et interactions électrostatiques. L'ajout d'un sel permet de favoriser le volume exclu par rapport aux interactions électrostatiques, et donc de diminuer la concentration en polyion pour laquelle la transition d'Onsager se produit.

Des mesures de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés semblent confirmer l'existence de la phase nématique pour les fortes concentrations. Il faut cependant approfondir ces mesures qui n'ont pas été faites dans de bonnes conditions expérimentales, pour être certain de nos observations, notamment en orientant les échantillons et en les observant entre lame et lamelle, sur une faible épaisseur.

Références Chapitre V

[1] C.L. Cooper, P.L. Dubin, A.B. Kayitmazer, S. Turksen ; Current Opinion in Colloid & interface Science, **10**, (2005), 52
[2] J. Xia, P.L. Dubin, H. Dautzenberg ; Langmuir, **9**, (1993), 2015
[3] N. Karibyants, H. Dautzenberg ; Langmuir, **14**, (1998), 4427
[4] R.N. Smith, L. Reven, C.J. Barrett ; Macromolecules, **36**, (2003), 1876
[5] S. Dodoo, R. Steitz, A. Laschewsky, R. von Klitzing ; Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, (2011), 10318
[6] J. Merta, V.M. Garamus, R. Willulmeit, P. Stenius ; Langmuir, **18**, (2002), 7272
[7] R. von Klitzing, B. Kolaric, W. Jaeger, A. Brandt ; Phys. Chem. Chem. Phys, **4**, (2002), 1907
[8] N. Anik, M. Airiau, M.-P. Labeau, C.-T. Vuong, J. Reboul, P. Lacroix-Desmazes, C. Gérardin, H. Cottet ; Macromolecules, **42**, (2009), 2767
[9] W. Essafi ; thèse de l'Université Paris VI (1996)
[10] F. Boué, J.-P. Cotton, A. Lapp, G. Jannink ; J. CHem. Phys., **101**, (1994), 2562
[11] M. Heinrich ; Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1998)
[12] P.-G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard ; J. Phys. (France), **37**, (1976), 1461
[13] J. Combet F. Isel, M. Rawiso, F. Boue ; Macromolecules, **38**, (2005), 7456
[14] Y. Hendrikx, J. Chavrolin, M. Rawiso, L. Liébert, M.C. Holmes ; J. Phys. Chem., **87**, (1983), 3991

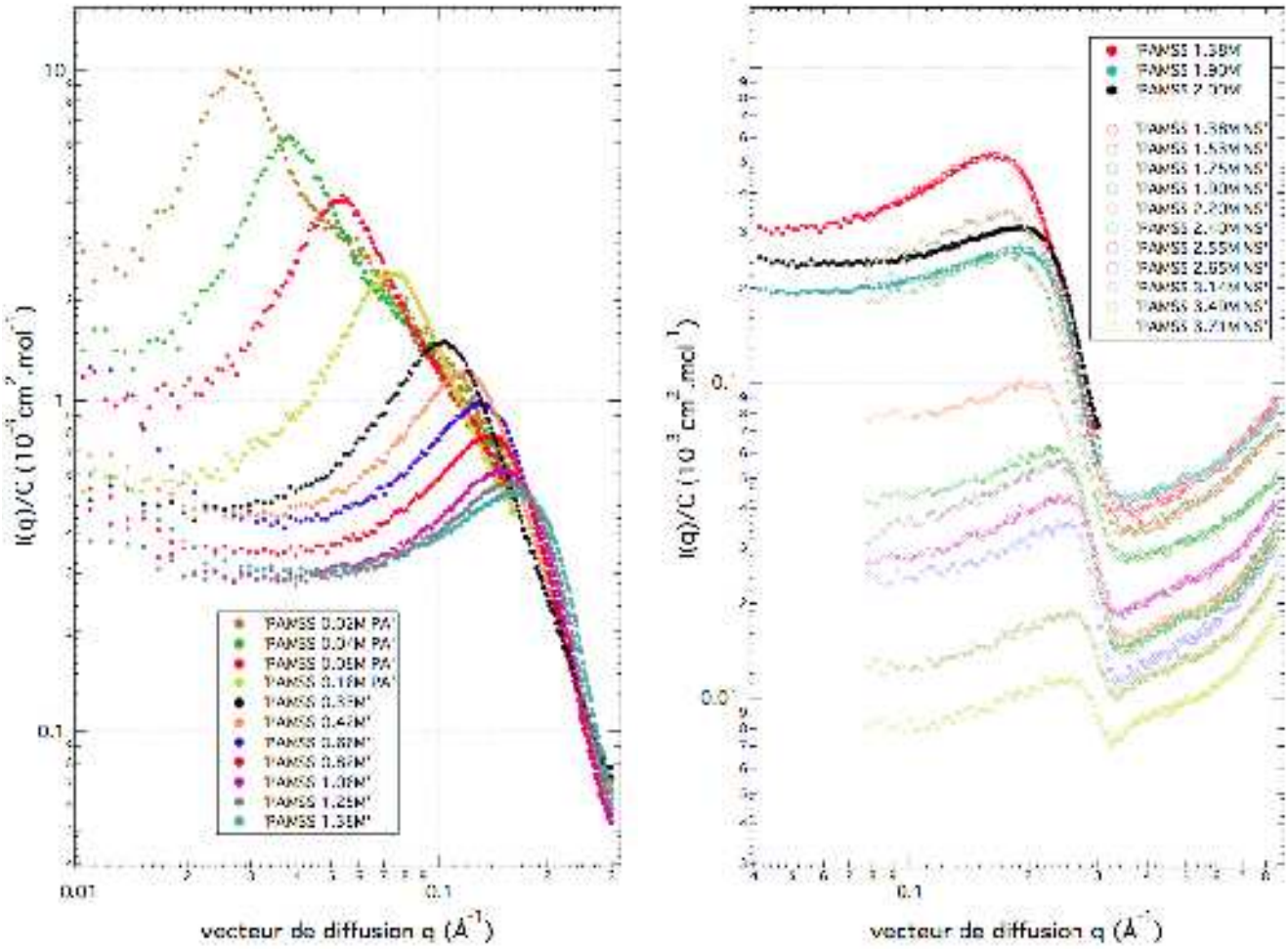
Chapitre VI : Solutions semi-diluées et concentrées de P MSSNa

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la structure des solutions aqueuses semi-diluées et concentrées, en absence de sel ajouté, d'un polyélectrolyte hydrophile semi-flexible, le Poly(αméthyle styrène sulfonate de sodium), ou P MSSNa. Sa rigidité intrinsèque, ou longueur de persistance non électrostatique, est de 24 Å (cf. Chapitre II), et l'étude de ses solutions concentrées doit nous permettre de réaliser une comparaison significative avec les résultats des deux chapitres précédents, puisqu'il s'agit d'une rigidité intermédiaire entre les deux polyions considérés précédemment. Nous avons réalisé des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles dans une large gamme de concentration, afin d'observer l'apparition d'un ordre d'orientation pour les fortes concentrations, et de comparer avec les résultats obtenus pour le PDADMAC. Ce faisant, nous avons observé la succession de 4 régimes distincts, caractérisés chacun par un exposant différent. Nous comparons et expliquons l'apparition de chaque régime avec les résultats obtenus précédemment. En calquant notre démarche sur ce que nous avons réalisé pour le PDADMAC, nous avons finalement exploré la structure des solutions de P MSS en présence de sel ajouté, et nous avons constaté que l'effet observé est différent de nos observations du Chapitre V.

A. P MSS par diffusion de rayons X en absence de sel

A.1 Intensité diffusée

La Figure VI-1 présente l'intensité diffusée par des solutions aqueuses de P MSSNa dans les régimes semi-dilué et concentré par diffusion de rayons X aux petits angles. Les courbes de la Figure VI-1 (b) sont décalées artificiellement pour plus de visibilité. On observe la présence du pic polyélectrolyte qui se déplace vers les grandes valeurs de q lorsque la concentration en polyion augmente. Le pic s'aplatit avec l'augmentation de la concentration. De façon surprenante, on ne constate pas l'oscillation du facteur de forme de deux cylindres coaxiaux pour les échantillons concentrés mesurés à grande résolution. Une hypothèse que l'on peut avancer est que le facteur de forme associé aux chaînes de P MSS diffère de celui des chaînes de PSSNa, puisqu'elles ne vérifient pas le modèle de la chaîne à longueur de persistance, mais celui de la chaîne à longueur de persistance en hélice (cf. Chapitre II).



(a) (b)

Figure VI-1 : Intensité diffusée par des solutions aqueuses de P MSSNa dans le régime de concentration semi-dilué et concentré en absence de sel par diffusion de rayons X aux petits angles

Il est possible que cela explique qu'on ne voit pas d'oscillations pour les grandes valeurs de q si la première oscillation du facteur de forme dans le cas du P MSSNa est repoussée à plus grands q. Pour l'échantillon le plus concentré de la Figure VI-1 (b), on remarque que le pic ionomère observé dans les échantillons de PSSNa et PSSH commence à pousser (cf. Chapitre IV).

La Figure VI-2 présente l'intensité diffusée pour des échantillons de P MSSNa dans le régime dit ionomère. Les courbes sont décalées artificiellement par souci de lisibilité. Comme dans le cas des échantillons de PSS, un maximum large apparaît et croît en intensité vers 0.37 $Å^{-1}$. Nous avons associé ce maximum à la distance minimum d'approche entre agrégats dans le réseau réciproque.

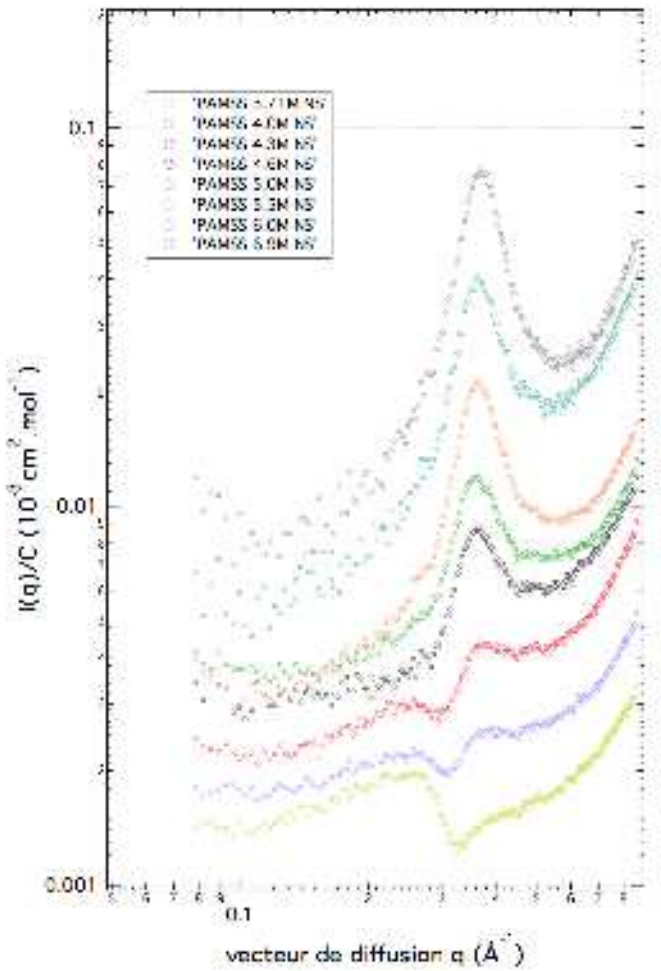
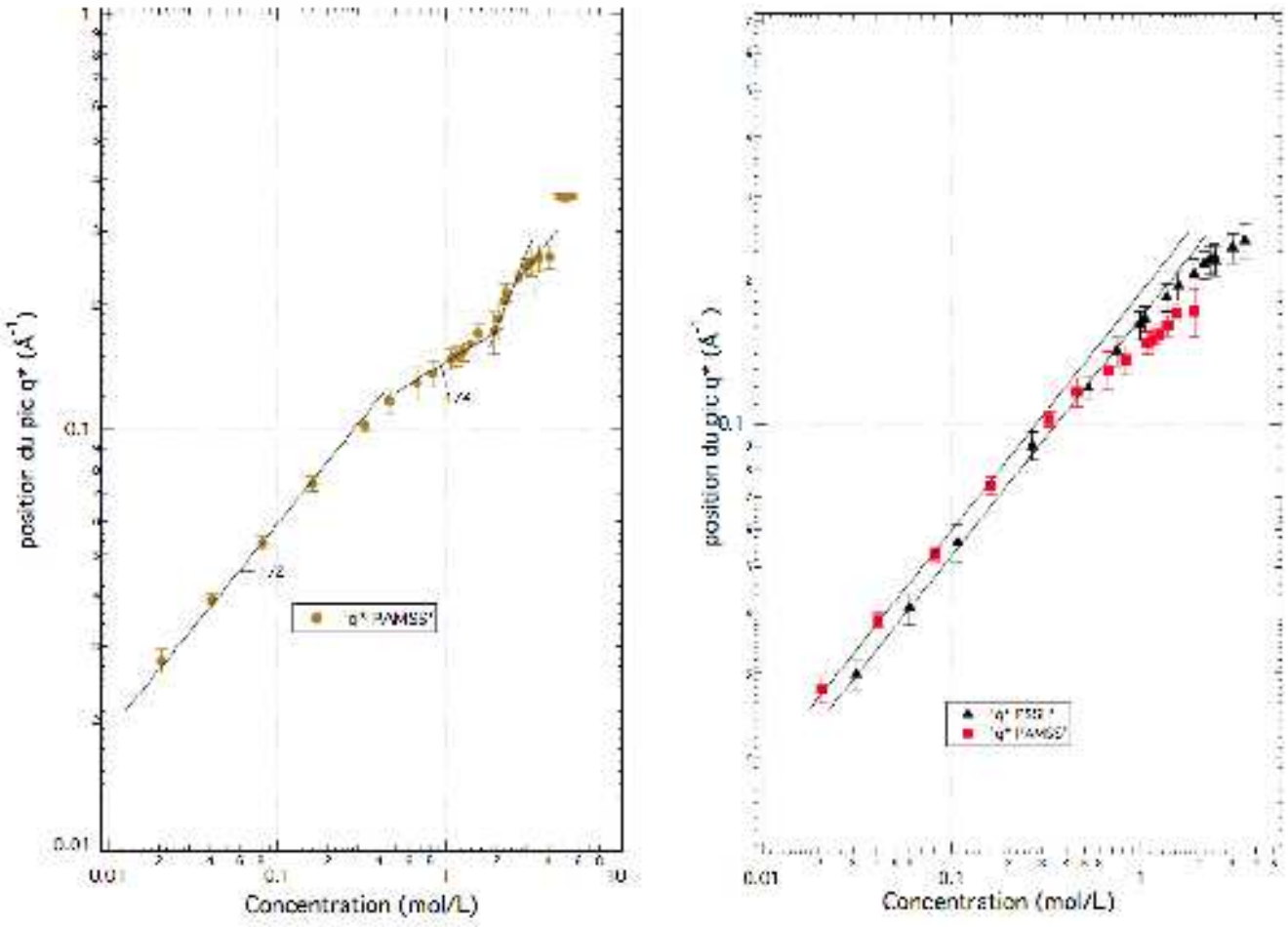


Figure VI-2 : Intensité diffusée par des échantillons de P MSS dans le régime dit ionomère en absence de sel par diffusion des rayons X aux petits angles

A.2 Position du pic

La Figure VI-3 présente la variation de la position du pic observé en fonction de la concentration en polyion. On observe dans le régime semi-dilué un exposant =0.47 très proche de l'exposant attendu dans le cadre du modèle isotrope de P.-G. de Gennes [1], et semblable à celui obtenu pour les solutions semi-diluées de PSSH, pour lesquelles la contribution du contreion est négligeable. Deux explications sont possibles. La première, mentionnée précédemment, est que le facteur de forme est différent pour les chaînes de P MSSNa, et qu'il n'influe pas sur la position du pic polyélectrolyte, comme cela se produit avec les solutions de PSSNa (cf. Chapitre IV et Combet *et al* [1]). La seconde est que la transition vers le régime concentré se produit à une concentration trop faible pour que l'influence du facteur de forme ait un effet sur q^*.



(a) (b)

Figure VI-3 : (a) Variation de la position du pic q* en fonction de la concentration pour les solutions de P MSSNa en absence de sel ajouté, en fonction de la concentration en polyion par diffusion de rayons X aux petits angles ; (b) Comparaison avec le PSSH

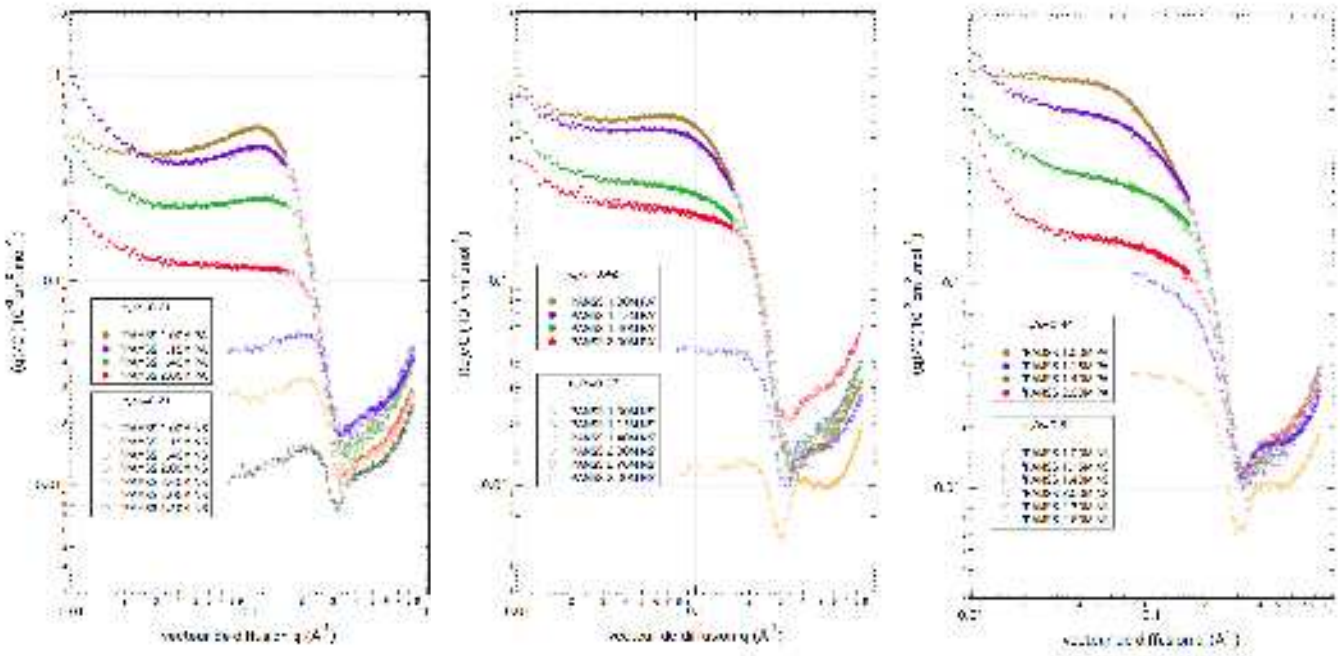
La question de la charge effective du macroion se pose. En effet, on peut penser que du fait de sa conformation en hélice, le nombre de monomères par longueur de Bjerrum change. Cependant, la Figure VI-3 (b) montre qu'il n'en est rien, puisque dans le régime semi-dilué, le q^* du P MSSNa est toujours supérieur au q^* du PSSH et il suit la droite en $c^{1/2}$ du PSSNa. On peut donc conclure que la charge effective du P MSSNa est de 0.36, comme pour le PSSNa et les autres polyélectrolytes de type vinyliques, hormis le PSSH.

Au-delà de c^{**}_{PaMSS} » 0.5 mol/L, l'exposant du régime concentré est =0.28, très proche de l'exposant 0.25 attendu. On remarque que conformément aux prévisions de Barrat et Joanny [3] (cf. Chapitre IV-D), la concentration critique d'entrée dans le régime concentré est d'autant plus faible que la longueur de persistance est élevée. Pour c $c^{PaMSS}_{cylindres}$ » 2 mol/L, on

atteint le régime de cylindres durs observé également pour le PDADMAC. Comme le P MSSNa est moins rigide que le PDADMAC, son rapport d'aspect est plus faible, et la concentration de transition vers le régime de cylindres durs est plus élevée. Pour les derniers points avant le comportement de type ionmère, on peut supposer un comportement en $c^{1/2}$, matérialisé par la droite en pointillée de la Figure VI-3 (a), mais il s'agit d'un intervalle trop faible en concentration pour être catégorique. La phase nématique est interrompue par l'apparition du comportement ionomère.

b. Le P MSSNa par diffusion de rayons X en présence de sel

Nous avons appliqué la même démarche qu'aux solutions de PDADMAC, en testant l'effet d'un sel ajouté (NaCl) sur l'apparition d'un ordre orientationnel. Cela appelle un premier commentaire qualitatif. Lors de la préparation des solutions salines de PDADMAC, à concentration égale en polyion, la viscosité des solutions est d'autant plus faible que la concentration en sel est élevée. Au contraire, les solutions de P MSSNa se sont avérées être plus visqueuses avec l'augmentation de la concentration et forment une sorte de gel.



(a) (b) (c)

Figure VI-4 : Intensité diffusée par des échantillons de PAMSSNa en présence de sel ajouté

NaCl par diffusion de rayons X (a) c_s/c=0.21 ; (b) c_s/c=0.42 ; (c) c_s/c=0.84

La Figure VI-4 présente l'intensité diffusée pour des échantillons de P MSSNa en présence de sel pour différents rapports c_s/c. Contrairement aux solutions de PDADMAC, on constate que malgré l'ajout de sel, on observe toujours le pic polyélectrolyte aux concentrations les moins élevées pour les rapports c_s/c=0.21 et c_s/c=0.42. Pour les solutions de PDADMAC, les rapports c_s/c=0.21 et 0.42 étaient suffisants pour écranter les interactions électrostatiques et faire disparaître le pic polyélectrolyte, ce qui permettait alors de voir apparaître le pic dû au comportement de cylindres durs. Ceci s'explique simplement par la différence de charge effective entre ces deux polyions. En effet, à une même concentration en polyion, et en absence de sel, la force ionique d'une solution de PDADMAC est supérieure à la force ionique d'une solution de P MSSNa. La concentration nécessaire de sel ajouté pour écranter totalement les interactions électrostatiques à longue distance est donc plus élevé pour les solutions de P MSSNa que pour les solutions de PDADMAC. On constate que les solutions de P MSSNa ne se comportent pas du tout comme celles de PDADMAC lorsque l'on ajoute du sel. On remarque notamment que les solutions pour c_s/c=0.84 ne présentent plus aucun pic. De manière assez surprenante, on observe à nouveau une oscillation aux grands vecteurs d'onde qui peut correspondre à la signature des contreions condensés mentionnée dans le Chapitre IV. Il y aurait alors une augmentation de la condensation avec la concentration permettant de révéler l'influence du facteur de forme. Il peut s'agir également des prémices du pic ionomère, notamment aux plus fortes concentrations, où un pic semble se dessiner. Malheureusement, nous ne pouvons pas tirer plus d'informations concernant la transition isotrope nématique de ces données.

Conclusions

Les solutions aqueuses de P MSSNa en absence de sel étudiées par diffusion de rayons X aux petits angles, présentent un comportement hybride entre les solutions de PDADMAC et les solutions de PSS du fait de la longueur de persistance intermédiaire du P MSSNa. Ainsi, on observe une succession de régimes de concentration pour lesquels la longueur de corrélation varie suivant des exposants distincts. Le régime semi-dilué permet de conclure que l'ajout d'un groupement méthyle ne produit pas d'effet hydrophobe, puisque l'exposant observé est très proche de 0.5, comme attendu pour les polyélectrolytes hydrophiles. La longueur de persistance inférieure à celle du PDADMAC déplace l'apparition de chaque nouveau régime vers des concentrations plus élevées. Ainsi, le régime concentré qui n'est pas accessible par SAXS pour le PDADMAC, puisque le régime de cylindres durs le masque, est observé sur un large intervalle de concentration. De même, le régime de cylindres durs débute à une concentration plus élevée que pour le PDADMAC puisque le rapport d'aspect est inférieur dans le cas du PAMMSNa. Aux plus fortes concentrations, on ne peut pas observer la phase nématique aisément, puisqu'elle n'existe que sur une mince plage de concentration. Elle est ensuite masquée par le comportement de type ionomère pour les échantillons les plus concentrés, de manière analogue aux échantillons de PSS. Les expériences menées en présence de sel ajouté n'amènent pas vraiment plus d'eau à notre moulin, et méritent une étude de rhéologie pour comprendre pourquoi la viscosité augmente en présence de sel.

Références Chapitre VI

[1] P.-G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard ; J. Phys. (France), **37**, (1976), 1461
[2] J. Combet, F. Isel, M. Rawiso, F. Boué ; Macromolecules, **38**, (2005), 7456
[3] J.-L. Barrat, J.-F. Joanny ; Adv Chem. Phys., **94**, (1996), 1

Conclusions et Perspectives

Dans cette thèse, nous avons étudié la structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes flexibles et semi-flexibles en utilisant la diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles. Notre principal but était de mettre en évidence l'apparition d'un ordre d'orientation aux fortes concentrations. Nous avons ainsi observé la succession de plusieurs régimes associés à différents domaines de concentration pour trois polyélectrolytes : le polystyrène totalement sulfoné PSS ; le poly(chlorure de diallyldimethyl ammonium) PDADMAC ; le poly(α-méthyle styrène) totalement sulfoné PαMSS.

Nous avons montré que pour les solutions aqueuses de PSS, les contreions hydronium (H^+) se condensent davantage que les contreions sodium (Na^+), ce qui diminue la charge effective des polyions. Cela se déduit de la variation de la position du pic polyélectrolyte associé à la fonction de corrélation dans le régime semi-dilué. Celle-ci suit la même loi d'échelle, $q^*\sim c^{1/2}$, mais avec un préfacteur différent qui ne peut attribuée qu'à un changement de charge effective. Les solutions aqueuses de PSS présentent ensuite un régime concentré dans lequel $q^*\sim c^{1/4}$, ce qui implique une statistique gaussienne des chaînes et des interactions élecrostatiques écrantées sur des distances supérieures à la longueur de corrélation ξ. Aux plus fortes concentrations, un régime dit « ionomère » apparaît et $q^*\sim c^0$. Toutefois, les échantillons ne sont plus vraiment des solutions. Un phénomène d'agrégation a lieu, et l'on observe un pic dans la fonction de corrélation d'une autre nature, lié à un volume exclu de type sphères dures. Les solutions aqueuses de PSS ne présentent donc aucun ordre d'orientation et cela est dû à la faible rigidité intrinsèque des polyions (10 Å).

Nous avons alors étudié un polyélectrolyte de rigidité intrinsèque plus grande (30 Å) : le PDADMAC. Pour des concentrations supérieures à 1 mol/L, soit au-delà des régimes semi-dilué et concentré pour lesquels $q^*\sim c^{1/2}$ et $c^{1/4}$, celui-ci présente un comportement de types cylindres durs encombrés (le volume exclu réalise alors un pavage de l'ensemble de la solution) caractérisé par une loi d'échelle $q^*\sim c$. L'exposant de cette loi d'échelle reliant le maximum de la fonction de corrélation à la concentration est original. Il est toutefois prévu par un modèle simple de bâtonnets encombrés, qui est décrit dans le troisième chapitre et qui annonce une transition d'Onsager à plus fortes concentrations. C'est effectivement ce que nous

observons lorsque c>2 mol/L et, dans ce régime de concentration, la loi d'échelle $q^* \sim c^{1/2}$ est caractéristique d'une phase nématique. Les valeurs de q* obtenues à partir des expériences de diffusion de neutrons et de rayons X ne sont toutefois pas identiques. Cela résulte des pondérations distinctes dans les fonctions de corrélation mesurées avec les neutrons et les rayons X des polyions et contreions. Les neutrons fournissent un signal essentiellement dû aux polyions alors que les rayons X révèlent aussi le signal relatif aux contreions. Cela conduit à des fonctions de corrélation intermoléculaires distinctes, ce qui est inhabituel. Le rapport d'aspect du volume exclu est en effet différent pour les polyions et les contreions. Ces derniers étant davantage mobiles, le volume exclu ne peut que décroître. Évidemment, la transition isotrope-nématique dépend du volume exclu. Le changement de son rapport d'aspect explique aussi que le régime concentré n'est pas visible par diffusion de rayons X, puisque le régime de cylindres durs encombrés le masque. Nous avons poursuivi notre étude en considérant des solutions aqueuses en présence de sel ajouté, et nous avons constaté que la concentration critique diminue lorsque la concentration en sel augmente. Le volume exclu est alors favorisé par rapport aux interactions électrostatiques qui sont davantage écrantées, et l'orientation parallèle des polyions est favorisée par rapport à l'orientation perpendiculaire. Pour des concentrations élevées en sel, le régime de cylindres durs encombrés disparaît et l'on observe une transition entre la phase isotrope telle que décrite par de Gennes *et al*, directement vers la phase nématique. Nous avons réalisé des mesures de biréfringence tests dans la phase nématique. Bien que positives, elles méritent d'être poursuivies.

Les solutions de P MSS montrent un comportement mélangeant les comportements caractéristiques des deux autres polyélectrolytes. Cette observation est en accord avec la rigidité intrinsèque intermédiaire (24 Å) du P MSS. Nous avons ainsi constaté que la concentration critique c^{**} d'apparition du régime concentré dépend fortement de la longueur de persistance, en accord avec les travaux théoriques de Barrat et Joanny. Le P MSS montre également l'existence d'un ordre d'orientation, mais le rapport d'aspect du volume exclu est trop petit pour que l'on puisse l'observer sur un large domaine de concentration, car le comportement « ionomère » intervient rapidement après la transition d'Onsager.

À notre connaissance, ce travail expérimental constitue la première preuve de l'existence d'un ordre d'orientation dans les solutions de polyélectrolytes flexibles ou semi-flexibles. Ce travail peut donc être une ouverture vers l'étude d'autres polyions pouvant présenter une phase nématique. Il serait par exemple intéressant d'étudier un polyélectrolyte

de longueur de persistance non-électrostatique comparable à celle du PDADMAC mais avec une distribution de charges le long de la séquence chimique dynamique (annealed). En effet, nos résultats ont tous été obtenus sur des polyélectrolytes forts, à distribution de charges statique (quenched). L'acide hyaluronique nous semble être un très bon candidat. Il serait également intéressant de poursuivre les travaux que nous avons commencés sur les solutions de PSS concentrés, en utilisant la méthode du contraste moyen nul en diffusion de neutrons pour séparer les corrélations intramoléculaires des corrélations intermoléculaires afin de voir si la décroissance en q^{-4} observée est réellement attribuable à une séparation en microphases. Sur ce point, une étude en température pourrait également être utile.

Philippe LORCHAT

Structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes fortement chargés

Résumé

Nous étudions la structure des solutions concentrées de polyélectrolytes (PE). Celle-ci n'a fait l'objet que de rares études expérimentales et aucun ordre d'orientation n'a jamais pu être observé dans les solutions de PE flexibles et semi-flexibles, bien que des travaux théoriques, basés sur l'approche d'Onsager, prévoient l'apparition d'une phase nématique aux fortes concentrations. Nous avons mesuré la position q^* dans l'espace réciproque du pic présent dans la fonction de corrélation des solutions de PE fortement chargés obtenue par diffusion de rayonnement (DXPA et DNPA), et avons confronté sa variation avec la concentration c aux lois d'échelles théoriques $q^* \sim c^a$. Nous avons combiné des très fortes concentrations avec une haute résolution spatiale. La rigidité intrinsèque du PE est le paramètre clef de l'étude. En effet, le PSS, PE flexible, présente 3 régimes déjà connus : a=1/2 -régime semi-dilué- a=1/4 -régime concentré- un régime « ionomère » aux plus fortes concentrations pour lequel a=0. Le PDADMAC, PE semi-flexible, présente un comportement plus original puisque 4 régimes se succèdent : régimes semi-dilué et concentré avec a=1/2 et 1/4, puis deux régimes pour lesquels a=1 puis 1/2 qui sont totalement inédits. Le PaMSS, de rigidité intrinsèque intermédiaire, présente un comportement ambivalent, puisque les régimes semi-dilué et concentré précèdent un régime où a=1, puis un comportement « ionomère ». Nous introduisons un modèle simple permettant d'interpréter la succession des régimes a=1 puis 1/2 par l'apparition d'un ordre d'orientation. Nous discutons aussi les différences observées par DXPA et DNPA, et le rôle de la force ionique, variée par ajout de sel.

Mots-clefs: polyélectrolyte ; solutions denses ; SAXS ; SANS ; ordre d'orientation ; Poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ; Polystyrène sulfoné ; Poly(alpha-méthylstyrène sulfonate)

Résumé en anglais

The structure of concentrated polyelectrolyte (PE) solutions is studied. There is a lack of experimental data on these systems. Specifically, no orientational order has ever been observed in solutions of flexible or semi-flexible PE, even though the existence of a nematic phase has been theoretically predicted at high concentration. We have measured the position q^* in the reciprocal space of the peak that is present in the correlation function of aqueous solutions of highly charged PE, obtained by scattering measurements (SAXS and SANS). We combined high spatial resolution and a very wide concentration range to compare the variation of q^* versus the concentration c, with the predicted scaling laws $q^* \sim c^a$. The intrinsic stiffness of PE is the key parameter of our study. Indeed, PSS, a flexible PE, exhibits 3 regimes already described: a=1/2 -semi-dilute regime- a=1/4 -concentrated regime- an "ionomeric" regime at extreme concentrations, for which a=0. PDADMAC is semi-flexible and exhibits a unique series of exponents involving 4 regimes: semi-dilute and concentrated regimes with a=1/2 and 1/4, followed by 2 regimes associated with a=1 and 1/2 respectively, which are new and unpredicted for PE solutions. PaMSS has an intermediate intrinsic stiffness, and exhibits hybrid behaviour. The semi-dilute and concentrated regimes are followed by an a=1 regime, and then an "ionomeric" regime for extreme concentrations. We introduce a simple model which explains the succession of the a=1 and 1/2 regimes as the appearance of an orientational order. We also discuss the differences between SAXS and SANS measurements, and the role played by the ionic strength, when salt is added.

Keywords: polyelectrolyte ; dense solutions ; SAXS ; SANS ; orientational order ; Polystyrene sulfonate ; Poly(diallyldimethylammonium chloride) ; Poly(alpha-methylstyrene sulfonate)