

Marie-Noëlle SPITERI

*Conformation et corrélations spatiales dans les solutions de polyélectrolytes: étude par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles.*

Thèse soutenue à l'Université de Paris-Sud Orsay, 1997.

## Résumé:

Grâce à la technique particulière de contraste moyen nul (ZAC), la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) permet d'avoir accès de façon directe au signal intrachaîne (facteurs de forme) dans les solutions semi diluées de polyélectrolytes, où les chaînes sont enchevêtrées. Une autre mesure mène alors au signal interchaînes (structure). Nous étudions:

- les effets d'écrantage électrostatique en ajoutant du sel dans des solutions aqueuses de polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa) totalement chargé (taux de charge  $f=1$ ): les chaînes semblent adopter une conformation vermiforme. Leur longueur de persistance varie comme  $I^{-1/3}$  ( $I$  est la force ionique), c'est-à-dire de la même façon que la distance entre ions libres qui, dans ces régimes de forte concentration, semble être la longueur d'écran à la place de celle proposée par Debye-Hückel.

- les effets d'hydrophobicité dans les solutions de PSSNa partiellement chargés ( $f<1$ ): ils mènent à un collapse progressif des chaînes lorsque leur taux de charge diminue.

- les effets d'écran et de condensation en faisant varier le taux de charge  $f$  du PSSNa ( $f$  supérieure à la valeur seuil de Manning  $f_{\text{Manning}}$ ) dans un solvant polaire, le DMSO: les chaînes, vermiformes, présentent à tout  $f$  la même longueur de persistance, qui varie avec la force ionique en  $I^{-0.4}$ .

- les effets de la variation de  $f$  dans le cas d'un polyion hydrophile faiblement chargé ( $f<f_{\text{Manning}}$ ), le poly(acide acrylate de sodium-co-acrylamide). Les résultats sont préliminaires: il semble que les chaînes sont constituées de blobs électrostatiques dont la taille augmente lorsque  $f$  diminue.

## INTRODUCTION GENERALE

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupements dissociables par des solvants polaires. Une partie des charges reste fixée le long du polyion ainsi formé, tandis que les charges opposées, les contre-ions, sont susceptibles de se mouvoir librement dans la solution.

L'existence de ces charges confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles. On peut citer par exemple les propriétés épaississantes et gélifiantes dans l'eau, utilisées dans la fabrication des mousses alimentaires ou dans la récupération du pétrole, ou encore les propriétés de rétention d'eau des gels, utilisés dans les couches pour bébés. Le champ d'application de ces systèmes est donc très vaste et s'étend encore à des secteurs comme la médecine, la cosmétologie, l'agro-alimentaire ou la papeterie.

Si les propriétés macroscopiques des polyélectrolytes sont beaucoup utilisées depuis longtemps, leur comportement à l'échelle microscopique est mal compris. La théorie, en particulier, est difficile: aux interactions à courte portée (volume exclu, Van der Waals) viennent s'ajouter des interactions à longue portée (interactions électrostatiques) qui peuvent être écrantées à moyenne échelle par la présence des ions libres en solution ou à courte échelle par des effets de localisation des contre-ions sur la chaîne (condensation, adsorption). On a ainsi de nombreuses compensations énergétiques partielles qui sont autant de complications.

La diversité de ces interactions, en particulier en régime semi-dilué (où les chaînes sont interpénétrées) se caractérise par une grande quantité de longueurs caractéristiques qui interviennent pour paramétrer les systèmes.

Notre travail est une étude statique des solutions de polyélectrolytes. Nous n'aborderons pas les effets dynamiques ou rhéologiques.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les principales théories existantes concernant la structure et la conformation des macromolécules ainsi que les effets des facteurs agissant sur les chaînes (force ionique, qualité du solvant, concentration en chaînes...).

- L'originalité de l'étude proposée provient du fait que nous mesurons de façon directe, et en régime semi-dilué, le facteur de forme ainsi que le facteur de corrélation interchaînes des solutions de polyélectrolytes.

Dans le cas usuel des colloïdes chargés indéformables, le facteur de forme est constant et l'arrangement interparticules est gouverné par les interactions électrostatiques. Dans le cas des polymères neutres flexibles, la conformation résulte de la réponse aux contraintes stériques imposées par les autres chaînes. Pour les polyélectrolytes, la situation est intermédiaire. Une situation simple serait que leur forme, variable, soit déterminée essentiellement par les petits ions en solution (contre-ions ou coions) tandis que leur arrangement (lié aux interactions stériques) se décide à forme donnée. La situation simple opposée serait que les interactions interchaînes influent également sur la conformation, et qu'il n'y ait finalement qu'une seule longueur caractéristique (modèle isotrope).

- Le moyen mis en oeuvre pour mesurer l'inter et l'intrachaîne est une technique particulière de contraste, applicable uniquement aux petits angles (DNPA). Cette technique, déjà utilisée antérieurement, a été largement utilisée et développée dans notre travail, dont elle a été un moyen d'étude quasi unique pendant les deux ans et demi de cette thèse.

Il s'agit d'une technique assez lourde qui nécessite l'emploi de chaînes deutériées et hydrogénées dans un solvant qui est également en partie deutérié et en partie hydrogéné. Tout ceci doit être fait dans des proportions bien particulières qui seront détaillées dans le chapitre II. Ce dernier décrit également les synthèses (assez lourdes) des trois types de polyions utilisés.

Notre travail se décompose en quatre parties, que nous avons menées en parallèle.

Dans le chapitre III, nous étudierons l'effet de sel ajouté (qui écrante les interactions électrostatiques) sur des solutions de polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa) totalement chargé ( $f=1$ ) dans l'eau. La chaîne semble adopter une conformation vermiforme, caractérisée par une longueur de persistance  $l_p$  (longueur sur laquelle la chaîne est rigide). Nous avons mis en évidence une loi de variation particulière de  $l_p$  en fonction de la force ionique  $I$ , loi qui s'applique pour des régimes de forte concentration en ions.

Dans le chapitre IV, nous nous intéresserons à l'effet du taux de charge ( $f<1$ ) du PSSNa en milieu aqueux. L'intérêt de cette démarche est d'étudier le comportement hydrophobe des chaînes partiellement chargées (mais telles que  $f$  est supérieur à la valeur seuil de Manning:  $f_{\text{Manning}} \sim 0,35$ ). On observe la disparition de la conformation vermiforme observée pour  $f=1$ , et l'apparition d'un collapse.

Dans le chapitre V, nous avons analysé l'effet d'écran en faisant varier cette fois le taux de charge  $f$  de ces mêmes polyions dans un solvant polaire, le diméthylsulfoxyde (DMSO). Dans ce solvant, les chaînes adoptent à nouveau une conformation vermiforme, quel que soit  $f$ .

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons observé en milieu aqueux un autre polyion, un copolymère poly(acide acrylate de sodium-co-acrylamide), faiblement chargé ( $f < f_{\text{Manning}}$ ) et totalement hydrophile. Le facteur de forme a une allure très différente ; sa variation avec le taux de charge semble s'accorder avec l'idée de blob électrostatique (taille en dessous de laquelle les interactions électrostatiques sont dominées par l'agitation thermique). Mais l'analyse n'a pu être poursuivie, faute de temps.



# CHAPITRE I

## CONTEXTE THEORIQUE ET EXPERIMENTAL

### INTRODUCTION: LONGUEURS CARACTERISTIQUES

Le but de ce chapitre est de donner un aperçu des connaissances sur la statique des solutions de polyélectrolytes, du point de vue des théories (nous nous sommes appuyés sur la revue de Barrat et Joanny<sup>1</sup>) et de la diffusion de rayonnement.

L'existence des charges le long de la macromolécule induit des interactions électrostatiques à longue ou moyenne portée (écranage par les contre-ions libres), qui vont s'ajouter aux interactions à courte portée classiques (de type volume exclu). Il existe de nouvelles grandeurs caractéristiques, qui s'ajoutent à celles qui décrivent classiquement les systèmes de polymères neutres. Pour ces derniers, on définit:

- la taille  $a$  du monomère,
- la longueur de contour  $L = N.a$  ( $N$  nombre d'unités monomériques),
- la taille  $\xi_T$  du blob thermique en dessous de laquelle la chaîne est toujours Gaussienne,
- la longueur bout à bout  $R$ ,
- le rayon de giration  $R_g$  des chaînes

et, pour les solutions semidiluées,

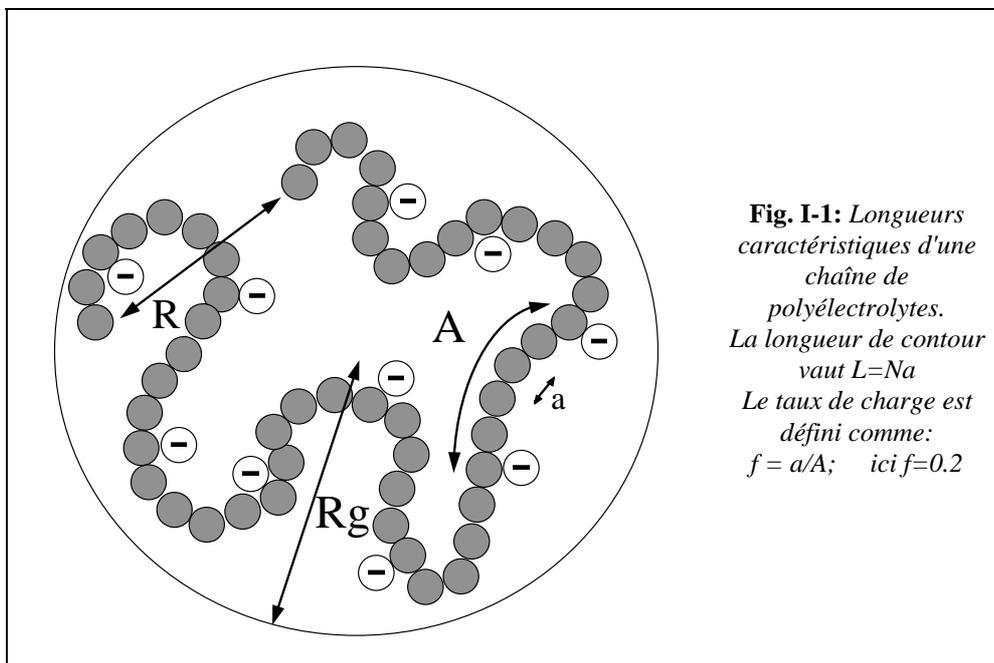
- la longueur de corrélation interchaînes  $\xi$ , une sorte de distance entre parties de chaînes, en d'autres termes la taille du blob à volume exclu.

Dans le cas des polyélectrolytes, il faut d'abord connaître certains paramètres électrostatiques :

- Le taux de monomères chargés,  $f$  (« taux de charge »), tel qu'attendu de la synthèse ( $f_{\text{chim}}$ ), ou après condensation ou adsorption ( $f_{\text{eff}}$ ).
- La force ionique  $I$ , qui dépend de l'ensemble des ions libres de la solution, donc de la concentration en contre-ions dissociés  $f_{\text{eff}}c$  et en sel ajouté  $c_s$ .

On peut alors définir plusieurs longueurs :

- La distance curviligne  $A$  entre les charges le long de la chaîne. ( $A = f a$ ). Dans l'ensemble des travaux théoriques exposés, la répartition des charges est supposée homogène (Fig. I-1).
- La longueur de Bjerrum  $l_B$ , telle que  $e^2/(4\pi\epsilon l_B) = kT$  ( $e$  correspond à une charge élémentaire,  $\epsilon$  est la permittivité du milieu,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue). Elle correspond à la taille au-dessus de laquelle l'interaction électrostatique entre 2 charges élémentaires devient supérieure à l'énergie thermique  $kT$ .



**Fig. I-1:** Longueurs caractéristiques d'une chaîne de polyélectrolytes. La longueur de contour vaut  $L=Na$ . Le taux de charge est défini comme:  $f = a/A$ ; ici  $f=0.2$

- La longueur d'écran  $\kappa^{-1}$ , qui est l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées. Dans l'ensemble des théories exposées, elle correspond à la longueur de Debye-Hückel  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$ :

$$\kappa_{\text{DH}}^{-1} = (4\pi l_B I)^{-1/2} \sim I^{-1/2} \quad (\text{I-1})$$

où  $I$  est la force ionique de la solution.  $\kappa_{DH}^{-1}$  est définie à partir du potentiel du même nom  $\varphi(r)=(e/4\pi\epsilon)\exp(-r\kappa)$ , pour un gaz idéal d'ions, dans la pratique peu dense. Nous montrerons dans les chapitres III et V que ce n'est pas toujours la longueur pertinente. Pour des concentrations plus fortes il peut être utile de considérer la distance entre ions  $d_i$ .

Les deux dernières longueurs qui dépendent des paramètres électrostatiques sont :

- La longueur de persistance des chaînes,  $l_p$ , qui caractérise la taille sur laquelle la chaîne est rigide (elle peut être calculée à partir d'une description de type loi d'échelles, ou d'un calcul purement analytique).
- La taille  $\xi_e$  du blob électrostatique, au-dessous de laquelle les chaînes ne sont pas sensibles aux interactions électrostatiques, et sont donc Gaussiennes, à volume exclu ou collapsées suivant l'écart à la température  $\theta$ .

Par analogie avec le cas des solutions semi diluées de polymères neutres (pour lesquelles il n'existe qu'une longueur dans le modèle isotrope, la taille des blobs  $\xi$ ), on pouvait imaginer qu'une seule longueur suffirait à décrire le système. En fait, nous allons voir que les systèmes de polyélectrolytes sont beaucoup plus complexes.

Dans la suite de ce chapitre, nous commencerons (partie I) par décrire la conformation d'une chaîne seule dans l'espace. Cela nous permettra d'introduire les longueurs caractéristiques (longueur de persistance  $l_p$  et blob électrostatique  $\xi_e$ ).

Nous considèrerons en partie II un régime beaucoup plus fréquent en pratique, le régime semi dilué : les chaînes étant très étendues leur interpénétration a lieu dès les très basses concentrations. Nous verrons dans notre travail expérimental (chapitres III à VI) que nous pourrons avoir accès aux deux longueurs  $\xi_e$  et surtout  $l_p$ , à laquelle nous nous intéresserons tout particulièrement.

Nous consacrerons donc la partie III aux théories sur la longueur de persistance.

Enfin, en partie IV, nous parlerons brièvement de résultats expérimentaux :

- sur des grandeurs macroscopiques: pression osmotique, coefficient d'activité, qui donnent accès à un taux d'ions non condensés différent de celui des mesures de  $l_p$ .
- obtenus en diffusion de rayonnement avant ce travail.

*Remarque :* Dans un but de généralisation, la présentation qui suit prend en compte le blob électrostatique dans de nombreux cas. En pratique, les Chapitres III à V traitent de forts

taux de charge : les blobs électrostatiques sont invisibles et la description la plus utilisée sera la chaîne vermiforme, c'est-à-dire Gaussienne à grande échelle et rigide à petite échelle en dessous de la longueur de persistance  $l_p$ .

## I- CONFORMATION D'UNE CHAÎNE ISOLEE.

Cette description de base s'applique en pratique au cas suffisamment dilué où les chaînes ne subissent pas l'influence des autres. Le point de départ est le suivant: les polyions sont supposés idéalement flexibles, en bon solvant (la permittivité diélectrique  $\epsilon$  est supposée constante). On considère de plus que les contre-ions sont tous dissociés, et libres de se mouvoir à de grandes distances de la chaîne. Enfin il n'y a pas d'écrantage des forces Coulombiennes : la longueur d'écran  $\kappa^{-1}$  est infinie. Dès qu'elle est supérieure à  $L$ , la conformation à l'échelle de la chaîne est étirée :

$$R \sim Na \quad (I-2)$$

Cette conformation allongée a été retrouvée par différentes méthodes: considérations énergétiques, résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann<sup>2,3</sup>, méthode variationnelle<sup>4</sup>, lois d'échelle<sup>5</sup>, théorie de champ moyen<sup>6</sup>.

Les modèles de conformation globulaire<sup>7,8,9,10</sup> proposés depuis les années 50 ont été abandonnés, car ils ne décrivent pas correctement la conformation observée expérimentalement.

### I-1- Chaîne très chargée; condensation.

Lorsque le taux de charge  $f$  le long des chaînes est élevé (supérieur à une valeur seuil,  $f_{\text{Manning}}$ , que nous allons définir), une partie des contre-ions devrait rester proche du macroion, et être totalement liée à celui-ci, ou partiellement seulement (bloquée à une distance finie). Il s'agit d'effets de condensation, que nous aurons à considérer dans les chapitres III à VI. Nous allons citer deux démonstrations, qui mettent en lumière ces deux types d'états liés.

*I-1-a- Condensation de Manning:*

Le processus de condensation proposé par Manning<sup>11,1</sup> après les premiers calculs d'Oosawa<sup>15</sup> par exemple, concerne une chaîne rigide. Sa taille  $L_r$  est beaucoup plus grande que la taille des unités monomériques  $a$ , elle porte une fraction  $f$  de charges monovalentes distantes de  $A$ . La chaîne est modélisée par un fil infiniment fin ayant une densité linéique de charges uniforme. Dans ces conditions, le potentiel électrostatique créé par la chaîne à une distance  $r \ll L_r$  s'écrit (on néglige la contribution des contre-ions) :

$$\varphi(r) = (e/4\pi\epsilon A) \ln(r) = (2kTl_B/eA) \ln(r) \quad (\text{I-3})$$

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

$$n(r) = n_0 \exp(-\varphi(r)) \sim r^{-2l_B/A} \quad (\text{I-4})$$

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

$$p(r) = \int_0^r 2\pi r' n(r') dr' = 2\pi n_0 \int_0^r r'^{(1-2l_B/A)} d(r') \quad (\text{I-5})$$

La dernière intégrale ne converge en 0 que si la puissance de  $r$  est supérieure à  $-1$ , c'est à dire si  $A > l_B$ . Dans ces conditions, on considère qu'il n'y a pas de condensation. En revanche, si  $A < l_B$ , l'intégrale diverge. Il est donc nécessaire d'admettre que dans ces conditions, il y a condensation, de telle façon que la distance entre charges dissociées  $A_{\text{eff}}$  rétablit la relation  $A_{\text{eff}} > l_B$ . La longueur de Bjerrum revêt alors un nouveau sens physique: c'est la longueur minimale entre deux charges dissociées le long de la chaîne. Le seuil de Manning s'écrit donc:  $f_{\text{Manning}} = a/l_B$ .

En pratique, la chaîne n'est pas infiniment fine (elle possède un rayon axial). La borne inférieure de l'intégrale doit donc être finie (plus de divergence). Malgré cela, la valeur seuil prédite pour la condensation est assez bien vérifiée. Il a été observé expérimentalement que pour des taux chimiques  $f_{\text{Chim}}$  inférieurs à  $f_{\text{Manning}}$ , les propriétés (pression osmotique, facteur de structure) dépendaient du taux de charge. Ils n'en dépendent plus au dessus du seuil de Manning<sup>12,13</sup>.

*I-1-b Modèle de Fuoss, Katchalsky, et Lifson.*

Par une approche de Poisson-Boltzmann, les auteurs<sup>14,1</sup> font un calcul du potentiel électrostatique créé par une chaîne rigide, infiniment longue, entourée de son nuage de contre-ions. Cette chaîne fait partie d'un ensemble de macroions, tous parallèles entre eux. En fait, la présence des autres chaînes (de densité par unité de surface  $\Gamma$ ), impose une surface équipotentielle où le champ électrique créé par la macromolécule disparaît. Ainsi, la chaîne et ses contre-ions contenus dans chaque cylindre, sont considérés comme indépendants, bien que nous ne soyons pas à proprement parler en régime dilué. La surface équipotentielle peut être approximée par un cylindre de rayon  $R=(1/\pi\Gamma)^{1/2}$ . En résolvant avec ces conditions aux limites l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\varphi(r)=-\kappa_{DH}^2 \exp-\varphi(r) \quad (I-6)$$

on obtient un potentiel  $\varphi(r)$  qui dépend de façon critique du paramètre de charge  $f$ , avec deux expressions différentes au dessus et au dessous du seuil de Manning. La distribution des ions est déterminée  $\varphi(r)$ .

En résumé, près du polyion, l'énergie d'interaction entre les contre-ions et la chaîne est très supérieure à  $kT$  (donc au terme entropique) ; les contre-ions peuvent être considérés comme confinés à une distance finie des chaînes. Cette énergie d'interaction est en revanche plus faible que  $kT$  loin de la chaîne, où les ions se comportent comme libres.

*I-1-c Localisation effective des contre ions.*

La condensation peut donc s'interpréter comme une non dissociation des groupements chargés de la macromolécule si on prend le modèle de Manning au pied de la lettre. En fait, elle peut également s'interpréter comme une quantité de contre-ions piégée au voisinage de la chaîne, ce qui apparaît plus clairement dans le deuxième modèle (Fuoss et Katchalsky). On peut donc penser que les contre-ions vont pouvoir se mouvoir librement le long de la chaîne, longitudinalement, dans une gaine de taille finie.

L'effet de condensation en solution diluée a été aussi étudié<sup>15,16,17,18</sup> dans le cas de chaînes gaussiennes avec des distributions de charges discrètes. On en déduit une

condensation plus importante au milieu de la macromolécule. Mais une telle distribution inhomogène sera considérablement modifiée par la présence d'autres chaînes, en particulier en régime interpénétré. Cet effet ne devrait donc pas concerner nos expériences.

### I-2- Faible taux de charge: blob électrostatique.

En admettant le principe d'une condensation, un taux de charge  $f$  inférieur à  $f_{\text{Manning}}$  peut être considéré comme un taux de charge faible.

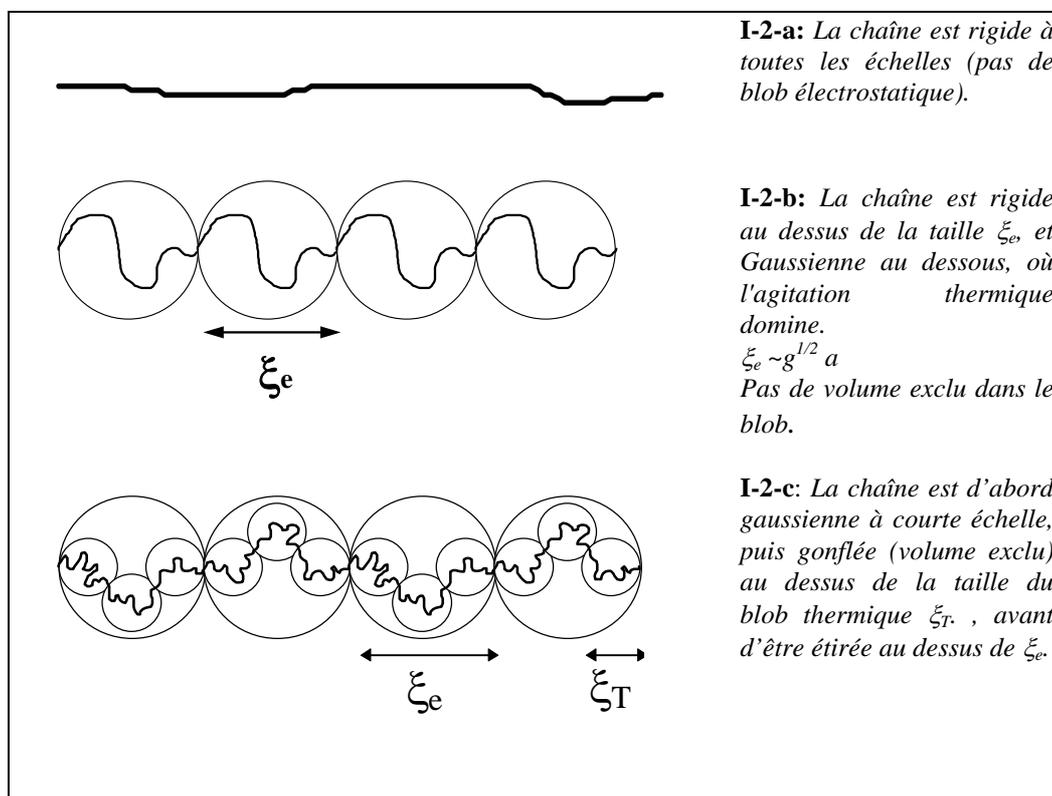
Le fait que l'on obtienne une relation linéaire entre  $R$  et  $N$  n'implique pas que la chaîne est étirée à toutes les échelles (Fig. I-2-a). En effet, pour  $f$  suffisamment faible, les corrélations entre monomères peuvent ne pas être affectées par l'énergie électrostatique aux courtes distances, au dessous d'une taille de blob électrostatique  $\xi_e$ , telle que l'énergie électrostatique soit égale à l'énergie thermique  $kT$ :

$$(gfe)^2/4\pi\epsilon\xi_e=kT. \quad (\text{I-7})$$

soit

$$\xi_e=(gfe)^2/4\pi\epsilon kT=(gf)^2l_B \quad (\text{I-8})$$

où  $g$  est le nombre de monomères par blob.



**Fig. I-2:** Polyélectrolyte en bon solvant. Dans tous les cas  $R \sim N$ .

Nous considérons ici le régime de bon solvant. A l'intérieur du blob, la chaîne sera sensible aux effets de volume exclu, au dessus de la taille  $\xi_T$  du blob thermique.

- Si  $\xi_T > \xi_e$ , la chaîne est Gaussienne jusqu'à  $\xi_e$  (Pfeuty<sup>6</sup>, De Gennes et al.<sup>5</sup>) et:

$$\xi_e^2 = ga^2 \quad (\text{I-9})$$

d'où:

$$\xi_e = a \cdot (l_B/a)^{-1/3} f^{-2/3} \quad (\text{I-10})$$

et  $g = (l_B/a)^{-2/3} f^{-4/3}$  . (I-11)

Aux plus grandes échelles la chaîne est un alignement de blobs électrostatiques  $\xi_e$ , (Fig. I-2- b).

- Si  $\xi_T < \xi_e$ , la chaîne sera successivement Gaussienne, puis gonflée et enfin étirée (Fig. I-2- c).

### I-3- Mauvais solvant

Nous avons, ci dessus, implicitement considéré un bon solvant (chaîne à volume exclu), ou un solvant thêta (chaîne Gaussienne). C'est-à-dire que le bilan de l'entropie et de l'enthalpie de mélange (interactions dipolaires et de dissociation ionique confondues) était négatif ou nul. Le mélange polymère-solvant était donc favorable. Nous serons amenés au chapitre IV à discuter le cas opposé, dit de mauvais solvant. Pour un polymère neutre, la chaîne est alors collapsée.

Pour les polyélectrolytes en mauvais solvant, il y a d'abord deux situations extrêmes:

- ◆ Si la qualité du solvant est suffisamment mauvaise, on observe une transition de l'état globalement étiré vers un état effondré globulaire (Bae-Yeun Ha et al.<sup>19</sup>, théorie variationnelle auto-cohérente) :

$$R \sim N^{1/3} a \quad (\text{I-12})$$

◆ Si les effets électrostatiques sont supposés encore importants, la chaîne (faiblement chargée, flexible) est toujours globalement étirée, d'où:

$$R \sim Na$$

(I-13)

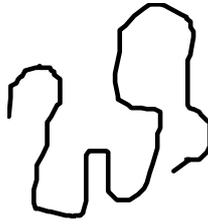
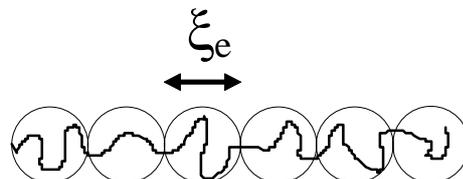
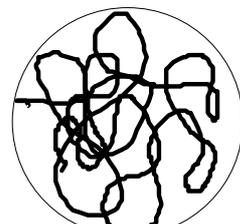
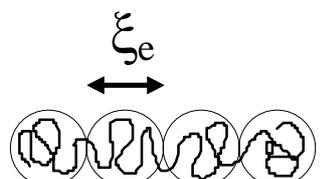
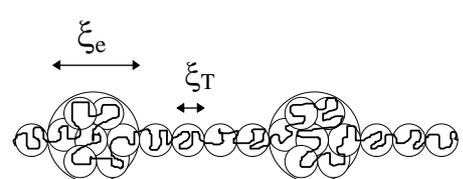
	Polymère neutre	Polyion
Chaîne en bon solvant	 $R \sim N^{3/5} a$	 $g \sim (l_B/a)^{-2/3} f^{-4/3}$ $\xi_e \sim a (l_B/a)^{-1/3} f^{-2/3}$
Chaîne en mauvais solvant.	 $R \sim N^{1/3} a$	 $g \sim \tau (l_B/a)^{-1} f^{-2}$ <i>(modèle de Dobrynin<sup>20</sup>)</i>
		 <i>modèle de collier de perles (Dobrynin<sup>22</sup>)</i>

Fig. I-3: Comparaison des chaînes en bon et mauvais solvant.

Entre ces deux extrêmes, on peut ensuite imaginer des états intermédiaires spécifiques :

1) La chaîne est un alignement de blobs, appelés par généralisation, électrostatiques (Dobrynin et al.<sup>20</sup>, à la suite de Khokhlov<sup>21</sup>), à l'intérieur desquels la chaîne est collapsée au lieu d'être gonflée. Pour passer à une configuration allongée l'énergie électrostatique du blob doit être supérieure à l'énergie interfaciale des monomères externes, exposés au solvant (au lieu de l'énergie thermique en bon solvant):

$$(fg)^2 e^2 / 4\pi\epsilon\xi_e = (fg)^2 l_B kT / \xi_e \sim \Gamma \xi_e^2 \quad (\text{I-14})$$

où  $\Gamma$  est la tension interfaciale ( $=\tau^2.kT/a^2$ ;  $\tau$  étant la température réduite). Ici les blobs sont plus compacts. Le nombre de monomères par blob  $g$  ( $\sim \tau (\xi_e/a)^3$ ) est proportionnel à  $\xi_e^3$  au lieu de  $\xi_e^2$ , si bien qu'à un terme multiplicatif près ( $\tau^2.\xi_e^2$ ), l'équation I-10 donne

formellement la même équivalence qu'en bon solvant:

$$\xi_e \sim a. (l_B/a)^{-1/3} f^{-2/3} \quad (\text{I-15})$$

Si la taille du blob électrostatique est la même en dessus ou en dessous de  $\theta$ , en revanche le nombre de monomères par blob thermique n'est pas le même, et le nombre de monomères par blob électrostatique est plus grand en mauvais solvant (chaîne collapsée):

$$g \sim \tau .(l_B/a)^{-1} f^{-2} \quad (\text{I-16})$$

Du point de vue de la transition polymère neutre  $\rightarrow$  polyélectrolyte, la présence de charges transforme la structure globulaire de mauvais solvant en un collier linéaire de blobs globulaires de taille  $\xi_e$  (Fig. I-3).

2) Un modèle plus complexe a néanmoins été proposé : il consiste en un équilibre donnant lieu à des zones collapsées et des zones étirées. Ce modèle dépend du taux de charge  $f$  et de la température réduite  $\tau$  (Dobrynin et al.<sup>22</sup>). La conformation, dite en collier de perles, consiste en  $N_p$  perles de taille  $d_{\text{perle}}$  contenant  $n_{\text{perle}}$  monomères, jointes par  $N_p-1$  sections cylindriques de longueur  $l_{\text{ficelle}}$  et d'épaisseur  $d_{\text{ficelle}}$ , contenant chacune  $n_{\text{ficelle}}$  monomères (cf. Fig. I-3). La longueur totale de la chaîne est donc:  $L_T=(N_p-1) l_{\text{ficelle}}+N_p d_{\text{perles}}$ . Le calcul montre que l'énergie libre de ce collier est plus faible que celle d'un cylindre de blobs.

Cette énergie libre qui va être minimisée prend en compte, comme précédemment, l'énergie électrostatique et la tension de surface, pour les boules et les ficelles, plus un terme de répulsion entre boules et ficelles:

$$F/kT \sim N_p \left[ \frac{l_B f^2 n_{\text{perle}}^2}{d_{\text{perle}}} + \frac{d_{\text{perle}}^2}{\xi_t^2} \right] + (N_p - 1) \left[ \frac{l_B f^2 n_{\text{ficelle}}^2}{l_{\text{ficelle}}} + \frac{l_{\text{ficelle}} d_{\text{ficelle}}}{\xi_t^2} \right] + \frac{l_B f^2 N^2}{L_T} \quad (\text{I-17})$$

Ici, dans l'énergie de surface, la tension interfaciale  $\Gamma=kT/\xi_T^2$  s'écrit en fonction de la taille du blob thermique  $\xi_T = a/\tau$  (contenant  $g_T=1/\tau^2$  monomères). La configuration optimale est obtenue lorsque le diamètre de la ficelle  $d_{\text{ficelle}}$  est de l'ordre du blob thermique  $\xi_T$ , et celui des perles ( $d_{\text{perle}}$ ) de l'ordre du blob électrostatique  $\xi_e$  :

$$d_{\text{ficelle}} \sim \xi_T, \quad d_{\text{perle}} \sim \xi_e \quad (\text{I-18})$$

et on a aussi :

$$l_{\text{ficelle}} = a(a\tau/f^2 l_B)^{1/2} \quad (\text{I-19})$$

La taille des perles , c'est-à-dire  $\xi_e$  , varie donc en fonction du taux de charge  $f$  des chaînes et de la température réduite  $\tau$ . Le nombre de perles subit également une cascade de transitions abruptes, que l'on peut localiser dans un diagramme de phase  $(f, \tau)$ .

### I-5- Effets d'écran en solution diluée.

La présence d'ions libres provoque un écrantage électrostatique : on a  $\kappa \neq 0$ . En d'autres termes, la longueur d'écran<sup>20</sup>  $\kappa^{-1}$  est finie. Cela sera le cas si les contre-ions sont situés à des distances finies de la chaîne, et plus encore si du sel est ajouté en solution (on a très rapidement  $2c_s \gg fc$ , et donc un effondrement de  $\kappa_{DH}^{-1} = 4\pi l_B(fc + 2c_s)$ ). Lorsque  $\kappa^{-1}$  devient inférieur à la longueur bout-à-bout  $R$  de la chaîne isolée, la chaîne perd sa conformation rigide à grande échelle<sup>23,7,24</sup> :

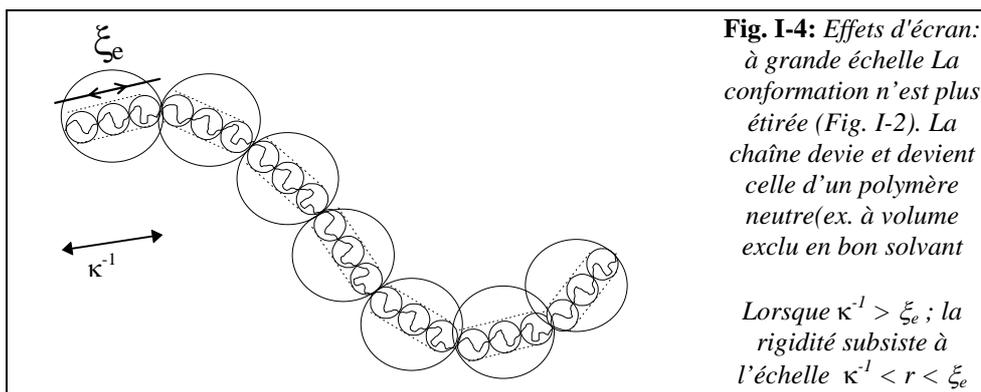
- aux plus grandes échelles, elle aura une configuration de polymère neutre, par exemple gonflée en bon solvant:

$$R \sim N^{3/5} a \quad (I-20)$$

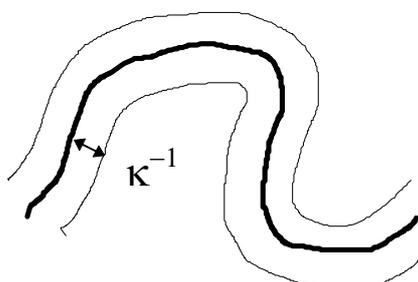
et dans tous les cas elle sera beaucoup moins étendue.

- à des échelles plus courtes (inférieures à la longueur de persistance  $l_p$ ), elle peut rester rigide. Intuitivement, on s'attend à  $l_p \sim \kappa^{-1}$ . Nous verrons en partie III que d'autres approches mènent à des résultats différents.

Si le taux de charge est suffisamment faible, la chaîne en dessous de  $\kappa^{-1}$  sera une chaîne rigide de blobs électrostatiques comme en l'absence d'écrantage (Fig. I-4). Ce comportement est vérifié par Barrat et Boyer<sup>25</sup>, à l'aide de simulations Monte Carlo (chaîne gaussienne sur réseau) ainsi qu'en utilisant une méthode variationnelle (chaîne dont l'Hamiltonien est la somme d'une énergie élastique et d'une énergie résultant d'une force d'étirement des extrémités du macroion).



On trouve également dans la littérature (Khokhlov et Khachaturian<sup>26</sup>) une prédiction en  $\xi_e \sim \kappa^{-2}$ , mais le calcul conduisant à ce résultat, qui part du modèle de Odijk<sup>27,28</sup> (voir plus loin) néglige une des hypothèses essentielles: la longueur de persistance électrostatique  $l_e$  doit être faible devant la rigidité intrinsèque du polyion ( $l_0$ ).



*Fig. I-5: Polyion entouré de sa gaine lors d'importants effets d'écran. La chaîne est alors très flexible.*

Pour  $\kappa^{-1}$  déjà assez petit, mais avant de parvenir à la situation neutre (par exemple quand  $\xi_e$  est plus petit qu'un monomère), la chaîne est souvent représentée comme étant entourée d'une gaine<sup>1,29,42,30,31</sup> de diamètre  $\kappa^{-1}$ , et son comportement est supposé être celui d'une macromolécule neutre (Fig. I-5).

Cette image est particulièrement adaptée à l'écrantage des forts taux de charge pour lesquels  $\xi_e$ , plus petit qu'un monomère, reste inférieur à  $\kappa^{-1}$ . Pour les faibles taux de charge,  $\kappa^{-1}$  peut facilement devenir inférieur à  $\xi_e$ , et la conformation de la chaîne est celle d'un polymère neutre à toutes les échelles.

Théoriquement, la hiérarchie entre  $\kappa^{-1}$  et  $\xi_e$  s'applique aussi bien en mauvais solvant, où le blob électrostatique a la même valeur. Mais l'action du sel risque de rapidement dépasser un simple écrantage et modifier la qualité du solvant.

Nous n'avons pas décrit l'écrantage par les ions multivalents. Il s'agit d'un problème extrêmement complexe<sup>32,33,34</sup>, mais qui ne concerne pas notre travail.

## II-CHAINES EN INTERACTION ET REGIME SEMI DILUE

Nous venons de décrire les effets de deux paramètres, le taux de charge  $f$  et la concentration en sel  $c_s$ , sur les interactions électrostatiques. Il existe un troisième paramètre expérimental, que nous avons presque toujours fait varier: la concentration en chaînes  $c$ . Augmenter  $c$  augmente le nombre de contre-ions libres en solution, mais induit aussi des interactions électrostatiques entre chaînes. Il s'y ajoute des interactions stériques lorsque les chaînes se recouvrent et qu'elles s'interpénètrent en régime semi dilué ( $c > c^*$ ).

Puisque les forces électrostatiques sont à longue portée, l'influence des chaînes voisines se fait sentir bien avant l'interpénétration. De Gennes et al.<sup>5</sup> considèrent ce cas. Lorsque l'écrantage est faible, les polyions sont supposés rigides. Comme pour les sphères chargées<sup>35</sup>, le système devrait cristalliser lorsque les interactions électrostatiques entre macromolécules distantes de  $D$  sont supérieures à  $kT$ :

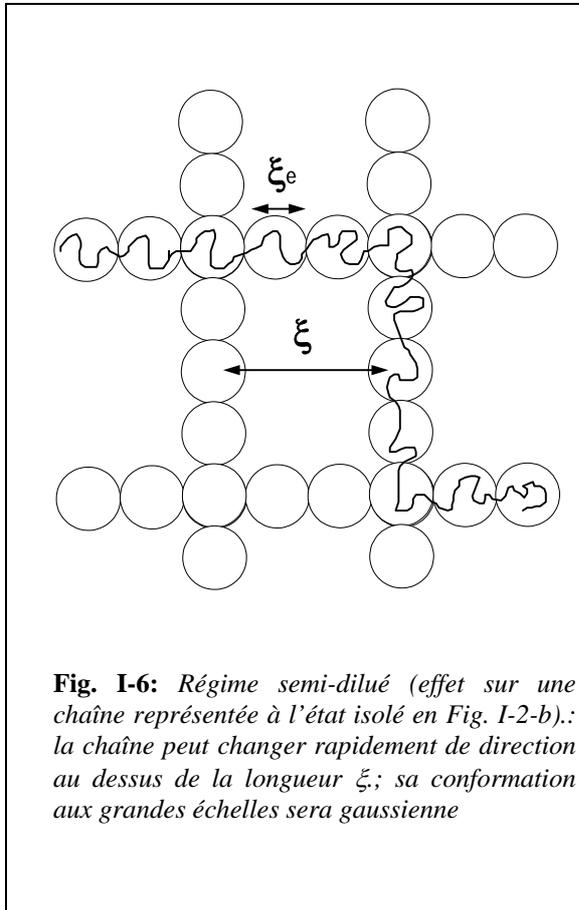
$$N^2 f^2 l_B kT/D > kT \quad (\text{I-21})$$

chaque chaîne étant centrée sur un noeud du réseau. Pour Joanny et Barrat<sup>1</sup>, le système s'apparente à un cristal de Wigner, il est plus ordonné à faible concentration, et fond lorsque la densité d'objets augmente.

Au delà de  $c^*$ , en régime semi dilué donc, deux situations sont à envisager<sup>5</sup>, les lois d'échelles ne permettant pas de trancher: ou bien cet ordre perdure, ou bien les chaînes s'interpénètrent, avec éventuellement une distance caractéristique de répulsion entre chaînes  $\xi$ .

Expérimentalement, les réseaux n'ont jamais été observés dans le cas de chaînes flexibles. En revanche, les mesures du signal total par diffusion de lumière<sup>36</sup>, de rayons  $X^{37}$ , et de neutrons<sup>38,39</sup> montrent un maximum correspondant à un « ordre doux », *en l'absence de sel*.

Nous rappelons ici la description en loi d'échelles de Pfeuty<sup>6</sup> pour le domaine semi dilué parce qu'elle est particulièrement simple.



Pfeuty part d'une chaîne de blobs électrostatiques (cf. Fig. I-2-b&c). La présence des chaînes voisines a pour effet d'écranter les interactions électrostatiques sur une taille  $\xi$ .

Il se trouve que la distance de corrélation entre chaînes,  $\xi$  varie comme  $\kappa_{DH}^{-1}$  avec la concentration :

$$\xi \sim \kappa_{DH}^{-1} \sim c^{-1/2}.$$

On obtient alors une longueur de persistance:

$$l_p \sim \kappa_{DH}^{-1} \sim \xi$$

au delà de laquelle la chaîne peut se courber rapidement, ce qui mène aux grandes distances à une configuration Gaussienne (cf Fig. I-6).

Si on rajoute suffisamment de sel, la longueur d'écran sera à nouveau inférieure à la taille  $\xi$  : on revient au modèle de polymère neutre en régime semi dilué : la chaîne sera gonflée (à volume exclu) au sein des blobs ( $r < \xi$ ) avant d'être Gaussienne (à  $r > \xi$ ). On obtient donc un modèle isotrope comme proposé initialement par de Gennes et al<sup>5</sup>.

Ce modèle se conçoit bien lorsque l'on se place en régime suffisamment concentré. Lorsque la concentration est à peine supérieure à  $c^*$ , ce modèle est moins évident, puisqu'il peut arriver que la longueur d'écran soit encore bien supérieure à  $\xi$  (dans le cas de faibles taux de charge, sans sel). D'après le modèle proposé par Odijk<sup>42</sup> en 1979, les chaînes vont alors rester rigides sur des échelles bien supérieures à la longueur de corrélation  $\xi$ . Le système ne va se fondre et ne va devenir isotrope (on va rejoindre le

modèle de de Gennes), que lorsque la longueur d'écran sera telle que  $\kappa l_B \sim 0,2$ . Ce qui a lieu lorsque la concentration atteint une valeur critique  $c^{**}$  (exprimée en mol/l) telle que:

$$c^{**} = 0,04/4\pi l_B^2 A \quad (\text{I-22})$$

pour des polyélectrolytes très chargés, où  $A$  est la distance entre deux charges (typiquement  $2.5 \text{ \AA}$ ).

**Remarque: interactions attractives:**

Il est intéressant de signaler que des interactions attractives entre chaînes sont prédites à très courte distance<sup>1,15</sup>. Cela peut avoir lieu lorsque deux chaînes sont suffisamment proches, et à condition de supposer que les contre-ions condensés le long des macromolécules peuvent bouger librement longitudinalement, créant des fluctuations de charges, qui sont à l'origine des interactions attractives. La portée des forces attractives serait beaucoup plus faible que la longueur d'écran. Quant à leur intensité, elle serait du second ordre par rapport aux répulsions électrostatiques.

**III- DETAILS DES THEORIES SUR LA LONGUEUR DE PERSISTANCE :  
REGIME DILUE ET SEMI DILUE.**

Nous venons de voir que la conformation des chaînes de polyélectrolytes isolées peut varier énormément aux échelles intermédiaires (inférieures à celle de la longueur de contour). La conformation des chaînes peut être caractérisée par des blobs électrostatiques  $\xi_e$  et par une longueur de persistance  $l_p$  (qui traduit les effets de la longueur d'écran). La conformation est encore modifiée en régime semi dilué où apparaît une nouvelle longueur  $\xi$ , qui peut ou non caractériser complètement le système comme pour le cas des polymères neutres.

C'est ce qui ressort du modèle en lois d'échelles dont nous avons discuté les résultats. Mais il existe un certain nombre de théories qui concernent la longueur de persistance dans le régime semi dilué. Le point de départ est une description analytique en régime dilué, initié par la théorie d'Odijk<sup>27</sup> (1977), dans le cas de polyions quasi rigides.

Nous allons les reprendre en détail, et par ordre à peu près chronologique pour bien distinguer l'évolution des idées.

### III-1- Longueur de persistance d'une chaîne isolée.

#### III-1-a- Modèles de Odijk, Skolnick et Fixman.

♦ En 1977, Odijk<sup>27</sup>, et parallèlement Skolnick et Fixman<sup>40</sup>, ont les premiers proposés un calcul de la longueur de persistance d'une chaîne quasi-rigide (théorie OSF). Dans leur modèle, la chaîne est unique et faiblement chargée. L'influence des contre-ions n'est pas prise en compte (ils sont supposés infiniment éloignés).

Le principe du calcul d'Odijk consiste à considérer l'énergie libre de la chaîne comme étant une somme de son énergie de courbure, et de l'énergie électrostatique des charges le long de la chaîne:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{elast}} + \Delta U_{\text{el}} \quad (\text{I-23})$$

L'énergie de courbure est donnée sous sa forme intégrale, et l'énergie électrostatique est donnée par le potentiel de Debye-Hückel:

$$\Delta U_{\text{el}} = \sum_{i,j} \frac{\exp(-\kappa r_{i,j})}{r_{i,j}} \quad (\text{I-24})$$

où  $i$  et  $j$  notent la position des charges le long de la macromolécule, et  $\kappa^{-1}$  est la longueur d'écran de Debye.

Puisque la chaîne est très peu flexible, sa conformation ne peut pas s'écarter sensiblement d'une conformation rigide. Cela va avoir deux implications:

- Dans un référentiel curviligne d'abscisse  $s$ , l'expression de l'angle de courbure de la chaîne  $\theta(s)$ , va pouvoir être linéarisée et discrétisée puisque celui-ci est petit. Le calcul pourra donc se faire exactement.



- L'énergie électrostatique va être considérée, en première approximation, comme une perturbation par rapport à l'énergie de courbure.

La longueur de persistance totale de la chaîne  $L_T$  sera alors une somme d'une longueur de persistance "nue"  $l_0$  (qui est celle qu'aurait la chaîne si elle ne portait pas de charges), et de  $l_e$ , la longueur de persistance électrostatique, parfois appelée longueur d'Odijk. Elle s'écrit:

$$L_T = l_0 + l_e \quad (\text{I-25})$$

La chaîne doit être proche d'un bâton, le critère étant :  $L < L_T/2$ . On obtient alors pour  $l_e$  une fonction analytique<sup>41</sup> de  $\kappa L$  ( $L$  est la longueur étirée de la chaîne). A condition que  $\kappa L$  soit très grand ( $L$  très grand devant  $\kappa^{-1}$ ), on a:

$$l_e = l_B/4\kappa^2 A^2 \quad (\text{I-26})$$

(ici  $l_B = e^2/\epsilon kT$ , en ignorant le facteur  $4\pi$ ).

Plus tard, Odijk précise<sup>42</sup> que les deux conditions sur  $L$  ( $L < L_T/2$  et  $\kappa L$  grand) conduisent à:

$$L_T \gg \kappa^{-1} \quad (\text{I-27})$$

Si l'on tient compte de la condensation de Manning,  $A$  est égal à  $l_B$  et:

$$L_T = l_0 + l_B/4\kappa^2 \quad (\text{I-28})$$

On doit retenir deux résultats importants de ce modèle, qui découlent de l'hypothèse selon laquelle l'énergie électrostatique est une perturbation de l'énergie élastique,

- Ce traitement impose la condition  $l_e \ll l_0$ ,
- Il amène au résultat assez inattendu, que  $l_e$  est proportionnelle à  $\kappa^{-2}/l_B$ , au lieu de  $\kappa^{-1}$ , comme l'annoncent les lois d'échelle.

♦ En 1978, Odijk et al.<sup>28</sup> proposent d'étendre le calcul au cas de chaînes plus éloignées de la limite du bâtonnet, c'est-à-dire formées de plusieurs longueurs de persistance ( $L/l_0 \gg 1$ ). Ceci correspond soit à des chaînes beaucoup plus longues soit à une longueur de persistance nue plus faible, mais il faut conserver la relation suivante:  $l_0 > 5 \kappa^{-1}$ . Ceci sera facilité par le fait que l'on considère le cas d'une concentration en sel ajouté non nulle. L'écrantage permet également de considérer un ensemble de chaînes, interpénétrées, mais qui seront en fait supposées indépendantes.

En séparant les monomères en séquences de longueur  $l_0$  le long de la chaîne, les auteurs proposent de ne considérer que les interactions au sein de ces régions. Si la chaîne reste suffisamment rigide à plus grande taille, la distance entre deux séquences sera supérieure à  $\kappa^{-1}$ . Il suffit de considérer que la contribution des configurations pour lesquelles la chaîne, en se courbant, rapproche des charges éloignées sur le squelette, est négligeable.

On retrouve alors les résultats précédents :

$$l_e = 1/4l_B\kappa^2$$

toujours avec les conditions  $l_e \ll l_0, L_T \gg \kappa^{-1}$ , et donc  $l_0 \gg \kappa^{-1}$  et  $l_0 > l_B$ , qui est la condition pour que le potentiel électrostatique soit une perturbation par rapport à l'énergie de courbure.

### III-1-b- Modèle de Barrat et Joanny

*Limites du traitement d'Odijk : de la chaîne rigide à la chaîne flexible.*

En opposition au modèle précédent, Barrat et Joanny<sup>43</sup> ont montré récemment que le premier calcul de Odijk ne peut être étendu au cas des chaînes flexibles, c'est-à-dire telles que  $l_e > l_0$  (la rigidité électrostatique dominante). Ils définissent par une nouvelle approche un domaine de validité de la théorie d'Odijk, à savoir que:

$$A \ll (l_0 l_B)^{1/2} \quad (\text{I-29})$$

Toujours à partir d'une énergie de courbure et d'une énergie électrostatique écrantée, ils reprennent numériquement le calcul de la moyenne de  $\langle \theta(s)^2 \rangle$  sur toutes les configurations d'une chaîne semi flexible (s est à nouveau l'abscisse curviligne le long de la chaîne).

Lorsque s est petit,

$$\langle \theta(s)^2 \rangle = s/l_0, \quad (\text{I-30})$$

comme pour un polymère neutre. L'hypothèse de Odijk selon laquelle on peut négliger la contribution électrostatique des charges éloignées le long du polyion semi flexibles (second modèle), n'est valable que dans le cas où la courbure des chaînes reste faible : aux petites tailles,  $\theta(s)$  est trop grand.

En revanche, si  $s$  dépasse une valeur critique  $s_c$ ,  $\langle\theta(s)^2\rangle$  augmente et on retrouve le résultat de la théorie OSF:

$$\langle\theta(s)^2\rangle = \frac{s}{l_e + l_0} + \text{constante} \quad (\text{I-31})$$

Les distances sont suffisamment grandes pour que la chaîne puisse se rigidifier.

Dans le cas d'un faible écrantage ( $\kappa^{-1}$  grand), le calcul donne pour  $s_c$  un résultat qui peut se retrouver qualitativement. Une chaîne de petite section et de longueur  $s \ll \kappa^{-1}$ , qui se courbe d'un angle  $\theta$ , dépense une énergie de courbure :  $kTl_0\theta^2/2$ , et une énergie électrostatique  $kTl_B(s/A)^2\theta^2/2$ . Les deux énergies sont comparables à  $s \sim s_c$ :

$$s_c \sim A(l_0/l_B)^{1/2} \quad (\text{I-32})$$

La condition de validité du modèle de Odijk s'écrit donc:  $\langle\theta(s_c)^2\rangle \ll 1$ , soit, à partir des Eq. I-30 & I-32( faible écrantage):

$$A \ll (l_0 l_B)^{1/2} \quad (\text{I-33})$$

### *Energie libre d'une ligne brisée.*

Ayant exposé les limites de validité d'une théorie adéquate dans le cas de chaînes rigides, les auteurs proposent un traitement variationnel<sup>44</sup>, dont le but est de minimiser l'énergie libre variationnelle du système. Les auteurs se penchent sur le cas d'un polyion très flexible en l'absence d'effets d'écran ( $\kappa=0$ ). Ils repartent du modèle simple d'une succession linéaire de blobs électrostatiques (voir Fig. I-2-b). La chaîne est considérée comme étant sans interaction à l'intérieur de chaque blob. En revanche, chacun d'entre eux est soumis à une tension  $kT\tau$  ( $\tau$  est l'amplitude de la force de tension). Le volume du blob est donc de l'ordre de  $1/\tau$ . Pour traiter simultanément le cas où la chaîne peut être gonflée à grande échelle (au delà de  $l_p$ ), la direction de la tension peut changer (pas son amplitude). Cette orientation restera cependant corrélée sur la taille  $l_p$ .

L'énergie libre qui va être calculée dépendra de l'énergie associée à la rigidité intrinsèque locale de la macromolécule, de l'énergie d'une succession linéaire de tous les blobs de taille  $1/\tau$  de la chaîne, mais aussi de l'entropie due aux changements de directions

de la tension au delà de  $l_p$ , ainsi que de l'augmentation de l'énergie électrostatique engendrée par le changement de direction de la tension. Finalement:

$$l_p \sim \kappa^{-1}. \quad (\text{I-34}).$$

Barrat et Joanny mettent bien en évidence les deux domaines différents, lorsque la chaîne est rigide ( $A \ll (l_0 l_B)^{1/2}$ ), et pour laquelle la théorie d'Odijk s'applique ( $L_T = l_0 + l_e$  avec  $l_e \sim \kappa^{-2}$ ), et lorsque la chaîne est flexible ( $A \gg (l_0 l_B)^{1/2}$ ), où  $l_p \sim \kappa^{-1}$ . Cependant ils soulignent que le domaine intermédiaire, lui, n'est pas encore clairement expliqué.

*Remarque importante :*

Cette remarque sera utile pour la discussion des résultats du Chapitre III. La décomposition de la longueur de persistance totale en une somme constituée par la longueur de rigidité intrinsèque et par celle qui caractérise la rigidité électrostatique ( $L_T = l_0 + l_e$ ) n'est judicieuse que lorsque l'on considère des macromolécules semi-rigides. Dans le cas des polyions flexibles cela n'a pas vraiment lieu d'être. C'est la raison pour laquelle en général on définit la longueur de persistance "physique",  $l_p$ .

Il existe d'autres approches concernant une chaîne flexible<sup>45,46,47</sup>, toutes basées sur des méthodes variationnelles. D'après Joanny et Barrat<sup>1</sup>, le résultat dépend très étroitement du modèle de départ et il est très difficile de déterminer le domaine de validité des résultats.

### **III-1-c-Simulations numériques : Le Bret, Kremer**

Il est important de rapporter ici les travaux de M. Le Bret<sup>48</sup>, qui s'inspire du calcul initial de Odijk pour calculer la longueur de persistance électrostatique. Il intègre l'équation de Poisson-Boltzmann complète, et non pas l'équation linéarisée comme l'a fait Odijk, qui a été obligé de faire certaines approximations très restrictives comme nous l'avons vu. Sans les approximations d'Odijk, un calcul analytique est impossible, et les résultats sont numériques. Le polyion modélisé est un tore de rayon axial non nul. Les cas

fortement et faiblement écrantés sont pris en compte, et la dépendance de la longueur de persistance électrostatique de Odijk ( $l_e$ ) en fonction de la force ionique n'est pas une simple loi de puissance.  $l_e$  varie grossièrement comme  $c_s^{-1}$  pour des concentrations en sel ajouté plus petites que  $10^{-4}M$ , puis tend vers un comportement beaucoup plus doux ( $\sim c_s^{-0.3}$ ) pour des valeurs de  $c_s$  de l'ordre de  $1M$ .

Enfin de nouvelles simulations très récentes sont dues à Kremer et Stevens : c'est l'ensemble du facteur de forme des chaînes  $S_1(q)$  qui est calculé. On n'observe pas une pure transition entre un comportement de bâton et un comportement de chaîne au hasard, mais un exposant de  $q$  variant progressivement entre  $-1$  et  $-2$ . Un résultat frappant, en régime d'étirement fort, est que l'exposant est seulement de  $-1.2$ . Ce n'est que faute de temps que nous n'en donnons pas la description ici.

### III-2- Longueur de persistance des polyions en interaction- Régime semi diluée.

Le cas où les chaînes sont en interactions est très difficile à résoudre. Nous avons vu au paragraphe précédent que les lois d'échelle prévoient un comportement de  $l_p$  en  $\kappa^{-1}$ . Plus récemment d'autres théories ont été proposées, qui font appel à des considérations énergétiques ou bien à des calculs analytiques.

#### Modèle de déflexion, calcul de Barrat et Joanny.

Barrat et Joanny<sup>49</sup> ont formulé très récemment un modèle à deux dimensions étendu par la suite au cas à trois dimensions.

Dans un premier temps, ils reprennent le principe du calcul d'Odijk et considèrent une chaîne vermiforme chargée, dans un plan, interagissant avec des obstacles ponctuels. A l'énergie d'Odijk entre monomères, qui conduit classiquement à  $l_0+l_e$ , s'ajoutent les interactions monomère-particule et particule-particule qui contribuent à la rigidité de la chaîne.

On réécrit la longueur de persistance totale comme:

$$L_T = l_e + l_{m0} \quad (I-35)$$

Les auteurs considèrent des particules sans interaction (gaz idéal) . On peut alors choisir un potentiel  $V_{m0}$  tel que les particules ponctuelles à 2D soient dans une vision à 3D, l'intersection de bâtons rigides perpendiculaires au plan de la chaîne, portant des charges distantes de  $A$ .

$$V_{m0}(r) = 2kT(l_B/A)K_0(\kappa r) \quad (I-36)$$

On trouve que la longueur de persistance  $l_{m0}$  est négative, c'est-à-dire que les interactions électrostatiques interchaînes diminuent toujours la longueur de persistance totale.

Les auteurs considèrent ensuite à 2D les déflexions angulaires successives  $\theta$  d'une chaîne assez rigide passant à une distance  $r$  d'un obstacle. La densité d'obstacles est suffisamment faible pour que les déflexions ne soient pas corrélées. Celles-ci vont dépendre de  $V_{m0}$  (pris comme précédemment; eq. I-36), ainsi que de la rigidité intrinsèque et électrostatique de la macromolécule. A la valeur de  $\langle \theta(s)^2 \rangle$  obtenue lorsque les interactions électrostatiques jouent un rôle non négligeable (eq. I-33), s'ajoute un terme provenant de  $V_{m0}$ . Ils obtiennent finalement:

$$L_T = l_c \left( 1 + \alpha \frac{\Gamma A^2}{\kappa l_B} \ln^2 b \right)^{-1} \quad (I-37)$$

où  $\alpha$  est un coefficient numérique.

Ces calculs préliminaires vont pouvoir être utilisés à trois dimensions où le problème va se résumer au cas à deux dimensions. La chaîne est supposée rigide à une taille inférieure à la distance entre chaînes  $\xi$ . La configuration la plus probable est alors celle où les chaînes sont perpendiculaires (plus faible répulsion électrostatique), ce qui avait dicté le choix du potentiel  $V_{m0}$  dans le modèle à deux dimensions; la statistique des déviations angulaires est donc applicable.

- Dans le cas très écranté (sel ajouté), la chaîne considérée est entourée d'une gaine de taille  $\kappa^{-1}$ , au delà de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées. Les chaînes voisines, suffisamment éloignées pour se comporter indépendamment, forment un ensemble de petits bâtons de taille  $L_T$ . On retrouve donc le résultat à deux dimensions en remplaçant la densité de surface  $\Gamma$  par la densité volumique en charges  $f_c$

$$L_T = l_e \left( 1 + \alpha \frac{fcA^3}{\kappa l_B} \ln^2 b \right)^{-1} \quad (I-38)$$

Puisque  $\kappa^{-1}$  et  $A$  sont petits devant la distance interchaînes, le second terme entre parenthèses est négligeable.

La longueur de persistance totale reste proche de la longueur d'Odijk ( $L_T \sim l_e$ ). Les chaînes sont pratiquement sans interaction entre elles.

- Dans le cas sans sel ajouté, où par hypothèse  $\kappa^{-1}$  est pris de l'ordre de  $\xi$ , les chaînes interagissent fortement. La solution peut être modélisée par une collection de chaînes explorant tous les sites d'un réseau de paramètre de maille  $\xi$ . Pour qu'une déflexion soit possible il faut  $l_0 < \xi < l_{pei}$  ( $l_{pei}$  est la longueur de persistance de la chaîne chargée isolée). On trouve alors que les chaînes se courbent à la taille  $\xi$ .

Donc la longueur de persistance est de l'ordre de la longueur d'écran  $\kappa^{-1}$ . La théorie d'Odijk ( $l_0 > l_e \sim \kappa^{-2}$ ) n'est plus valable : ici  $l_0 < \xi \sim \kappa^{-1}$ .

La longueur de persistance est donc de l'ordre de  $\underline{\kappa^{-1}}$  sans sel ajouté. Si l'on augmente progressivement la concentration en sel, les déflexions vont diminuer, puisqu'elles seront écrantées (donc  $L_T$  augmente), jusqu'à atteindre la valeur de Odijk, à partir de laquelle elle va varier en  $\underline{\kappa^{-2}}$  (donc redécroître).

**En résumé**, ces calculs analytiques prédisent que la longueur de persistance est limitée à  $\xi$  en l'absence de sel, et peut augmenter avec la force ionique, avant de redécroître. Cette idée originale avait été proposée auparavant par Witten et Pincus<sup>31</sup>, à partir de considérations énergétiques que nous rappelons en Annexe.

#### IV- CONTEXTE EXPERIMENTAL:

##### TECHNIQUES MACROSCOPIQUES ET DIFFUSION DE RAYONNEMENT.

#### IV-1- Grandeurs macroscopiques.

##### IV-1-a- Pression osmotique

Le phénomène de pression osmotique vient de l'équilibration, entre deux mélanges liquides, du potentiel chimique des particules échangeables qui les constituent (c'est à dire de leur énergie libre).

Une solution de polyélectrolyte est constituée de polyions chargés et de contre-ions dispersés dans la solution. La pression osmotique totale est la somme des contributions de chaque type de constituants:

$$\Pi = \Pi_{\text{polyion}} + \Pi_{\text{contre-ions}} = \Pi_p + \Pi_{ci}. \quad (\text{I-39})$$

- *En solution diluée*, la contribution à la pression osmotique des chaînes est négligeable comparativement à celle des contre-ions. En effet, puisque pour une espèce e donnée, de concentration  $c_e$ ,  $\Pi$  s'écrit:

$$\Pi_e = c_e R_z T \quad (\text{I-40})$$

( $R_z$  la constante des gaz parfaits), la pression osmotique des contre-ions sera  $N/f$  fois plus grande que celle des chaînes. On a donc dès que le degré de polymérisation  $N$  est assez grand

$$\Pi \sim \Pi_{ci} \quad (\text{I-41})$$

*Une solution un peu concentrée* peut encore être considérée comme un gaz idéal de contre-ions de concentration  $f c$  (on suppose qu'ils sont tous dissociés)<sup>50</sup>. On a donc:

$$\Pi \sim \Pi_{ci} \sim kT f c \quad (\text{I-42})$$

En première correction au comportement idéal on peut tenir compte de la polarisation du gaz de contreions par le polyélectrolyte: suivant un équilibre entre agitation thermique et attraction par le polyion, un calcul récent<sup>1</sup> donne, avec  $u = l_B/A = f_{\text{eff}} l_B/a$

$$\Pi \sim \Pi_{ci} \sim kT f c (1 - 1/2u) \quad (\text{I-43})$$

Pour des polyions faiblement chargés, la correction est négligeable.

Pour des forts taux de charge ( $f > f_{\text{Manning}}$ ), à cette polarisation s'ajoute une condensation d'une partie des ions dont on néglige la contribution. La concentration en ions libres n'est donc plus  $f c$  mais  $f c A/l_B$ . En prenant  $u = 1$  dans la formule précédente,

$$\Pi \sim \Pi_{ci} \sim kT f c/2. \quad (\text{I-44})$$

- *En solution semi diluée*, la difficulté majeure est de déterminer quelle sera la contribution des contre-ions. En effet, leur distribution n'est peut-être pas homogène lorsque les chaînes sont assez proches les unes des autres. Nous reviendrons sur ce point au chapitre III.

En pratique, on suppose qu'ils sont répartis de façon homogène si la longueur d'écran  $\kappa^{-1}$  est supérieure à  $\xi$ .

$$\Pi \sim \Pi_{ci} + \Pi_p \sim kT f_c/2 + \Pi_p \quad (I-45)$$

$\Pi_p$  n'est plus négligeable en régime semi dilué. La contribution des macromolécules est définie comme étant l'énergie thermique  $kT$  par volume de corrélation  $\xi^3$ :

$$\Pi_p \sim kT / \xi^3 \quad (I-46)$$

Si maintenant on rajoute une quantité de sel dans la solution, mais relativement faible tel que le système soit toujours dominé par le comportement des contre-ions (régime "osmotique"). On a, lorsque l'ensemble des ions sont dissociés:

$$\text{Si: } c_s < f_c: \quad \Pi_{ci} \sim kT f_c \quad (I-47)$$

$$\text{Si}^{51} c_s > f_c: \quad \Pi_{ci} \sim kT f_c^2 c_s / 4c_s \quad (I-48)$$

#### IV-1-b- Activité - coefficient d'activité.

Lorsque des espèces en présence sont sans interaction, la solution est idéale. Dans les solutions réelles, il faut tenir compte de l'effet des corrélations entre objets (en particulier les interactions électrostatiques dans les solutions d'électrolytes). Pour mesurer cet écart à l'idéalité on définit un coefficient d'activité molaire  $\gamma_i$  tel que l'activité  $a_i$  de l'espèce  $i$  présente en concentration  $c_i$  s'écrive:

$$a_i = \gamma_i(c_i) \cdot c_i \quad (I-49)$$

L'activité, quant à elle, a été définie en thermodynamique à partir du potentiel chimique  $\mu_i$  des constituants par la relation:

$$\mu_i = \mu_i^* + R_z T \log(a_i) \quad (I-50)$$

où  $\mu_i^*$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$  dans un état de référence, choisi arbitrairement mais tel que  $a_i = 1$  dans cet état.

Lorsqu'un sel est dissous dans un solvant, le coefficient d'activité est défini comme la moyenne de la contribution des deux espèces ioniques différentes, de façon à ce que le terme de non idéalité soit réparti également:

$$\gamma_m = (\gamma_+^p \cdot \gamma_-^q)^{1/p+q}. \quad (\text{I-51})$$

où p et q représentent le nombre de cations et d'anions de l'électrolyte considéré.

De même l'activité moyenne va s'écrire:

$$a_m = (a_+^p \cdot a_-^q)^{1/p+q}. \quad (\text{I-52})$$

Le calcul de référence concernant la valeur de  $\gamma_m$  est celui de Debye et Hückel dans le cas d'électrolytes forts. Il concerne des électrolytes totalement dissociés, supposés être des sphères rigides conductrices, et surtout situées à des distances très grandes les unes des autres (faible concentration) de telle façon que l'énergie d'attraction électrostatique soit négligeable devant l'agitation thermique. Le calcul consiste à déterminer un potentiel mutuel d'une charge entourée d'une atmosphère ionique où prédominent les ions i de charges opposées<sup>52</sup>. Finalement, le coefficient d'activité dépend de la force ionique I de la solution, et vaut:

$$\log \gamma_m = - \frac{0.51 z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + 0.328 a_i \sqrt{I}} \quad (\text{I-53})$$

où  $z_+$  et  $z_-$  sont les valences des ions, et  $a_i$  représente le rayon des ions i, que l'on approxime à la distance minimale entre deux particules chargées.

Il est important de noter que cette expression reste valide dans l'eau jusqu'à des forces ioniques plus élevées qu'on pourrait l'imaginer a priori,  $I = 0.1M$ .

#### IV-2- Les polyélectrolytes et la diffusion de rayonnement

La diffusion de rayonnement est un des moyens d'investigation à des distances plus petites que la chaîne. Nous rappelons ici les principaux résultats concernant le signal total des solutions de polyélectrolytes (toutes les chaînes sont marquées par rapport au solvant), puis nous citons les méthodes de mesures de paramètres donnant accès à la conformation des chaînes. Mais nous développerons en détail au Chapitre II la mesure de  $S_1(q)$ .

### IV-2-a- Signal total: pic de polyélectrolytes.

#### Existence du pic.

En diffusion de rayonnement, l'intensité du signal d'une solution de polyélectrolytes présente un pic pour une abscisse  $q^*$  du vecteur de diffusion, qui dépend essentiellement de la concentration en chaînes  $c$  et du taux de charge  $f$  des chaînes. Comme évoqué ci dessus en fin de partie II, il reste difficile de choisir entre différentes transcriptions de ce pic dans l'espace réel. Nous le justifions ici de façon indirecte, à partir des comportements asymptotiques du signal diffusé:

- Lorsque le vecteur de diffusion  $q$  est très grand, les corrélations intermoléculaires sont négligeables et  $S_T(q)$  est supposé se confondre avec le facteur de forme  $S_1(q)$ . Dans le cas de polyélectrolytes, le signal observé décroît vers zéro en  $q^{-1}$ , caractéristique du comportement rigide des chaînes à ces échelles.

- Lorsque  $q < q^*$  et tend vers 0,  $S_T(q)$  décroît vers une valeur assez proche de zéro parce que la pression osmotique est dominée par les contributions électrostatiques: les fluctuations de concentrations sont bloquées par la condition d'électroneutralité (incompressibilité osmotique).

$$S_T(q \rightarrow 0) = \frac{kTc}{\frac{\partial \Pi}{\partial c}} \quad (\text{I-54})$$

En l'absence de sel, l'on peut réécrire<sup>20</sup>, lorsque la condensation n'est pas prise en compte:

$$S_T(q \rightarrow 0) \sim c/f \quad (\text{I-55})$$

On doit donc observer un maximum dans  $S_T(q)$ .

Si il existe une concentration en sel  $c_s$ , telle que  $c_s$  soit supérieure à la concentration en contre-ions:

$$S_T(q \rightarrow 0) \sim 2c_s/f^2 \quad (\text{I-56})$$

et le maximum peut progressivement disparaître à fort taux de sel.

Notons que l'existence de ce pic peut s'interpréter comme une distance moyenne de corrélations entre chaînes, qui sont contraintes de rester à une distance finie les unes des autres à cause des répulsions électrostatiques. C'est le modèle de trou de corrélation<sup>53</sup>, valable dans tous les domaines de concentration.

Dans ce modèle, un maximum est prédit tant que  $\kappa^{-1} > \xi$ . En fait, on observe toujours un pic de diffusion, même à forte concentration et pour des polyions de taux de charge élevé, comme c'est le cas du PSSNa. Dans ces régimes la longueur d'écran est pourtant beaucoup plus petite que la longueur de corrélation. Nous en discuterons dans le chapitre III.

### Variation de $q^*$

- *Effet de la concentration en polyions.*

La variation de l'abscisse du pic de polyélectrolyte en fonction de la concentration à été très souvent mesurée, dans tous les régimes de concentration et pour de nombreux types de polyélectrolytes différents.

En dilué, il apparaît<sup>54,55</sup> que:

$$q^* \sim c^{1/3}. \quad (\text{I-57})$$

Ce résultat est retrouvé à la fois pour des polyélectrolytes fortement chargés comme le PSSNa<sup>37</sup>, et pour ceux qui sont faiblement chargés, comme les copolymères polyacide-acrilique polyacrilamide<sup>56</sup>. Cette loi de variation en  $c^{1/3}$  est la même que celle du modèle d'ordre liquide<sup>5</sup>, et en général, on retrouve la relation<sup>37</sup>:

$$q^* \sim 2\pi/\xi \quad (\text{I-58})$$

lorsque les chaînes se recouvrent (régime semi-dilué), on transite vers un autre exposant<sup>37,39,57,58</sup>:

$$q^* \sim c^{1/2}. \quad (\text{I-59})$$

Celui ci est en bon accord avec les prédictions de Pfeuty<sup>59</sup> ; il pourra être retrouvé par un simple modèle de brins de chaînes sur un réseau, comme nous le verrons au Chapitre III.

Dans le régime intermédiaire, on trouve un crossover assez mou entre les deux lois de comportement.

*- Effet du taux de charge.*

Le comportement de  $q^*$  semble indépendant du taux de charge pour des solutions diluées. Pour des solutions semi diluées, au contraire, il semble jouer un rôle important<sup>60,61</sup>. Les résultats sont qualitativement en accord avec ceux de Pfeuty (équivalent au modèle du blob électrostatique) :

$$q^* \sim c^{1/2} f^{1/3}. \quad (\text{I-60})$$

*- Effet de la température.*

La température n'a pas d'effet visible sur  $q^*$  pour les polymères fortement chargés et complètement hydrosolubles, par exemple pour le PSSNa<sup>62</sup>. Notons que cette faible dépendance en  $T$  (entre 10 et 100°C) est retrouvée par Severin<sup>63</sup>, à l'aide de simulations. En revanche, l'intensité de  $S_T(q^*)$  peut varier selon la nature des polyélectrolytes. Les effets sont plus forts pour des systèmes voisins de la température  $\theta$  :  $S_T(q^*)$  augmente avec  $T$  dans le cas du polyméthacrylate et diminue légèrement dans le cas du polyacrylamide<sup>64</sup>.

*- Effet de la masse moléculaire.*

Nous avons pu vérifier nous mêmes<sup>65</sup> dans des travaux précédents que la masse moléculaire n'a pas directement d'effet sur le signal de diffusion tant que l'on reste en régime semi dilué. Par contre, en diminuant  $M_w$  le système peut transiter du régime semi dilué au régime dilué<sup>37</sup> à même concentration en monomères, où  $q^*$  dépend alors de  $c/M_w$ .

*- Effets de sel ajouté.*

L'ajout de sel a principalement pour effet d'augmenter l'intensité à  $q < q^*$ . Le pic est alors progressivement masqué lorsque la concentration en sel augmente. On retrouve l'allure d'un signal de polymères neutres.

#### **IV-2-b- Investigation de la conformation: longueur de persistance.**

L'inconvénient du signal total est qu'il est la somme des signaux intra et interchaînes. Il est difficile, lorsque l'on cherche à l'interpréter, de décorréler les deux effets.

Pour pallier ce problème, le signal d'une seule chaîne  $S_1(q)$ , a été mesuré grâce aux techniques de contraste disponibles par diffusion de neutrons<sup>39,66,67</sup> (cf. chapitre III). En particulier des mesures plus anciennes de notre groupe ont déjà donné accès aux paramètres intrinsèques à la chaîne (rayon de giration  $R_g$  et longueur de persistance  $l_p$ ). La valeur de  $l_p$  y a été déterminée:

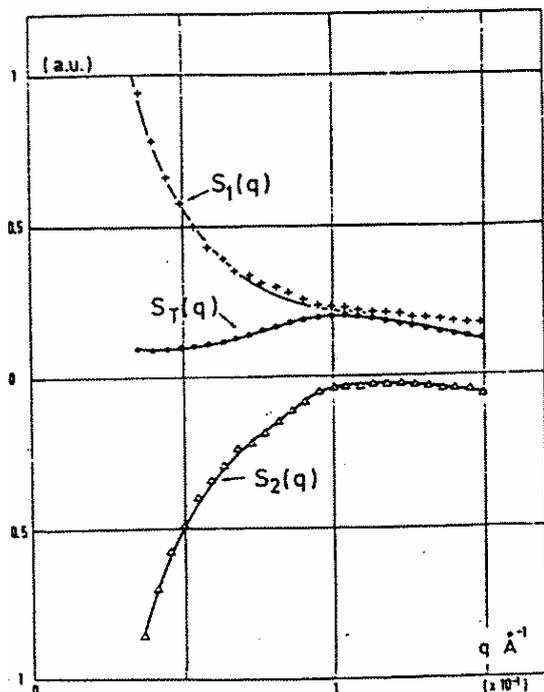


Fig. I-8: Signal intrachaîne  $S_1(q)$ , signal total  $S_T(q)$  et signal interchaîne  $S_2(q)$  obtenus en ref. 66 pour des chaînes de PSSNa en milieu aqueux

- soit par ajustement du signal intrachaîne avec un modèle de chaîne vermiforme<sup>68</sup>

- soit par un calcul donnant  $l_p$  à partir du rayon de giration mesuré, basé sur le modèle de Kratky-Porod<sup>69</sup> de la chaîne vermiforme, proposé par Benoît-Doty<sup>70</sup> et modifié en fonction de la polydispersité des chaînes par Obertür<sup>71</sup>.

Avec cette technique, la fonction de corrélation de paires distinctes  $S_2(q)$  est également accessible. Nous détaillerons tout cela au chapitre suivant.

Rappelons plutôt ici d'autres techniques de mesure de  $l_p$ , plus indirectes, puisqu'elles n'ont pas lieu à partir du signal intrachaîne. Nous en citons quelques unes:

- Pour des solutions très peu concentrées et avec sel ajouté,  $l_p$  a été mesurée en diffusion de la lumière, à partir du rayon de giration mesuré à angle nul. L'hypothèse étant que la chaîne adopte dans ces conditions une conformation en pelote<sup>72</sup>.

- Parfois  $l_p$  est obtenue à l'aide du signal total de diffusion  $S_T(q)$  (rayons X<sup>73</sup>, neutrons ou lumière), en déterminant la transition entre un comportement en  $q^{-1}$  pour les grandes valeurs de vecteur d'onde  $q$  et un comportement en  $q^a$  avec  $a > 1$  aux petits  $q$ . cette méthode est surtout valable en régime écranté par sel ajouté et s'applique donc mieux à des longueurs de persistances nues.

-  $l_p$  a aussi été obtenue par des techniques dynamiques (biréfringence électrique transitoire<sup>74</sup>).

Si les résultats obtenus sont que  $l_p$  décroît lorsque la force ionique augmente, en général ils ne sont pas en accord avec les comportements théoriques prédits.

- On peut enfin noter que récemment Oostwal et al.<sup>75</sup> ont observé une légère augmentation de la longueur de persistance avec  $c_s$  ( $< 0.1M$ ), comme suggéré par les théories que nous venons de détailler. Il s'agit de mesures de RMN connectées à des mesures de viscosité ( $l_p$  est obtenue en reliant la distance bout à bout aux segments de Kuhn d'une chaîne gaussienne).

## ANNEXE DU CHAPITRE I

### Modèle de Witten et Pincus sur les effets de déflexion.

En 1987, Witten et Pincus<sup>31</sup> estiment la longueur sur laquelle la chaîne est rigide, en tenant compte de l'influence des autres macromolécules. Ils se basent sur des considérations énergétiques.

Ils considèrent des chaînes idéalement flexibles (de taux de charge  $f$  et en concentration  $c$ ), suffisamment chargées pour qu'elles puissent être étirées lorsque  $\kappa=0$ , mais restant tout de même en dessous du seuil de Manning. La contribution des contre-ions est cependant assez ineffective pour plier une chaîne. En effet, dans le modèle choisi,  $l_e$  est toujours supérieure à  $L$ . De plus, la distance interchaînes  $\xi$  est supposée de la taille de la longueur d'écran  $\kappa^{-1}$ . Si l'on rajoute du sel, la chaîne va perdre sa conformation rigide à grande échelle. D'après leur modèle elle sera alors gaussienne. Ils se placent au dessous du seuil de Manning, pour ne pas tenir compte de la condensation.

Tout comme nous l'avons vu pour Barrat et Joanny, la longueur de persistance totale de la chaîne est définie comme:

$$L_T = l_r + l_e$$

où  $l_e$  est la longueur d'Odijk et  $l_r$  est la longueur de persistance provenant de l'énergie de courbure ( $l_r$  peut être influencée par les chaînes voisines, mais ne dépend pas des interactions électrostatiques).

Dans toute leur démonstration, la longueur d'écran de la chaîne est très grande. De ce fait,  $l_e$  est très importante puisque proportionnelle à  $\kappa^{-2}$ . De plus, elle est supposée toujours supérieure à  $l_r$ .

Le principe de la démonstration consiste à comparer le coût énergétique  $B$  à payer pour plier une chaîne, et le coût de l'énergie d'interaction  $E_{int}$  de la chaîne avec ses voisines.  $E_{int}$  est liée à la pression osmotique que subit la chaîne lorsqu'elle est plongée au milieu des autres. Elle est fonction de l'énergie osmotique par unité de volume engendrée par ses voisines ( $kTfc$ ), agissant sur le volume ( $l_r\kappa^{-2}$ ) de la chaîne. Le premier terme s'écrit comme:

$$B = kT(l_e/l_r), \quad (\text{AI-1})$$

et l'énergie d'interaction, par chaîne, s'écrit:

$$E_{\text{int}} = kT \text{ fc } l_r \kappa^{-2} \quad (\text{AI-2})$$

Lorsque les deux énergies s'équilibrent:

$$l_r^2 = \kappa^2 l_e / \text{fc} \quad (\text{AI-3})$$

- Sans sel ajouté,  $l_r$  est de l'ordre de  $\kappa^{-1}$  (puisque  $l_e \sim \kappa^{-2}$  et  $1/c \sim \xi^2 \sim \kappa^{-2}$ ) donc de l'ordre de la distance entre chaînes  $\xi$ .
- Le sel ajouté a pour effet de réduire l'énergie d'interaction  $E_{\text{int}}$  par une fraction volumique  $(l_B A^2)^{1/3} \kappa^{-2} c$  (correspondant au fait qu'une petite fraction de la chaîne seulement ne pénètre pas dans la gaine des voisines).  $l_r$  va donc augmenter, en  $1/\kappa^{-1}$  (avec sel ajouté  $c$  n'est plus proportionnel à  $\kappa$ ) jusqu'à rejoindre la valeur  $l_e$  à partir de laquelle elle va diminuer comme  $\kappa^{-2}$ .

Cependant, et à la lumière de discussions entre les deux groupes d'auteurs, Witten et Pincus<sup>76</sup> apportent une modification à leur article de 1987. Si leur concept est correct, la loi de variation de  $l_r$  avec  $\kappa^{-1}$ , en présence de sel ajouté, serait imprécise.

Ils reviennent sur leur configuration avec sel ajouté et reformulent l'énergie électrostatique, qui augmente maintenant beaucoup plus que  $kT$  lorsque la chaîne se courbe à l'échelle  $l_r$ :

$$U = kT (l_e/l) \theta^2 \quad (\text{AI-4})$$

où  $l$  est la taille et  $\theta$  l'angle de courbure. L'énergie d'interaction par unité de longueur est augmentée de  $\text{fc } kT \kappa^{-2}$ , et la fraction volumique non écrantée par les charges de la chaîne est  $(\kappa \xi)^{-2}$ . L'énergie d'interaction pour une longueur  $l$  est donc:

$$B = l (\kappa \xi)^{-2} \text{fc } kT \kappa^{-2} \quad (\text{AI-5})$$

Ce modèle, un peu différent du précédent, prend en compte l'augmentation des répulsions électrostatiques lors de la courbure des chaînes. L'énergie à payer pour se courber est plus grande, et les déflexions sont moins nombreuses. C'est la raison pour laquelle la longueur de persistance augmente plus vite que dans l'article antérieur: ici  $l_r \sim \kappa^5$ .

**RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I**

- <sup>1</sup> J.F. Joanny, J.L. Barrat, *Advances in chemical Physics*, vol. XCIV, (1996).
- <sup>2</sup> T. Alfrey, P.W. Berg, H. Morawetz, *J. Polym. Sci.* **7**, 543 (1951).
- <sup>3</sup> S. Lifson, A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.*, **13**, 43 (1953).
- <sup>4</sup> P. Flory, *Principles of polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1967).
- <sup>5</sup> P. G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, *J. Phys. (France)*, **37**, 1461 (1976).
- <sup>6</sup> P. Pfeuty, *J. Phys.*, **39**, C2-149 (1978).
- <sup>7</sup> J. Hermans, J.T.G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **67**, 761 (1948).
- <sup>8</sup> F.T. Wall, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, **26**, 114 (1957).
- <sup>9</sup> M. Nagasawa, A. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 538 (1964).
- <sup>10</sup> M. Mille, G. Vanderkooi., *J. Coll and Int sci.*, **59**, 211 (1977).
- <sup>11</sup> G.S. Manning, *J. Chem. Soc.*, **73**, 924 (1949).  
G.S. Manning, *J. Chem. Soc.*, **73**, 934 (1949).
- <sup>12</sup> K.Nishida, K.Kaji, T.Kanaya, *Macromolecules*, **28**, 2472 (1995).
- <sup>13</sup> W.Essafi, Thèse, Univ. Paris-Sud Orsay, 1996.
- <sup>14</sup> R.M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **37**, 579 (1951).
- <sup>15</sup> F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (Marcel Dekker Ed., 1971).
- <sup>16</sup> P. Gonzalez-Mozuelos, M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3145 (1995).
- <sup>17</sup> S.A. Safran, P. Pincus, M.E. Cates, F.C. Mackintosh, *J. Phys. (Paris)*, **51**, 503 (1990).
- <sup>18</sup> G.V. Ramanathan, C.P. Woodbury, *J. Chem. Phys.*, **77**, 4133 (1983).
- <sup>19</sup> Bae-Yeun Ha, D. Thirumalai, *Physical Review A*, **46**, 6 (1992).
- <sup>20</sup> A. Dobrynin, R.H. Colby, M. Rubinstein, *macromolecules*, **28**, 1859 (1995).
- <sup>21</sup> A.R. Khokhlov, *J. Phys. A*, **13**, 979 (1980).
- <sup>22</sup> A. Dobrynin, M. Rubinstein, S.P. Obukhov, *Macromolecules*, **29**, 2974 (1996).
- <sup>23</sup> S. Lifson, A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.*, **13**, 43 (1954).
- <sup>24</sup> P. Richmond, *J. Phys. A*, **6**, L109 (1973).
- <sup>25</sup> J. L. Barrat, D. Boyer, *J. Phys. II*, **3**, 343 (1993).

- <sup>26</sup> A.R. Khokhlov, K.A. Khachaturian, *Polymer*, **23**, 1793 (1982).
- <sup>27</sup> T. Odijk, *J. Pol. Sc. Polymer Phys. Ed.*, **15**, 477 (1977).
- <sup>28</sup> T. Odijk, A.C. Hoowaart, *J. Polym. Sci.*, **16**, 627 (1978).
- <sup>29</sup> J. Ray, G. S. Manning, *Langmuir*, **10**, 2450 (1994).
- <sup>30</sup> J.L. Barrat, J.F. Joanny, *J. Phys. II*, **4**, 1089 (1994).
- <sup>31</sup> T.A. Witten, P.A. Pincus, *Europhys. Lett.*, **3**, 315 (1987).
- <sup>32</sup> M. Olvera de la Cruz, L. Belloni, M. Delsanti, J.P. Dalbiez, O. Spalla, M. Drifford, *J. Chem. Phys.*, **103**, 5781 (1995).
- <sup>33</sup> P. Gonzalez-Mozueos, M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3145 (1995).
- <sup>34</sup> J. Wittmer, A. Johner, J.F. Joanny, *J Phys. (Paris) II*, **5**, 635 (1995)
- <sup>35</sup> Voir la contribution de P. Chaikin dans *Physics of complex and supermolecular fluids*, Safran and N.A. Clark editors, (Wiley, New York, 1987).
- <sup>36</sup> M. Drifford, J.P. Dalbiez, *J. Phys. Letters*, **49**, L-311(1988).
- <sup>37</sup> K. Kaji, H. Urakawa, T. Kanaya, R. Kitamaru, *J. Phys. France*, **49**, 993 (1988).
- <sup>38</sup> M. Nierlich, C.E. Williams, F. Boué, J.P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolf, M. Rinaudo, and P.G. de Gennes, *J. Phys. (France)*, **40**, 701 (1979).
- <sup>39</sup> M. Nierlich, F. Boué, R. Obertür, *J. Phys. France*, **46**, 649 (1985).
- <sup>40</sup> J. Skolnick, M. Fixman, *Macromolecules*, **10**, 944 (1977).
- <sup>41</sup>  $l_e = l_B N^2 h(\kappa L)/12$ , avec  $h(y) = e^{-y} (y^{-1} + 5 y^{-2} + 8 y^{-3}) + 3 y^{-2} - 8 y^{-3}$  .
- <sup>42</sup> T.Odijk, *Macromolecules*, **12**, 688 (1979).
- <sup>43</sup> J. L. Barrat, J. F. Joanny, *Europhy. Lett*, **24**, 333, (1993).
- <sup>44</sup> H.B. Callen, *Thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley, New York, N. Y. (1985).
- <sup>45</sup> M. Schmidt, *Macromolecules*, **24**, 5361 (1991).
- <sup>46</sup> D. Brato, K. Dawson, *Macromolecular Theory and Simulation*, **3**, 79 (1994).
- <sup>47</sup> B. Y. Ha, D. Thirumalai, *Macromolecules*, **28**, 577(1995).
- <sup>48</sup> M. Le Bret, *J. Chem. Phys.*, **76**, 6243 (1982).
- <sup>49</sup> J.L. Barrat, J.F. Joanny, *J. Phys. II*, **4**, 1089 (1994).
- <sup>50</sup> J.F. Joanny, P. Pincus, *Polymer*, **21**, 274 (1980).
- <sup>51</sup> P.G. Donnan, E.A.Z. Guggenheim, *Phys. Chem.*, **162**, 364 (1934).
- <sup>52</sup> M. Quintin, "électrochimie", collection Euclide, Editions P.U.F. (1970).

- <sup>53</sup> J.Hayter, G. Jannink, F. Brochard-Wyart, P.G. de Gennes, *J. Phys. Letters*, **41**, 451 (1980).
- <sup>54</sup> L. Xiao, W.F. Reed, *J. Chem. Phys.*, V 94, No 6, 4568 (1991).
- <sup>55</sup> S. Fraden, E.E. Maier, R. Krause, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, R. Weber, *Macromolecules*, **25**, 1125 (1991).
- <sup>56</sup> N. Boudenne, J. François, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3941 (1995).
- <sup>57</sup> M. Drifford, J.P. Dalbiez, *J. Phys. Letters*, **46**, L-311(1985).
- <sup>58</sup> M. Drifford, J.P. Dalbiez, *J. of Phys. Chemis*, **22**, 5368(1984).
- <sup>59</sup> P. Pfeuty, *J. Phys. Paris, Colloq.*, **39**, 139 (1978).
- <sup>60</sup> N. Boudenne, thèse, (Strasbourg 1994).
- <sup>61</sup> R. El Brahmi, thèse, (strasbourg 1993).
- R. El Brahmi, M. Rawiso, J. François, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1531 (1993).
- <sup>62</sup> F. Boué, J.P. Cotton, A. Lapp, G. Jannink, *J. Chem. Phys.*, **101**(3), 2562 (1994).
- <sup>63</sup> M. Severin, *J. Chem. Phys.*, **99**, 628 (1993).
- <sup>64</sup> A. Moussaïd, F. Schössler, J.P. Munch, S.J. Candau, *J. Phys. II France*, **3**, 573 (1993).
- <sup>65</sup> M.N. Spiteri, rapport de DEA.
- <sup>66</sup> M. Nierlich, F. Boué, R. Obertür, *J. Colloid Polym. Sci.*, **40**, 654 (1985).
- <sup>67</sup> C. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo, M. Moan, C. Wolff, *J. Polyer Sci, Polymer letters Ed.*,**17**, 381 (1979).
- <sup>68</sup> T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromol.*, **13**, 1518 (1980).
- <sup>69</sup> O. Kratky, G. Prood, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas*, **68**, 1106 (1949).
- <sup>70</sup> H. Benoît, P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **57**, 958 (1953).
- <sup>71</sup> R. Obertür, *Mackromol. Chem.*, **179**, 2693 (1978).
- <sup>72</sup> W. F. Reed, S. Ghosh, G. Medjahdi, J. François, *Macromolecules*, **24**, No23, 6189 (1991).
- <sup>73</sup> Y. Muroga, I. Noda, M. Nagasawa, *Macromolecules*, **18**, 1576 (1985).
- <sup>74</sup> V. Degiorgio, F. Mantegazza, R. Piazza, *Europhys. Lett.*, **15**, 75 (1991).
- <sup>75</sup> M. Oostwal, T. Odijk, *Macromolecules*, **26**, 6489 (1993).
- <sup>76</sup> T.A. Witten, P.A. Pincus, *J. Phys. II France*, 1103 (1994).

## CHAPITRE II

### METHODES DE SYNTHESE ET DE MESURE

#### INTRODUCTION

En 1979 et 1985, des mesures du signal intr chaîne et du signal inter chaînes ont été effectuées sur des solutions de polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa) en régime semi dilué<sup>12,3</sup>. Ces mesures ont démontré la précision de la méthode, et ont amené de nouvelles informations concernant la conformation des polyions. Ce sont les raisons pour lesquelles nous nous sommes attachés à poursuivre cette étude.

A l'heure actuelle, le signal d'une seule chaîne,  $S_1(q)$ , n'est accessible que par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), puisqu'il est nécessaire d'utiliser les propriétés d'interaction spécifiques des neutrons incidents avec les noyaux.

Il existe deux techniques distinctes pour mesurer  $S_1(q)$ :

- La technique « d'extrapolation de  $S_1$  à fraction en chaînes deutériées nulle »<sup>3</sup>, que nous ne détaillerons pas ici.
- La technique de contraste moyen nul (ZAC), qui est celle que nous avons utilisé par la suite, puisqu'elle présente le double avantage d'être une technique de mesure directe de  $S_1(q)$  et de ne nécessiter qu'un seul échantillon par analyse.

Ces deux techniques sont un peu contraignantes, puisqu'elles nécessitent l'utilisation de chaînes hydrogénées (H) et deutériées (D) (identiques au marquage près), dans un solvant qui est également un mélange H et D.

Les polyélectrolytes utilisés pour nos expériences devaient donc répondre simultanément à deux exigences:

- posséder les propriétés que nous voulions étudier (exister à différents taux de charge  $f$ , et pour l'un des deux types de polyélectrolytes, être totalement hydrophile quel que soit le faible taux de charge inférieur à la valeur seuil de Manning).
- exister en version deutériée. Il en est de même pour les solvants considérés.

Nous avons donc synthétisé du PSSNa:

- d'une part totalement chargé ( $f=1$ ), dont l'étude en concentration  $c$  avait déjà été réalisée. Le but étant de comparer les effets de  $c$  et ceux du sel ajouté sur le même polyion.
- d'autre part partiellement chargé ( $f<1$ , il s'agit du poly(styrène sulfonate de sodium-co-styrène) ), afin d'étudier les effets d'hydrophobicité.

Le second polyélectrolyte synthétisé, complètement hydrophile à  $f<1$ , est le copolymère poly(acide acrylate de sodium-co-acrylamide). Il est réalisable en version deutériée, mais présente par contre l'inconvénient d'avoir un contraste très faible en contraste moyen nul.

Concernant la synthèse de ces couples de polyélectrolytes, la difficulté majeure rencontrée était donc de réaliser des couples de chaînes H et D de même taux de charge. Cela à souvent nécessité plusieurs essais.

Nous regroupons dans ce même chapitre tout ce qui concerne la partie expérimentale, de la synthèse des polyions à la technique de mesure du signal par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA).

Nous développons, dans une première partie assez longue, les méthodes de synthèse ainsi que les caractéristiques des différents polyions. Ensuite, nous détaillons les modes de préparation des solutions, en précisant l'effet des techniques utilisées.

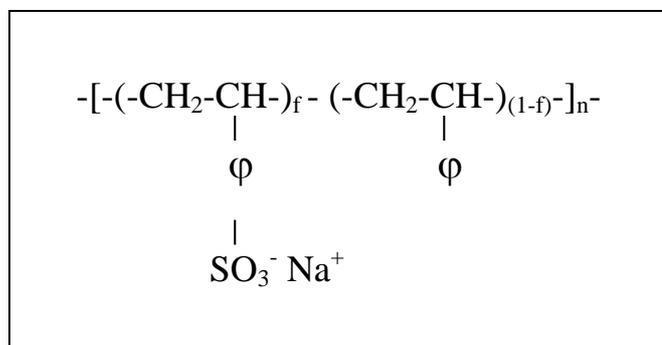
Dans la seconde partie, nous décrivons très sommairement le principe de la DNPA (pour plus de détails on se reportera à quelques ouvrages<sup>4,5</sup> de référence). Puis nous exposons les conditions d'obtention du signal intrachaine et du signal interchaines.

Nous précisons enfin les caractéristiques des échantillons préparés, nécessaires pour la détermination des mesures absolues.

## A- PREMIERE PARTIE:

### SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYELECTROLYTES

- Le premier polyélectrolyte synthétisé est un copolymère poly(styrène sulfonate de sodium -co- styrène) (poly(SSNa-co-S)), dont la formule semi-développée (du macroion non deutérié) est la suivante:

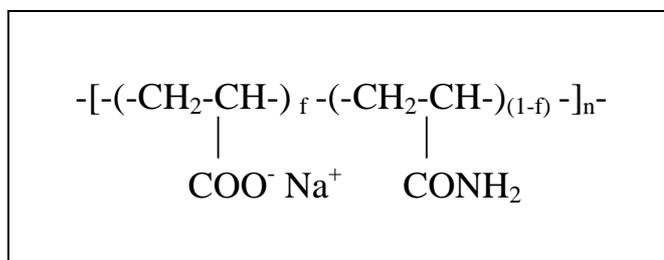


Pour obtenir ces polyélectrolytes, nous avons utilisé deux méthodes de sulfonation du polystyrène:

- la méthode de Vink<sup>6</sup>, qui conduit systématiquement à une sulfonation quasi-totale de l'ensemble des monomères (PSSNa f=1).

- la méthode d'Exxon<sup>7</sup>, qui permet d'obtenir du PSSNa partiellement chargé (poly(SSNa -co- S), f<1), mais qui permet difficilement d'obtenir une sulfonation totale. Nous supposons que cette méthode conduit à une répartition régulière des charges (sans longues séquences), bien que nous ne l'ayons pas vérifié.

• Le second polyélectrolyte préparé est un copolymère poly(acide acrylate de sodium - co- acrylamide); en abrégé: (poly(AANa -co- AM)). Sa formule s'écrit:



L'unité monomérique correspondant à l'acide acrylate de sodium (AANa) est chargée, et va donc se dissocier dans l'eau, tandis que celle correspondant à l'acrylamide (AM) est considéré comme neutre. En effet, il arrive que le groupement  $\text{NH}_2$  se charge ( $\text{NH}_3^+$ ), mais cela restera toujours dans des proportions négligeables comparativement au AANa.

La synthèse de ces copolymères a été réalisée à l'Institut Charles Sadron (ICS) à Strasbourg, dans le laboratoire de J.C. Galin, en collaboration avec J. François.

## A-1- SYNTHÈSE

### A- 1-a- PSSNA TOTALEMENT CHARGÉ: METHODE DE VINK

La méthode de Vink<sup>6</sup> est une réaction interfaciale de post-sulfonation totale du polystyrène, suivie d'un transfert de phase. Dans notre cas, nous sommes partis d'un polymère commercial de chez Polymer Standard Service. Ses caractéristiques sont données dans le tableau II-1.

L'ensemble de la synthèse, jusqu'à l'obtention du produit sec, demande environ deux à trois semaines.

Sous agitation magnétique et en chauffant à 40°C, il faut mettre doucement 11g de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (catalyseur) dans un ballon 50 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique pur.

On verse ensuite lentement une solution de 75 cm<sup>3</sup> de cyclohexane contenant 0.75g de polystyrène (c=0.1M). On agite en permanence (toujours à 40°C) pendant 1/2 heure afin que la réaction de sulfonation ait lieu. Ensuite on stoppe pendant une heure l'agitation afin de

laisser décanter. On plonge immédiatement le ballon contenant l'ensemble dans un bain de glace. Lorsque la température interne du ballon est proche de 10°C, on ajoute précautionneusement 25g de glace pilée dans la solution. Diluant l'acide, elle permet au PSS-H de former un amas compact.

On vide ensuite l'ensemble du ballon dans une ampoule à décanter. Il y a séparation en trois phases: le cyclohexane (le moins dense), le polyacide PSS-H, et une phase riche en acides minéraux ( $H_2SO_4$  en excès et  $P_2O_5$ ) qui est la plus dense. On se débarrasse des acides et on ajoute 150 cm<sup>3</sup> d'eau afin de dissoudre le PSS-H. On élimine le surnageant puis on neutralise en masse en ajoutant de la soude (NaOH) en excès: le polyélectrolyte est maintenant sous forme de sel de sodium. On dialyse la solution à travers une membrane de cellulose à paroi épaisse. (seuil: 12000 à 14000 daltons). Il faut environ une à deux semaines pour que la résistivité de l'eau du bain soit à nouveau celle de l'eau distillée (environ 18 MΩ.cm). La solution est alors concentrée à l'évaporateur rotatif, puis lyophilisée.

Les rendements obtenus sont de l'ordre de 60%.

#### **A-1-b- PSSNA PARTIELLEMENT CHARGE: METHODE D'EXXON MODIFIEE.**

Les copolymères poly(SSNa-co-S) sont obtenus par la méthode d'Exxon<sup>7</sup>, modifiée par Françoise Lafuma. Il s'agit, là encore, d'une réaction interfaciale de post-sulfonation du polystyrène. Nous avons utilisé les polystyrènes neutres du même lot que ceux qui ont servi à la sulfonation totale.

Dans un tricol de 100 ml, on met 0.75g de polystyrène dans 10.5 cm<sup>3</sup> de dichloroéthane (DCE). Sous agitation magnétique et à 50°C, on ajoute de l'anhydride acétique (AHA) et de l'acide sulfurique (AS) dans des proportions qui dépendent du taux de charge souhaité (typiquement: 0.9 cm<sup>3</sup> d'AHA et 0.6 cm<sup>3</sup> d'AS pour avoir un taux de charge f~60%, et 0.6 cm<sup>3</sup> d'AHA et 0.4 cm<sup>3</sup> d'AS pour f~35%). La réaction est maintenue à 50°C jusqu'à ce qu'un amas blanchâtre se forme entre deux milieux. Le temps caractéristique est de l'ordre de 30 à 60 minutes. Une fois le surnageant (DCE) éliminé, on convertit le polyacide formé en sel de sodium en ajoutant de la soude en excès. On dialyse ensuite la solution, on la concentre et on la lyophilise.

Le rendement obtenu est de l'ordre de 60 à 70%.

### **A-1-c- COPOLYMÈRE POLY(ACIDE ACRYLATE DE SODIUM -co- ACRYLAMIDE):**

A partir du simple monomère d'acrylamide dont nous disposions, plusieurs méthodes étaient envisageables pour synthétiser un tel copolymère. Nous avons choisi la méthode qui nous semblait la plus adaptée pour obtenir des chaînes de taille et de taux de charge compatibles avec nos exigences concernant les mesures physiques de contraste moyen nul, et compatibles avec une courte durée de thèse.

La synthèse se décompose en 2 étapes: la polymérisation du monomère neutre (acrylamide) et la charge partielle des macromolécules obtenues.

Concernant la polymérisation, deux choix s'offraient à nous: Une polymérisation par voie anionique d'une part, et par voie radicalaire d'autre part.

- La première méthode a pour avantage de donner des chaînes de tailles bien spécifiques et très monodisperses, par contre elle est assez longue et délicate à réaliser, en particulier si l'on veut obtenir des chaînes H et D de même taille.

- La seconde est une réaction extrêmement simple, qui donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions) pas trop polydisperses ( $p \sim 2$ ). Nous avons finalement opté pour cette dernière.

On peut alors transformer une partie du polyacrylamide en polyacide crylique par deux types d'hydrolyse:

- en milieu acide si on veut obtenir des copolymères séquencés (lorsqu'un groupement carboxylate ( $\text{COO}^-$ ) est formé, il attire les autres protons qui réagissent préférentiellement sur les proches voisins),

- en milieu basique si on veut que les charges soient réparties de façon très régulière<sup>8,9</sup>. La présence à un endroit de la chaîne d'un groupement carboxylate retarde l'attaque par l'ion hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) des groupements  $\text{NH}_2$  les plus proches. Cette méthode ne permet pas d'obtenir de forts taux de charge (supérieurs à 66%).

Nous avons effectué une hydrolyse basique puisque nous voulions obtenir une répartition homogène.

### **Polymérisation radicalaire**

A une solution aqueuse de monomère d'acrylamide, il faut ajouter une solution d'ACVA (acide azobiscyanovalérique) et de soude équimolaire. L'ACVA est l'amorceur de la réaction, tandis que la soude sert simplement à le solubiliser.

Il est impératif de bien dégazer l'ensemble (si possible 3 fois) afin d'éliminer l'oxygène dissous dans l'eau, qui risque d'inhiber la réaction (dégazage sous argon avec cycles de congélation et de décongélation).

L'ajout d'amorceur déclenche la polymérisation, accélérée si on chauffe. A noter que plus le temps de polymérisation est court, plus la distribution des chaînes autour d'une masse moyenne est étroite. Si on laisse plus longtemps la réaction se faire, on va former des chaînes plus courtes: la distribution en masse ne va plus être régulière et va traîner vers les petites masses. Par contre on aura un meilleur rendement puisqu'un plus grand nombre de monomères aura réagi.

Pour stopper la réaction, il suffit de mettre un inhibiteur radicalaire (de l'hydroquinone par exemple). On peut ensuite précipiter le polymère dans du méthanol (plusieurs rinçages sont conseillés afin de se débarrasser de façon certaine des monomères restants), et le sécher sous vide à 30°C pendant 12 à 24 heures.

Dans notre cas, la concentration en monomères était de 0.53M, celle de l'ACVA et de la soude de  $1.07 \cdot 10^{-3}$  M. Nous avons laissé 1h50 la solution dans un bain thermostaté à 52°C. Les masses moléculaires en poids ainsi obtenues sont de l'ordre de 4 à 6 millions (voir le tableau II-3). Nous avons choisi un rendement de environ 70%, correspondant à une polydispersité de l'ordre de 2.

Pour modifier les masses moléculaires en poids, il faut jouer sur le rapport des différentes concentrations:

$$M_w \sim \frac{\text{concentration en monomère}}{(\text{concentration en amorceur})^{1/2}}$$

## Hydrolyse basique

Dans un réacteur double enveloppe permettant une bonne thermalisation, on introduit une solution de polyacrylamide, de soude et de chlorure de sodium (dont la présence sert à écranter les charges des polyélectrolytes qui se forment, afin d'éviter que la solution ne devienne trop visqueuse). On homogénéise le système en agitant mécaniquement, et on laisse constamment un balayage d'argon pour empêcher la soude de se carbonater. L'hydrolyse se fait d'autant plus rapidement que la température est élevée, mais les temps de réaction sont tout de même de l'ordre de l'heure ou de la journée. Suivant le taux de charge souhaité, on effectue des prélèvements à des temps plus ou moins longs, sachant que la réaction démarre rapidement puis est de plus en plus lente (loi logarithmique). On précipite immédiatement le polymère dans un mélange contenant 50% de méthanol et 50% d'éthanol, et on rince plusieurs fois.

Dans notre cas, le polyacrylamide était mis en solution dans l'eau 24 à 48h à l'avance, en chauffant à 40-45°C pendant 2h, afin de permettre une bonne dissolution.

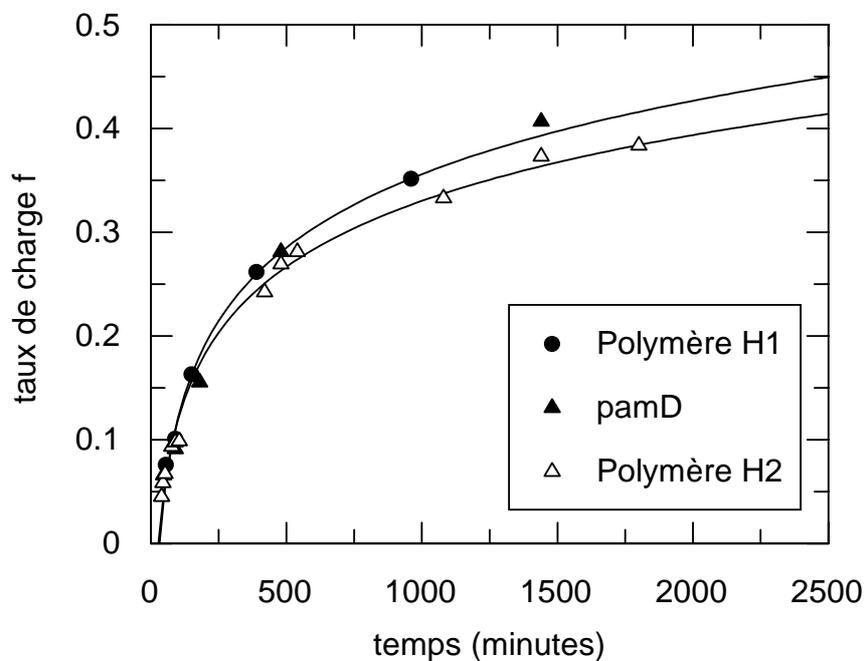


Fig. II-1: Evolution du taux d'hydrolyse du polyacrylamide en fonction du temps lorsque la température est de 30°C.

Les concentrations en polymère, en soude et en NaCl étaient respectivement de 0.1M, 0.25M et 0.1M. La température était volontairement assez basse: 30°C. Il nous fallait en effet avoir des réactions assez lentes afin de pouvoir espérer reproduire la synthèse pour les chaînes isotopiquement différentes. Les valeurs des taux de charge  $f$  sont tracées en fonction du temps en figure II-1.

## A-2- CARACTERISATION

Une caractérisation des échantillons est nécessaire pour les mesures de DNPA. La distribution en masse moléculaire, donnant  $M_w$  et la polydispersité ( $M_w/M_n$ ), a été mesurée lorsque cela était possible, par chromatographie sur gel perméable (GPC). Les taux de charge ( $f$ ) ont été déterminés par analyse élémentaire (elle consiste simplement à mesurer le rapport des masses de sodium et de carbone dans l'échantillon sec).

### A-2-a- PSSNa totalement chargé ( $f=1$ ).

Les résultats sont donnés dans le Tableau II-1. A noter que la polydispersité est un peu augmentée lors de la sulfonation et que la masse des polyélectrolytes est supérieure à celle attendue. Il semblerait donc que des ponts sulfones se soient créés. Si c'est le cas, cela a eu lieu dans des proportions très raisonnables, puisque cela reste invisible sur les courbes de GPC. On pourra donc négliger ces phénomènes par la suite.

	$M_0$ (g/mol)	$V_{mol}$ (cm <sup>3</sup> )	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	Nw	taux de sulfonation $f$
PS-H	104	98	67 500	1.03	650	0
PS-D	112	98	73 000	1.04	650	0
PSSNa-H	206	108	150 000	1.12	730	1.00±0.02
PSSNa-D	213	108	170 000	1.2	800	0.98±0.03

Tableau II-1: Caractéristiques des polymères commerciaux avant la synthèse ( polystyrène hydrogéné: PS-H et deutérié: PS-D), et après sulfonation, sous forme de sel de sodium.

### A-2-b- PSSNa partiellement chargés ( $f < 1$ ).

La distribution en masse  $M_w$  ne peut pas être mesurée par GPC sur ces produits. En effet il n'existe pas d'étalons de taux de charge variable. Comme il s'agit d'une méthode de sulfonation « douce », on peut estimer que les chaînes n'ont pas été dégradées lors de la réaction (leur masse doit donc être proche de la valeur théorique calculée dans le tableau II-2). Leur polydispersité doit donc être proche de 1.1.

Les taux de charge entre polymères H et D sont les mêmes à moins de 2% près. Les 2 couples utilisés par la suite ont des taux  $f = 0.36 \pm 0.02\%$  et  $f = 0.64 \pm 0.01\%$ . Nous n'avons pas essayé de réaliser des taux de charge plus faibles parce qu'ils ne seraient pas solubles dans l'eau.

Il faut noter que pour ces produits, aucune mesure concernant la distribution de charge n'a été entreprise. Cependant, vu la méthode de sulfonation, il semble correct de considérer que les charges sont réparties de façon homogène. C'est ce qui est admis par Lundenberg pour des taux moins élevés obtenus par la même méthode.

Les volumes molaires donnés dans le tableau supposent une linéarité entre  $f$  et  $V_{mol}$ . Nous l'avons vérifié expérimentalement par des mesures de densité ( $d = M_0/V_{mol}$ ).

Echantillon		$M_0$ (g/mol)	$V_{mol}$ (cm <sup>3</sup> )	$M_w$ estimé (g/mol)
f=0.36	D	148.4	101	107 000
	H	140.7	101	101 000
f=0.64	D	176.6	105	127 000
	H	169.3	105	122 000

Tableau II-2: Caractéristiques des échantillons de PSSNa partiellement chargés.  $M_w$  estimé est déterminé en considérant  $N_w = 720$  (voir chapitre V).

### A-2-c- Poly(acide acrylate de sodium-co-acrylamide).

Les masses moléculaires des copolymères poly(AANa -co- AM) n'ont pas pu être mesurées, toujours par manque d'étalons de taux de charges partiel. Nous avons déterminé la masse du polyacrylamide (avant l'hydrolyse). Nous avons complété nos mesures de GPC par

des mesures de diffusion de la lumière (DDL), car les premières n'étaient pas assez concluantes. Le problème majeur rencontré ici est qu'il est extrêmement difficile de mesurer des masses si grandes (supérieures à  $10^6$  g/mol). Les erreurs faites peuvent être considérables. On peut par exemple trouver un facteur 2 voire 3 entre les deux méthodes de mesure:

- la DDL a tendance à majorer la valeur de  $M_w$  (dans les Zimm Plot, l'ordonnée à l'origine ( $\sim 1/M_w$ ) est très faible. La moindre augmentation du signal due à d'éventuels agrégats augmente notablement la mesure de  $M_w$ .

- les mesures de GPC (réfractométrie) minorent les valeurs de  $M_w$  (cela peut atteindre 10 à 20%). C'est ce qui a été montré en référence 10.

Les valeurs de  $M_w$  obtenues sont donc assez imprécises (Tableau II-3), mais nous n'avons pas cherché à aller plus loin dans les analyses, puisque ce degré de précision était suffisant pour la suite de notre travail (nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre que pour des masses si grandes, la DNPA explore l'intérieur des polyions).

	Polymère D	1 <sup>er</sup> Polymère H	2 <sup>ème</sup> Polymère H
dn/dc	0.144	0.168	0.168
$M_0$ (g/mol)	76.08	71.08	71.08
$V_{mol}$ (cm <sup>3</sup> )	54.7	54.7	54.7
$M_w$ (g/mol)	$6 \pm 1 \cdot 10^6$	$5 \pm 1 \cdot 10^6$	$4.2 \pm 0.2 \cdot 10^6$

Tableau II-3: Caractéristiques des échantillons de polyacrylamide qui seront utilisés.

On réalise plusieurs hydrolyses, jusqu'à ce que les taux de charge entre les polymères H et D soient très proches. Les couples ainsi obtenus sont répertoriés dans le tableau II-4:

Nom des couples H/D	$f_H$	$f_D$	$f_{moyen}$	$\Delta f/f_{moyen}$
f=0.067	0.0672	0.0660	0.067	1.8
f=0.092	0.0933	0.0910	0.092	2.5
f=0.159	0.1630*	0.1555	0.159	4.7
f=0.281	0.2811	0.2811	0.281	0
f=0.395	0.3837	0.4066	0.395	5.8

Tableau II-4: Taux de charge des échantillons sélectionnés et écart entre les valeurs des polymères deutériés et hydrogénés. Le taux de charge marqué d'un astérisque provient du 1<sup>er</sup> polymère H ( $M_w \sim 5 \pm 1 \cdot 10^6$ ) tandis que les autres proviennent du second ( $4.2 \pm 0.2 \cdot 10^6$ ).

### A-3- PREPARATION DES SOLUTIONS

Dans le cas du poly(SSNa-co-S), nous avons réalisé des expériences dans 2 types de solvants. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau II-5.

solvant	formule	permittivité $\epsilon$	$V_{\text{spé}}$ (cm <sup>3</sup> )	$M_0$ (g/mol)
Dimethylsulfoxyde-H (DMSO-H)	SO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	46	71.0	78.1
DMSO-D	SO(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	46	71.0	84.1
Eau	H <sub>2</sub> O	78	18	18
Eau lourde	D <sub>2</sub> O	78	18	20

Tableau II-5: Caractéristiques des différents solvants utilisés

Les 2 types de polyélectrolytes étudiés sont de nature chimique différente. Leurs affinités avec les solvants ne sont donc pas les mêmes, et leur mise en solution va poser des problèmes différents. Nous conseillons toutefois au lecteur de ne pas lire la suite de ce chapitre s'il n'est pas intéressé par la préparation des solutions qui pourrait lui sembler rébarbative.

#### A-3-a- Solutions de Poly(Styrène sulfonate de sodium-co-Styrène).

Nous avons étudié le PSSNa de différent taux de charge

- en milieu aqueux (chapitres III et IV), parfois en présence de sel ajouté (NaBr).
- dans le DMSO (chapitre V).

Les poly(SSNa -co- S) que nous avons synthétisés ont des masses relativement petites ( $M_w \sim 150\ 000$ , cf tableau II-1). Les échantillons sont donc relativement peu visqueux et facilement manipulables, même aux concentrations élevées auxquelles nous avons travaillé ( $\sim 0.3M$ ).

Dans l'eau, même très salée ( $c_s \sim 3M$ ), le PSSNa  $f=1$  est dissous au bout de 12 à 24h (ce qui est peu puisque pour ce polyions le sel contrarie la solubilité). Lorsqu'il est partiellement chargé, il est prudent de le laisser plus longtemps en solution.

Dans le dimethylsulfoxyde, il faut préparer les solutions sous argon, afin d'éviter de polluer le solvant qui est hygroscopique.

Les temps de dissolution dépendent du marquage du solvant ainsi que du paramètre de charge des échantillons. Les polyions de taux de charge intermédiaire  $f=0.64$  sont dissous au bout de 12 à 24h. Les autres échantillons ont besoin de quelques semaines. Il semblerait que dans leur cas le DMSO hydrogéné soit un meilleur solvant que le DMSO deutérié. Nous discuterons de ces propriétés particulières dans l'introduction du chapitre V.

A noter qu'il faut tenir compte, lorsque l'on détermine les concentrations, de la quantité d'eau absorbée par le polyélectrolyte à l'état sec. Pour  $f=1$ , il a été expérimentalement admis<sup>11</sup> que 10% d'eau restait absorbée, tandis que pour  $f<1$ , nous avons vérifié (mesures de Karl Fischer faites par le CNRS de Vernaison) que 10 à 14% d'eau pouvaient être absorbées. En fait, il semblerait que cela corresponde à peu près à un ordre de grandeur d'une molécule d'eau par monomère.

### **A-3-b- Agrégats et filtration.**

Tous les échantillons de PSSNa, exceptés ceux de plus faible taux de charge  $f=0.36$ , ont été filtrés sur des membranes de porosité  $0.2\mu$  en milieux aqueux, et  $0.5\mu$  dans le DMSO, avant d'être étudiés par diffusion de neutrons.

Les solutions aqueuses de polyélectrolytes contiennent en effet des agrégats<sup>12,13</sup>, dont l'origine n'est toujours pas comprise. On pense qu'il s'agit en général de pontages entre chaînes, à durée de vie plus ou moins longue, ce qui impliquerait des associations dipolaires, des multiplets d'ions ou des structures polymère-solvant. En diffusion de rayonnement, cela se traduit par une forte remontée aux petits angles. Dans le cas du signal intrachaîne, cette remontée est sans doute présente parce que les chaînes deutériées et non deutériées sont incomplètement mélangées au sein des amas. Un mélange parfait (aléatoire) pour des amas réversibles, mènerait en contraste moyen nul à  $S_1(q \rightarrow 0) \sim M_w$  quelle que soit la taille des amas.

Les amas seraient donc invisibles en ZAC, tandis qu'ils resteraient visibles en contraste total ( $S_T$ ).

La filtration des échantillons  $S_T$  et  $S_1$  permet d'éliminer une partie de ces agrégats (Fig. II-2 et II-3). Une attente longue (de l'ordre du mois) ne nous a pas semblé suffisante pour faire disparaître toute trace d'agrégats sur  $S_1$ . Après filtration une remontée subsiste dans  $S_1$ , mais elle est peu gênante, surtout aux faibles concentrations (voir chapitres III et V).

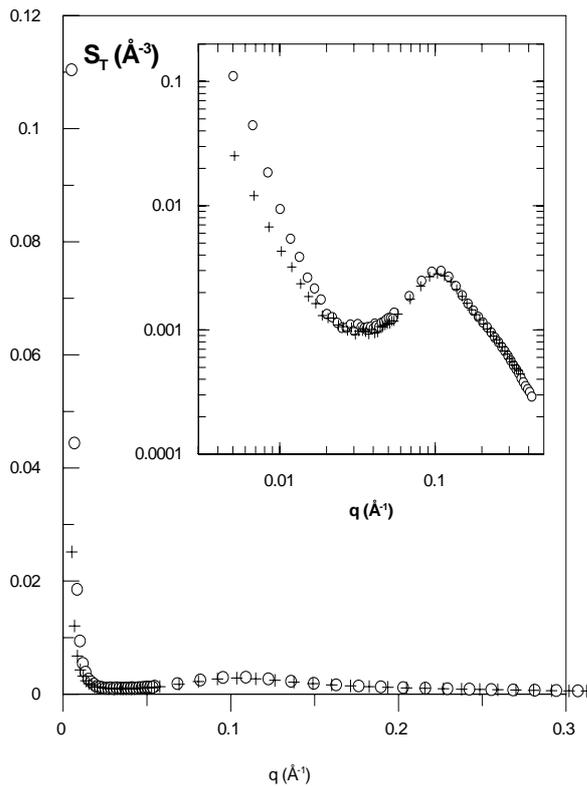


Fig. II-2: Effet de filtration sur le signal total  $S_T(q)$  d'un échantillon de PSSNa totalement chargé ( $f=1$ ) en milieu aqueux ( $c=0.34M$ ): (o) échantillon non filtré, (+) échantillon filtré avec une membrane de porosité  $0.2\mu$ . En encart: représentation logarithmique.

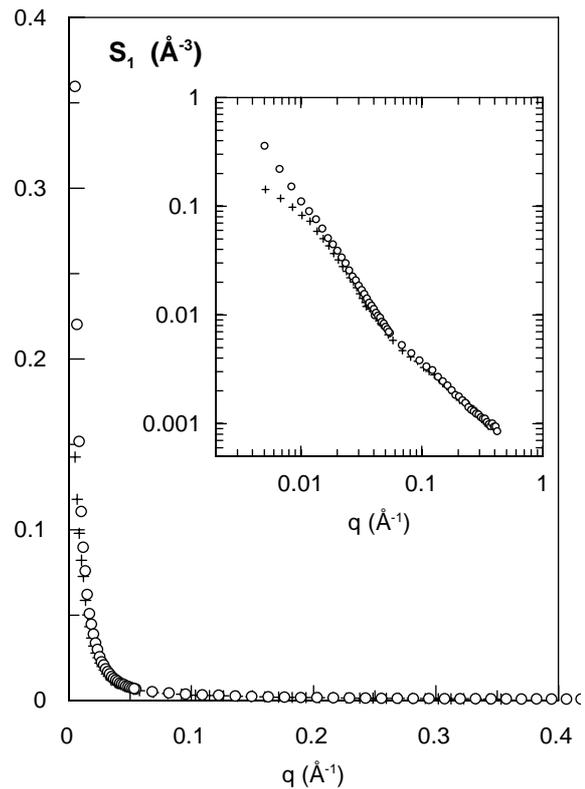


Fig. II-3: Effet de filtration sur le signal intrachaine  $S_1(q)$  d'un échantillon de PSSNa totalement chargé ( $f=1$ ) en milieu aqueux ( $c=0.34M$ ): (o) échantillon non filtré, (+) échantillon filtré avec une membrane de porosité  $0.2\mu$ . En encart: représentation logarithmique.

Dans le DMSO, il semblerait qu'il n'y ait qu'une très faible formation d'agrégats (Fig. II-4), qui n'est pas visible dans le cas du signal intrachaine (Fig. II-5). La filtration n'a donc quasiment pas d'effet. Ce fait renforce l'idée d'interactions très locales du solvant et des

polyions. Ces dernières jouent peut-être un rôle complexe dans la dissociation des contre-ions ou dans leur association possible en paires d'ions menant aux amas de chaînes.

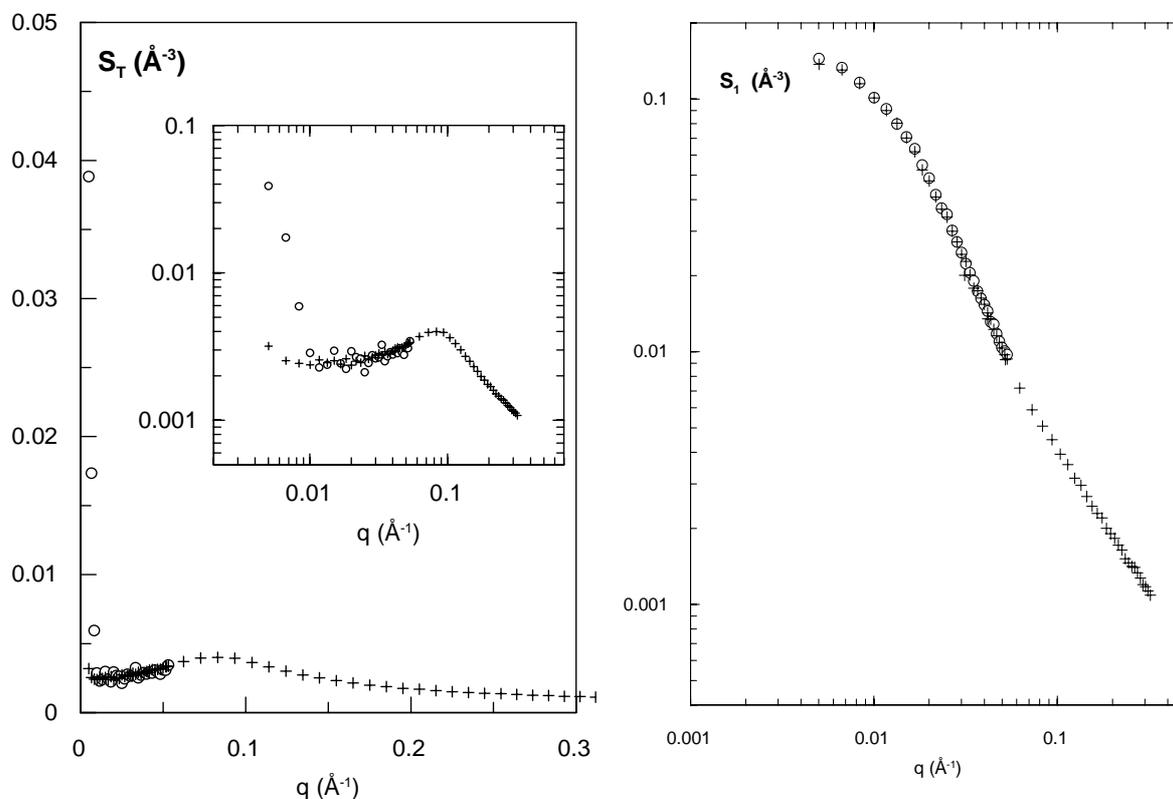


Fig. II-4: Effet de filtration sur le signal total  $S_T(q)$  de l'échantillon de PSSNa de taux de charge  $f=0.64$  dans le DMSO ( $c=0.34M$ ): (o) échantillon non filtré, (+) échantillon filtré avec une membrane de porosité  $0.5\mu$ . En encart: représentation logarithmique.

Fig. II-4: Effet de filtration sur le signal intrachaine  $S_I(q)$  de l'échantillon de PSSNa de taux de charge  $f=0.64$  dans le DMSO ( $c=0.34M$ ). Représentation logarithmique. (o) échantillon non filtré, (+) échantillon filtré avec une membrane de porosité  $0.5\mu$ .

### A-3-c- Solutions de Poly(acide acrylate de sodium-co-acrylamide).

La préparation des solutions de ces copolymères a été de loin la plus délicate et la plus longue, car les échantillons étaient très visqueux. Nous n'avons d'ailleurs pas pu atteindre des concentrations très élevées (supérieures à  $0.23M$ ), comme nous l'aurions souhaité. Nous avons eu de sérieux problèmes d'agrégation des chaînes, responsables en grande partie de la viscosité importante. Il est connu qu'en milieu aqueux les agrégats sont d'autant plus importants que les masses moléculaires sont grandes (ce qui est le cas ici puisque  $M_w \sim 5 \cdot 10^6$  g/mol).

Il a donc fallu trouver un protocole expérimental pour s'en débarrasser. Plusieurs pistes ont été envisagées. Il nous a semblé intéressant de les noter en fin de paragraphe, afin

de simplifier le travail de ceux qui souhaiteraient se pencher sur le problème, et puisque, pour ce qui nous concerne, nous avons investi beaucoup de temps dans ces recherches.

Le principe que nous avons trouvé est relativement simple, même s'il nécessite beaucoup de temps. Il s'agit de filtrer les solutions en centrifugeant (méthode utilisée en biologie). Le signal aux petits angles est alors diminué, tout comme c'était le cas pour le PSSNa (Fig. II-5). L'inconvénient de cette méthode est que l'on ne connaît plus la concentration des échantillons. Il faut donc la remesurer par la suite.

Le produit sec est mis en solution dans l'eau sous forte agitation, puis est chauffé pendant une heure ou deux (pas plus sinon l'hydrolyse pourrait reprendre, même à pH neutre). L'agitation est maintenue pendant environ 48 à 72h, puis les échantillons sont laissés au réfrigérateur pendant environ un mois. Pour éviter le développement de microorganismes, nous avons utilisé de l'eau fraîchement distillée et nous avons travaillé sous argon. Les produits sont donc ensuite introduits dans des Eppendorf, dans lequel nous avons empilé 3 filtres successifs de porosité  $0.65\mu$ ,  $0.45\mu$  et  $0.22\mu$ . Ce montage est centrifugé à 12 000g (seuil de tolérance des filtres). Cela peut prendre un jour pour un seul échantillon. Là encore, travailler sous argon est nécessaire, vu la durée des manipulations, si l'on veut éviter les échanges d'eau lourde du solvant avec les molécules d'eau dans l'atmosphère. Après cela, nous avons mesuré la concentration finale à l'aide d'un détecteur COT (détection carbone organite total, Dohrmann, analyseur DC 180), qui utilise une technique d'oxydation persulfate et de détection infrarouge sur une partie de l'échantillon préalablement dilué.

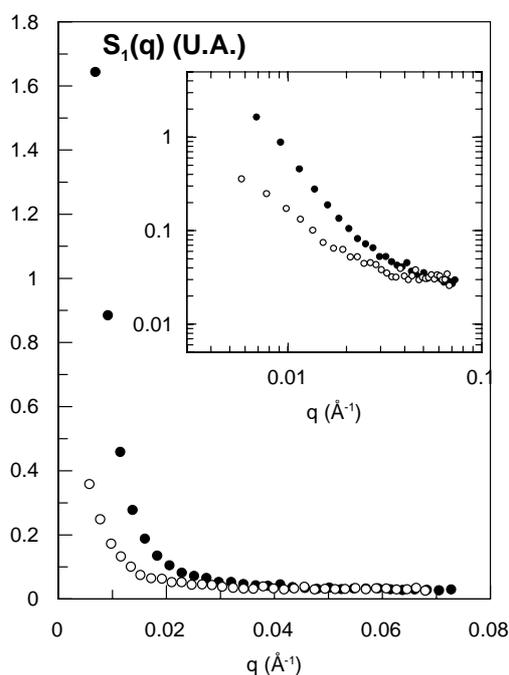


Fig. II-5: Effet de la filtration sur un échantillon de copolymère PAANa/PAM ( $f=0.159$ ) aux petits angles ( $c=0.23M$ ). Les courbes sont arbitrairement remises au même niveau aux grands  $q$ .

Cette méthode de préparation étant un peu lourde et coûteuse, nous nous sommes intéressés à d'autres techniques de préparation que nous rappelons maintenant. Malheureusement aucune n'a été vraiment concluante.

La simple filtration est irréalisable puisque la solution est trop visqueuse. Il en est de même pour l'ultra centrifugation (3 jours sous une accélération de 55 000g n'ont pas modifié les solutions). On peut évaporer sous vide des solutions plus diluées pour lesquelles une bonne partie des agrégats seront dissous. Cette évaporation risque hélas de modifier les fractions d'eau lourde et d'eau légère qui n'ont pas le même point d'ébullition. Enfin il est possible de soumettre aux ultra-sons les solutions pour désagréger les chaînes. Mais il s'agit là d'une technique extrêmement délicate<sup>10,14</sup>. Il ne faut pas aller au delà du seuil de cavitation sinon on morcelle les chaînes. De plus de telles expériences sont très dépendantes de la température, donc du temps d'exposition aux ultrasons, de la position de l'échantillon par rapport à la source émettrice, de la quantité de produit traitée, de la fréquence et de l'amplitude des ondes... Il est donc nécessaire de réaliser des abaques pour déterminer un mode de traitement correct. Mais le plus simple serait peut être de synthétiser des masses plus courtes, à condition qu'elles soient très peu polydisperses.

**RESUME:**

Nous avons effectué la synthèse de deux types de polyions de natures différentes: des copolymères poly(styrène sulfonate de sodium-co-styrène) ( $M_w \sim 100\,000$  à  $150\,000$  g/mol), totalement et partiellement sulfonés d'une part, par deux méthodes différentes, et des copolymères poly(acide acrylate de sodium-co-acrylamide) ( $M_w \sim 5 \cdot 10^6$  g/mol), d'autre part. Dans les deux cas nous avons synthétisé plusieurs échantillons de taux de charge  $f$  différents.

La difficulté majeure résidait dans la nécessité d'obtenir des couples de polyions hydrogénés et deutériés identiques au marquage près, c'est à dire ayant la même masse moléculaire  $M_w$  et le même taux de charge  $f$ . Cette exigence était dictée par les expériences de contraste moyen nul, que nous allons détailler dans la seconde partie de ce chapitre.

Nous avons été confrontés au problème de l'élimination des agrégats dans les solutions aqueuses de polyélectrolytes:

- Dans le cas du PSSNa de faible masse moléculaire, une simple filtration suffit pour éliminer une bonne partie des agrégats.
- Dans le cas du poly(AANa -co- AM) de grande masse, un protocole assez long a été nécessaire puisque les échantillons étaient très visqueux.

## B-SECONDE PARTIE:

### DIFFUSION DES NEUTRONS - OBTENTION DES SIGNAUX INTRA ET INTERCHAINES

La diffusion des neutrons aux petits angles permet de sonder la matière à des échelles de taille comprises entre 10 et 1000Å. Grâce à l'interaction spécifique des neutrons avec les noyaux, on a la possibilité, par un marquage isotopique spécial, de "voir" dans un mélange un diffuseur particulier parmi d'autres. C'est cette propriété essentielle que l'on a pu exploiter. Elle permet d'avoir accès au facteur de forme intrachaîne ainsi qu'au facteur interchaîne.

Pour avoir accès à de tels signaux, nous avons choisi d'utiliser la méthode du contraste moyen nul, que nous exposerons après avoir rappelé le principe de la DNPA dans le cas des solutions de polymères.

Enfin, nous donnerons les caractéristiques expérimentales permettant d'obtenir l'intensité absolue de ces facteurs de forme et de structure à partir des spectres diffusés. Nous donnerons également les valeurs des contrastes de chaque échantillon étudié.

#### B-1- PRINCIPE DE LA DNPA - APPLICATION AUX SOLUTIONS DE POLYMERES

Considérons un faisceau monochromatique de neutrons de longueur d'onde  $\lambda$  éclairant un échantillon. Ce rayonnement collimaté peut être assimilé à des ondes planes de vecteur d'onde incidente  $\vec{k}_i$ . Le résultat de l'interaction entre ce rayonnement et les diffuseurs élémentaires (noyaux atomiques) de l'échantillon, est une diffusion des neutrons dont le vecteur d'onde devient  $\vec{k}_d$ . On définit alors le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  par:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$$

$$q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$$

où  $\theta$  est l'angle de diffusion entre le rayon incident et le rayon diffusé (Fig. II-6).

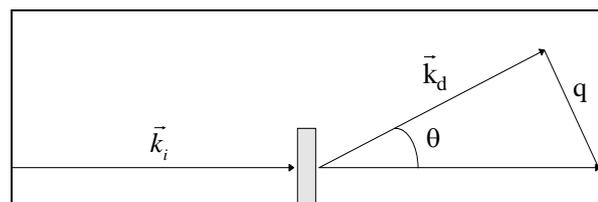


Fig. II-6: Représentation de la diffusion des neutrons par l'échantillon

L'amplitude totale diffusée par l'échantillon est:

$$a(\vec{q}) = \sum_i b_i \exp(i\vec{q}\vec{r}_i)$$

où  $b_i$  est la longueur de diffusion cohérente de l'élément diffuseur  $i$  et  $\vec{r}_i$  sa position.

Finalement l'intensité totale par unité d'angle solide et par unité de volume d'échantillon est:

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle |a(\vec{q})|^2 \right\rangle = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i,j} b_i b_j \exp(i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle \quad (\text{II-1})$$

où  $V$  est le volume sondé de l'échantillon, et les crochets dénotent une moyenne statistique.

$I(\vec{q})$  a la dimension de l'inverse d'une longueur, elle est exprimée usuellement en  $\text{cm}^{-1}$ . Elle permet d'avoir des informations sur la structure, la taille et la forme des objets diffuseurs, à une échelle spatiale et à une résolution de l'ordre de  $q^{-1}$ .

Considérons maintenant le cas particulier d'une solution de  $n$  polymères, chacun possédant  $N$  diffuseurs élémentaires ( qui sont les unités monomériques).

On peut alors réécrire l'équation II-1 en tenant compte de l'hypothèse d'incompressibilité<sup>15</sup> (applicable lorsque  $q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ), comme:

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i,j} k_i k_j \exp(i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle \quad (\text{II-2})$$

où  $k_i$  (resp.  $k_j$ ) est la longueur de contraste des unités monomériques  $i$  (resp.  $j$ ) par rapport au solvant (d'indice  $s$ ):

$$k_i = b_i - b_s (V_{\text{mol } i} / V_{\text{mol } s})$$

et  $V_{\text{mol } i}$  et  $V_{\text{mol } s}$  sont respectivement les volumes molaires partiels des monomères  $i$  et du solvant  $s$ .

C'est cette expression en fonction du contraste monomère-solvant que nous allons exploiter pour obtenir le signal intrachaine.

**B-2-METHODE DE CONTRASTE MOYEN NUL (ZAC).****B-2-a-Facteur de forme  $S_1(\mathbf{q})$ .**

Considérons maintenant une solution de polymères contenant un mélange de  $n_H$  chaînes hydrogénées (H) et  $n_D$  chaînes deutériées (D) ( $n=n_H+n_D$ ). Chaque type de macromolécule a respectivement  $N_H$  et  $N_D$  monomères. On peut distinguer dans l'équation II-2 les sommes sur les monomères de même nature isotopique. L'intensité diffusée  $I(\vec{q})$  se réécrit:

$$I(\vec{q}) = \{ k_H^2 S_{HH}(\vec{q}) + k_D^2 S_{DD}(\vec{q}) + 2k_H k_D S_{HD}(\vec{q}) \} \quad (\text{II-3})$$

où:

$$S_{HH}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i \in H, j \in H} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle,$$

$$S_{DD}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i \in D, j \in D} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle,$$

$$S_{HD}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i \in H, j \in D} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle,$$

Ces fonctions peuvent être réécrites en introduisant la fraction volumique de monomères deutériés dans l'échantillon,  $\phi$ , le signal intrachaîne des macromolécules D,  $S_{1D}(\vec{q})$ , le facteur de structure entre monomères appartenant à deux chaînes D distinctes,  $S_{2DD}(\vec{q})$ , et ainsi de suite:

$$S_{DD}(\vec{q}) = \phi S_{1D}(\vec{q}) + \phi^2 S_{2DD}(\vec{q})$$

$$S_{HH}(\vec{q}) = (1-\phi) S_{1H}(\vec{q}) + (1-\phi)^2 S_{2HH}(\vec{q})$$

$$S_{HD}(\vec{q}) = \phi(1-\phi) S_{2HD}(\vec{q})$$

*Premières conditions pour le contraste moyen nul:*

Ces conditions permettent d'exprimer l'équation II-3 en fonction du signal intrachaîne et du signal interchaînes, commun aux chaînes deutériées et non deutériées. Pour ce faire, il faut que:

- les chaînes H et D soient identiques au marquage près ( $N_H = N_D$ ) et qu'elles figurent en même quantité ( $n_H = n_D$ ), donc  $\phi = 1/2$ .

- les corrélations de position entre deux monomères H, entre deux monomères D, et entre un monomère H et un monomère D soient les mêmes.

Dans ces conditions:

$$S_{1H}(\vec{q}) = S_{1D}(\vec{q}) = S_1(\vec{q}),$$

et: 
$$S_{2HH}(\vec{q}) = S_{2DD}(\vec{q}) = S_{2HD}(\vec{q}) = S_2(\vec{q}).$$

L'équation (II-3) devient alors:

$$I(\vec{q}) = \{ [(1-\phi) k_H^2 + \phi k_D^2] S_1(\vec{q}) + [(1-\phi) k_H + \phi k_D]^2 S_2(\vec{q}) \} \quad (\text{II-4})$$

$S_1(\vec{q})$  est le facteur de forme pour les n polymères de la solution exprimé généralement en  $\text{\AA}^{-3}$  ( $r_i^\alpha$  est la position du  $i^{\text{ème}}$  monomère de la chaîne  $\alpha$ ):

$$S_1(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\substack{\alpha \text{ avec} \\ \beta = \alpha}} \sum_{i,j} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)) \right\rangle \quad (\text{II-5})$$

et  $S_2(\vec{q})$  est le facteur de forme interchaînes:

$$S_2(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\substack{\alpha, \\ \beta \neq \alpha}} \sum_{i,j} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)) \right\rangle \quad (\text{II-6})$$

Dans les chapitres suivants, on considérera  $S_1(\vec{q})$ , mais aussi le facteur de forme par chaîne  $S_1/c$ , où c est la concentration en polyions (en mol/l).

L'équation II-4 peut également être obtenue dans un autre cas particulier, qui correspond au cas des échantillons de Poly(AANa-co-AM) que nous allons étudier. Il faut que:  $n_H N_H = n_D N_D$ , et simultanément que  $N_H$  et  $N_D$  soient grands, de telle façon que les longues chaînes comportent un même nombre de monomères à l'échelle des neutrons, lorsque ceux-ci explorent uniquement des tailles inférieures au rayon de giration.

Deuxièmes conditions pour le contraste moyen nul:

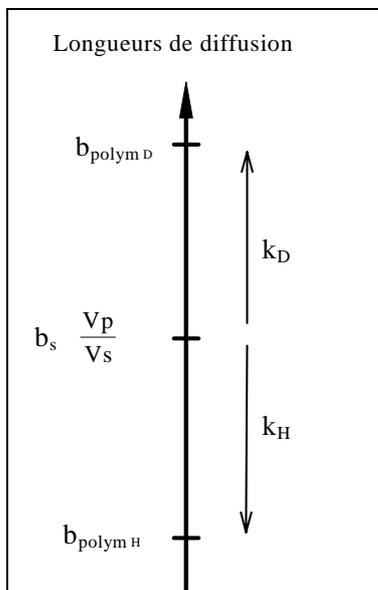


Fig. II-7: Il faut déterminer précisément  $b_s (= x b_{solvant D} + (1-x) b_{solvant H})$  pour avoir la propriété  $k_H = -k_D$ .

Une deuxième série de conditions permet d'annuler le second terme de l'équation (II-4), c'est-à-dire la contribution  $S_2(\bar{q})$ . Il suffit d'imposer, par exemple:

- $\phi = 1/2$
- $k_H = -k_D = k_{ZAC}$ , ce qui est réalisable en modifiant la fraction volumique  $x$  de solvant deutérié. (Fig. II-7).

Alors:

$$I(\bar{q}) = k_{ZAC}^2 S_1(\bar{q})$$

Le signal intrachaîne  $S_1(\bar{q})$  est ainsi mesuré directement.

### Précision du résultat:

Le signal intrachaîne est obtenu assez précisément. En effet, si une erreur  $\varepsilon = [(1-\phi)k_H + \phi k_D]$  est faite sur l'annulation du second terme de l'équation II-4, la variation du signal obtenu s'écrit<sup>16</sup>:

$$\Delta I(\bar{q}) = \{ [(1-\phi)k_H^2 + \phi k_D^2] S_1(\bar{q}) + [(1-\phi)k_H + \phi k_D]^2 S_2(\bar{q}) \} - [(1-\phi)k_H^2 + \phi k_D^2] S_1(\bar{q})$$

il vaut:

$$\Delta I(\bar{q}) = [(1-\phi)k_H + \phi k_D]^2 S_2(\bar{q}) = \varepsilon^2 S_2(\bar{q})$$

Il s'agit d'une erreur du second ordre, qui est donc négligeable si  $\varepsilon$  est petit. Il a été vérifié expérimentalement<sup>16</sup> que le signal intrachaîne n'était pas modifié lorsqu'une goutte d'eau lourde était rajoutée dans une cellule contenant une solution à contraste moyen nul (ce qui représente une variation de l'ordre de 1 à 3% de la fraction volumique du solvant).

**Facteur de forme normalisé P(q):**

On utilisera également par la suite le facteur de forme  $P(\bar{q})$ , normalisé à l'unité lorsque  $q$  tend vers 0, qui est tel que  $S_1(\bar{q}) = c \mathcal{N}_a N P(\bar{q})$ .

Dans le cas réel, les chaînes sont polydisperses. C'est le nombre moléculaire en poids  $N_w$  qui intervient<sup>17</sup>:

$$S_1(\bar{q}) = c \mathcal{N}_a N_w P(\bar{q})$$

où  $c$  est la concentration de monomères en solution, exprimée ici en  $\text{mol}/\text{Å}^3$  et  $\mathcal{N}_a$  est le nombre d'Avogadro.

On remarquera que lorsque  $q$  tend vers 0, le signal intrachaine est proportionnel à  $N_w$ .

**B-2-b- Signal interchaîne.****Transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire distincte  $S_2(q)$ .**

Dans le cas où toutes les chaînes sont marquées par rapport au solvant (par exemple des polyélectrolytes non deutériés dans un solvant deutérié, avec un contraste  $k_T$ ), l'équation (II-4) se réécrit simplement:

$$I(\bar{q}) = k_T^2 [ S_1(\bar{q}) + S_2(\bar{q}) ] = k_T^2 S_T(\bar{q})$$

avec: 
$$S_T(\bar{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j} \exp(i\bar{q}(\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)) \right\rangle \quad (\text{II-7})$$

Pour obtenir le facteur de structure  $S_2(\bar{q})$ , il faut donc coupler une mesure de  $S_1(\bar{q})$  avec une mesure de  $S_T(\bar{q})$ .  $S_2(\bar{q})$  s'obtient alors comme une différence des deux quantités mesurées:

$$S_2(\bar{q}) = S_T(\bar{q}) - S_1(\bar{q})$$

**Signal S(q):**

On peut adopter un autre formalisme, qui est en général employé dans le cas d'objets sphériques en solution diluée. Soit une solution de n objets contenant N diffuseurs élémentaires. On reprend à partir de l'équation du signal total (II-7), que l'on décompose en faisant intervenir les centres de masse des objets:

$$S_T(\bar{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j} \exp(i\bar{q} \cdot [\tilde{r}_i^\alpha + \bar{\rho}_\alpha - (\tilde{r}_j^\beta + \bar{\rho}_\beta)]) \right\rangle \quad \text{II-8}$$

où  $\tilde{r}_i^\alpha$  (resp.  $\tilde{r}_j^\beta$ ) est la distance de l'élément i à son centre de masse  $\bar{\rho}_\alpha$  (resp.  $\bar{\rho}_\beta$ ).

Si on distingue le cas où  $\alpha = \beta$ , l'équation II-8 se réécrit :

$$S_T(\bar{q}) = \frac{1}{V} \left[ \sum_{\alpha=\beta} \sum_{i, j} \left\langle \exp(i\bar{q} \cdot (\tilde{r}_i^\alpha - \tilde{r}_j^\beta)) \right\rangle + \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \sum_{i, j} \left\langle \exp(i\bar{q} \cdot \tilde{r}_i^\alpha) \exp(-i\bar{q} \cdot \tilde{r}_j^\beta) \exp(i\bar{q} \cdot (\bar{\rho}_\alpha - \bar{\rho}_\beta)) \right\rangle \right]$$

$$S_T(\bar{q}) = \frac{1}{V} \left[ nN^2 P(\bar{q}) + \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \sum_{i, j} \left\langle \exp(i\bar{q} \cdot \tilde{r}_i^\alpha) \exp(-i\bar{q} \cdot \tilde{r}_j^\beta) \exp(i\bar{q} \cdot (\bar{\rho}_\alpha - \bar{\rho}_\beta)) \right\rangle \right] \quad \text{II-9}$$

Si la particule est solide, alors  $\tilde{r}_i^\alpha = \tilde{r}_i^\beta = \tilde{r}_i$ . De plus, si l'objet est centrosymétrique, à tout  $\tilde{r}_i$  correspond  $-\tilde{r}_i$ ; le second terme de l'équation II-9 s'écrit alors

$$S_2(\bar{q}) = \sum_{i, j} \left\langle \exp(i\bar{q} \cdot \tilde{r}_i) \right\rangle^2 \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \left\langle \exp(i\bar{q} \cdot (\bar{\rho}_\alpha - \bar{\rho}_\beta)) \right\rangle = N^2 n^2 G(\bar{q}) = S_1(\bar{q}) n G(\bar{q})$$

$S_T(\bar{q})$  se réécrit finalement:

$$S_T(\bar{q}) = S_1(\bar{q}) S(\bar{q})$$

où  $S(\bar{q}) = 1 + G(\bar{q})/n$ .

$$\boxed{S(\bar{q}) = S_T(\bar{q}) / S_1(\bar{q})}$$

Dans la suite de notre travail, nous utiliserons le rapport  $S_T/S_1$ , parce que qualitativement, il met bien en évidence les effets étudiés. Toutefois, dans le cas des solutions semi-diluées de polyélectrolytes, où ces derniers sont interpénétrés, il est clair que les

équations II-8 et II-9 ne s'appliquent pas. En effet, il existe certainement de fortes corrélations directionnelles entre les parties rigides des polyions, qui ne sont donc pas centrosymétriques.

Nous ne noterons plus les flèches sur le vecteur  $\vec{q}$  (dans les fonctions  $S_1(\vec{q}), I(\vec{q}), \dots$ ), puisque, dans notre cas, les systèmes étudiés sont isotropes, et les spectres ne dépendent que du module  $q$  du vecteur de diffusion.

### B-3- CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES.

Nous détaillons dans ce paragraphe les méthodes utilisées pour l'obtention des valeurs absolues des intensités, ainsi que les caractéristiques des échantillons préparés. Nous conseillons au lecteur peu intéressé de passer au chapitre suivant.

#### B-3-a- Dépouillement des spectres:

L'intensité brute  $I_b(q)$  (nombre de coups par unité de volume, comptés par le détecteur, divisé par l'angle solide et par le temps de comptage) est mesurée sur les spectromètres petits angles (PACE et PAXY, du réacteur Orphée, à Saclay, ou D11 et D22 de l'ILL, à Grenoble). Elle dépend de l'épaisseur de l'échantillon,  $e_{\text{éch}}$ , et de sa transmission  $T$ .

Le facteur  $T$  est mesuré en faisant le rapport entre les intensités du faisceau transmis en présence de l'échantillon  $I_{\text{transmis}}$  et du faisceau vide  $I_{\text{incident}}$ .

$$T = I_{\text{transmis}} / I_{\text{incident}}$$

Enfin, nous nous intéressons au signal des polyions, il faut donc soustraire à l'intensité la contribution du solvant et celle de la cellule. Ainsi, le traitement que nous avons appliqué aux intensités brutes est le suivant:

$$I_1(q) = \frac{\left( \frac{I_{\text{éch}}(q)}{e_{\text{éch}} T_{\text{éch}}} - \frac{I_{\text{Témoin}}(q)}{e_{\text{Témoin}} T_{\text{Témoin}}} \right)}{\left( \frac{I_{\text{eau}}(q)}{e_{\text{eau}} T_{\text{eau}}} - \frac{I_{\text{cellule}}(q)}{e_{\text{cellule}} T_{\text{cellule}}} \right)}$$

La division par un diffuseur incohérent, l'eau, permet de corriger l'efficacité des cellules du multidétecteur. La valeur absolue  $I(q)$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , est obtenue en divisant  $I_1(q)$  par le faisceau incident  $I_{\text{incident}}$ , en atténuant le faisceau avec un atténuateur calibré. La correction de la division par l'eau est obtenue en multipliant l'intensité par la valeur moyenne  $\langle I_{\text{H}_2\text{O}} \rangle$  du niveau de l'eau. Finalement:

$$I(q) = \frac{\langle I_{\text{H}_2\text{O}} \rangle}{I_{\text{incident}}} I_1(q).$$

### B-3-b- Soustraction du bruit de fond:

La soustraction du bruit de fond permet de s'affranchir de la diffusion incohérente de l'ensemble des éléments de la solution étudiée;

- du solvant,
- du sel ajouté (si c'est le cas),
- des macromolécules.

Cette diffusion incohérente est essentiellement due à l'incohérence de spin des protons et des deutérons, ainsi qu'à l'incohérence de mélange.

Les témoins utilisés (qui donnent l'intensité  $I_{\text{Témoin}}(q)$ ) contiennent donc la même salinité que les solutions de polyions. Afin de compenser la diffusion incohérente des macromolécules, on peut modifier, dans les témoins, la fraction volumique de solvant deutérié. Nous calculons ainsi la fraction volumique  $x'$  de solvant deutérié du témoin, tel que  $I_{\text{Témoin}}(q)$  soit égal à  $I_{\text{incoh}}(q)$  (diffusion incohérente de l'échantillon). On a:

$$I_{\text{incoh}}(q) = xN_s(1-x)(b_H - b_D)^2 + (1-x) N_s \frac{\sigma_{\text{solvH}}}{4\pi} + xN_s \frac{\sigma_{\text{solvD}}}{4\pi} + n_H N_H \frac{\sigma_H}{4\pi} + n_D N_D \frac{\sigma_D}{4\pi}$$

Le premier terme correspond<sup>15</sup> à la diffusion incohérente due au mélange de molécules H (longueur de diffusion cohérente  $b_H$ ) et D ( $b_D$ ) du solvant, avec:

$x$ : fraction volumique de solvant deutérié

$N_s$ : nombre de molécules de solvant par unité de volume dans l'échantillon contenant les polyions.

$n_H$  (resp.  $n_D$ ): nombre de protons (resp. deutérons) dans le monomère

$N_H$  (resp.  $N_D$ ): nombre de monomères par chaîne et par unité de volume.

$\sigma_{\text{solvH}}$  (resp.  $\sigma_{\text{solvD}}$ ): longueur de diffusion incohérente de solvant hydrogéné (resp. deutérié)

$\sigma_H$  (resp.  $\sigma_D$ ): longueur de diffusion incohérente des polyions hydrogénés (deutériés).

Pour le témoin, on a:

$$I_{\text{Témoin}}(q) = x' N'_s (1-x') (a_H - a_D)^2 + (1-x') N'_s \frac{\sigma_{\text{solvH}}}{4\pi} + x' N'_s \frac{\sigma_{\text{solvD}}}{4\pi}$$

avec :

$x'$ : fraction volumique de solvant deutérié dans le témoin.

$N'_s$ : nombre de molécules de solvant par unité de volume dans l'échantillon témoin.

Les corrections à apporter ici ne sont pas très importantes. Nous avons uniquement tenu compte des différences de fractions volumiques entre échantillons et témoins ( $x-x'$ ) de plus de 1%, qui correspond à la précision des mesures. Elles concernent seulement les échantillons de signal total  $S_T$  (polyions hydrogénés dans le solvant  $x=1$ ).

Dans le cas des expériences de PSSNa en milieu aqueux, seules les solutions de concentration  $c=0.34M$  avaient un témoin différent, tel que  $x'=0.98$ .

Dans le DMSO, les échantillons de concentration  $c=0.34M$  avaient un témoin  $x'=0.99$  et pour  $c=0.5M$ ,  $x'=0.98$ , tous les autres avaient un témoin  $x'=x=1$ .

Cette méthode de soustraction du bruit de fond élimine en principe l'ensemble de la diffusion incohérente des échantillons. D'un point de vue expérimental, il arrive fréquemment qu'il soit nécessaire de soustraire une quantité supplémentaire de bruit de fond, même très faible. A notre avis, cela provient soit de la précision de l'appareil, soit du fait que des molécules d'eau lourde dans les solutions (ou les témoins) s'échangent avec l'eau légère au contact de l'air, ou que le DMSO deutérié, hygroscopique, se pollue, malgré nos précautions. C'est la raison pour laquelle nous estimons que les courbes obtenues aux grands angles ne sont pas toujours très significatives, puisqu'il s'agit d'un domaine où le rapport signal sur bruit est très faible.

**B-3-c- Tables des contrastes et des volumes spécifiques:**

Pour obtenir le signal intrachaine, il faut déterminer la fraction volumique de solvant deutérié nécessaire pour remplir la condition  $k_H = -k_D = k_{ZAC}$ , puis il faut calculer la valeur de  $k_{ZAC}$ .

Dans le cas des polyélectrolytes, les contre-ions se dissocient en solvant polaire. Il faut donc ne pas en tenir compte dans l'évaluation:

- des longueurs de diffusion des monomères,
- de leur volumes molaires partiels.

Le tableau II-6 donne les valeurs des contrastes des échantillons de PSSNa de taux de charge  $f$  variable dans les différents solvants, les fractions volumiques  $x$  en contraste moyen nul ainsi que le contraste des ions apportés par le sel NaBr en milieu aqueux.

		PSSNa $f=1$	PSSNa $f=0.64$	PSSNa $f=0.36$
		115	109.5	103.5
$ k _{ZAC} (\times 10^{-12} \text{ cm})$		3.65	3.82	3.97
eau	$x_{ZAC}$	0.71	0.69	0.68
	$k_{S_T} (\times 10^{12} \text{ cm})$	-7.46	-7.79	-7.82
$\text{Na}^+$	$ k _{ZAC} (\times 10^{12} \text{ cm})$	0.206	0.211	0.213
	$k_{S_T} (\times 10^{12} \text{ cm})$	0.13	0.13	0.13
$\text{Br}^-$	$ k _{ZAC} (\times 10^{12} \text{ cm})$	0.679	0.636	0.624
	$k_{S_T} (\times 10^{12} \text{ cm})$	-1.31	-1.31	-1.31
DMSO	$x_{ZAC}$	0.84	0.81	0.80
	$k_{S_T} (\times 10^{12} \text{ cm})$	-5.30	-5.68	-5.83

Tableau II-6: Valeur des différents contrastes des polyions en solution (calculés à partir de la référence<sup>18</sup>) en fonction des solvants lorsque les ions sodium ne sont pas pris en compte dans ces calculs.  $x_{ZAC}$  donne la fraction volumique de solvant deutérié dans l'échantillon,  $|k|_{ZAC}$  le contraste des éléments en solvant ZAC et  $k_{S_T}$  le contraste des éléments hydrogénés dans le solvant marqué. Les contrastes des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Br}^-$  sont calculés en milieu aqueux à partir des rayons ioniques respectivement  $R=0.95\text{\AA}$  et  $R=1.95\text{\AA}$  issus de la référence<sup>19</sup>.

Dans le cas des copolymères de poly(AANa-co-AM), il faut négliger, en plus des contre-ions, les atomes d'hydrogène du groupement  $\text{NH}_2$  des monomères d'acrylamide. Ceux-ci sont en effet échangés avec le solvant. Ils sont donc également invisibles aux neutrons, et ne sont pas pris en compte ni dans le volume molaire partiel de l'unité élémentaire, ni dans le contraste. Une autre méthode aurait consisté à les prendre en compte dans les calculs, avec une fraction H/D égale à celle du solvant. Dans le cas de ces copolymères, la variation de  $x$  est alors de moins de 1% par rapport à la valeur que nous avons déterminée à l'aide de la première méthode employée.

Nous avons uniquement réalisé des échantillons de contraste moyen nul, dont les caractéristiques sont données dans le tableau II-7.

	poly(AANa-co-AM): f				
	f=0.067	f=0.092	f=0.159	f=0.281	f=0.395
$V_{\text{mol}} (\text{cm}^3)$	52.17	52.16	52.14	52.09	52.04
$ k _{\text{ZAC}} (\times 10^{-12} \text{ cm})$	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56
$x_{\text{ZAC}}$	0.731	0.730	0.726	0.720	0.713

Tableau II-7: Caractéristiques des échantillons de poly(AANa-co-AM) en milieu aqueux. Ces valeurs ne prennent pas en considération les contre-ions supposés dissociés, ni les protons des groupements  $\text{NH}_2$ .

### Inconvénient de la méthode ZAC : faiblesse du contraste

Dans les équations de diffusion, c'est le carré du contraste qui intervient. Pour le PSSNa,  $|k|_{\text{ZAC}}^2$  est environ quatre fois plus faible que  $k_T^2$ . Le temps d'exposition d'un échantillon  $S_1(q)$  au rayonnement des neutrons est donc plus long si on veut obtenir des spectres avec une bonne statistique. Il est de l'ordre de dix heures sur les spectromètres PACE ou PAXY du réacteur Orphée (CEA-SACLAY). Pour les échantillons de poly(AANa-co-AM),  $|k|_{\text{ZAC}}^2$  est environ six fois plus faible que dans le cas du PSSNa : il faudrait soixante heures de comptage à Saclay ! Il est donc nécessaire de réaliser ces expériences à l'ILL de Grenoble (sur les spectromètres D11 ou D22) où le flux est plus important.

Malgré la faiblesse du rapport signal sur bruit des échantillons  $S_1(q)$ , les résultats exposés dans les chapitres suivants confirment que cette méthode donne des résultats fiables, ainsi que de nombreuses informations nouvelles.

**RESUME:**

Seule la diffusion des neutrons donne accès au signal intrachaîne. La méthode utilisée, celle de contraste moyen nul, impose un certain nombre de contraintes. Il faut ainsi:

- des chaînes deutériées et des chaînes non deutériées de même taille (ou bien telles que  $qRg > 1$ ) et en même quantité,
- un solvant contenant des molécules deutériées et non deutériées, tel que le contraste des polyions par rapport au solvant vérifie la relation  $k_H = -k_D = k$ ,
- un temps d'exposition au faisceau de neutrons suffisamment important pour avoir un bon rapport signal sur bruit, à cause de la faiblesse du contraste.

Le signal intrachaîne est alors directement mesurable avec une grande précision.

A partir de la mesure de  $S_1(q)$  et du signal total  $S_T(q)$  (de toutes les chaînes marquées par rapport au solvant) on détermine le facteur interchaînes  $S_2(q)$  qui représente la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires distinctes ( $=S_T(q) - S_1(q)$ ), ou  $S(q)$  qui vaut  $S_T(q)/S_1(q)$ .

**REFERENCES DU CHAPITRE II.**

<sup>1</sup> C. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo, M. Moan, C. Wolff, *J. Polymer Sci, Polymer letters Ed.*, **17**, 381 (1979).

<sup>2</sup> M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthür, *Col. Pol. Sci.*, **263**, 955 (1985).

<sup>3</sup> M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthür, *J. Phys. (France)*, **46**, 649 (1985).

<sup>4</sup> *Neutron, X-ray and light scattering: introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*, P. Lindner & T. Zemb Edtrs, Elsevier Science Publishers B.V. (1991).

<sup>5</sup> *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*, vol 1, Hercules.

<sup>6</sup> H. Vink, *Makromol. Chem.*, **182**, 279 (1980).

<sup>7</sup> H.S. Makowski, R.D. Lundberg, G.S. Singhal, U.S. Patent 3 870 841, to Exxon Research and Engineering Company (1975)

<sup>8</sup> N.D. Truong, J.C. Galin, J. François, Q.T. Pham, *Polymer*, **27**, 459 (1986).

<sup>9</sup> N.D. Truong, J.C. Galin, J. François, Q.T. Pham, *Polymer*, **27**, 467 (1986).

<sup>10</sup> N. Boudenne, thèse (Strasbourg 1994).

<sup>11</sup> Nallet, thèse (Paris 1982).

<sup>12</sup> R. Klucker, thèse (Strasbourg 1996).

<sup>13</sup> W.M. Kulicke, R. Kniewske, *J. Prog. Polymer Science*, **8**, 373 (1982).

<sup>14</sup> N. Boudenne, J. François, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3941 (1995).

<sup>15</sup> *Neutron, X-Ray and light scattering: introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*, Chapitre I, J.P. Cotton, Edited by P. Lindner & T. Zemb, North Holland, Elsevier Science Publishers B.V. (1991).

<sup>16</sup> F. Boué, J.P. Cotton, A. Lapp, G. Jannink, *J. Chem. Phys.*, **101**(3), 2562 (1994).

<sup>17</sup> C. Strazielle, G. Weill, *Techniques de l'ingénieur*, p.1065.

J.P. Cotton, F. Hardouin, *Chain Conformation of Liquid Crystalline Polymers Studied by Small Angle Scattering*, demandé pour un numero special de *Progress in Polymer Science* : Liquid crystalline polymers. V. Percec Ed. Sous presse (1997).

<sup>18</sup> V.F. Sears, *Neutron News*, **3** vol. 3, 26 (1992).

<sup>19</sup> R.A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolite solutions*, 2<sup>nd</sup> edition, p. 461.

## CHAPITRE III

### **EFFET DU SEL AJOUTE: ROLE DE LA FORCE IONIQUE**

#### **(PSSNa EN MILIEU AQUEUX)**

### INTRODUCTION

Comme rappelé dans le Chapitre I, la mesure du facteur de forme de solutions de PSSNa a déjà été réalisée<sup>1,2,3</sup>. Elle avait permis l'accès à la longueur de persistance, sans sel ajouté. La variation en fonction de la concentration en chaîne obtenue était  $l_p \sim c^{-1/2}$ . Cette variation était en contradiction avec celle proposée par Odijk, et pouvait s'expliquer de diverses façons : elle pouvait refléter la variation de la distance interchaîne ( $\xi$  selon nos notations variant comme  $c^{-1/2}$  d'après la position du pic de polyélectrolytes) ou bien la variation de la longueur d'écran de Debye-Hückel,  $\kappa_{DH}^{-1}$ , avec la force ionique  $I$  due aux contre-ions, ou encore se relier à des simulations de Le Bret.

Un certain nombre d'ambiguïtés peuvent être levées en observant l'effet du sel sur  $l_p$ . Ainsi, la variation de  $\kappa_{DH}^{-1}$  avec  $c_s$  peut être distinguée de celle de  $\xi$ . La première étape de notre travail exposé dans ce chapitre était donc de s'assurer que la conformation du PSSNa en présence de sel resterait vermiforme, afin d'avoir accès à  $l_p$ .

L'effet de l'ajout de sel sur les propriétés macroscopiques des solutions de polyélectrolytes est connu depuis longtemps. La viscosité des échantillons décroît rapidement, puisque le sel écran les interactions électrostatiques qui rigidifient les chaînes. Celles-ci sont de moins en moins expansées, et, lorsqu'une grande quantité de sel est ajouté, les solutions retrouvent des propriétés proches de celles de solutions de polymères neutres (viscosité,

variation du rayon de giration avec la masse moléculaire). En présence de beaucoup de sel, on devrait donc retrouver la longueur de persistance nue dans le signal intrachaine, et le signal d'une solution semi diluée de polymères neutres en bon solvant, dans le signal interchaîne.

Nous montrerons qu'à condition de bien définir la force ionique, une variation originale de  $l_p$  avec  $I$ , non prédite théoriquement, rend le mieux compte des résultats.

C'est dans ce chapitre que nous décrirons, pour la première fois et donc en détail, notre analyse et nos ajustements du facteur de forme menant à la longueur de persistance et à sa variation en fonction de  $I$  (partie III). Dans la partie I, nous aurons décrit les échantillons étudiés, et, en partie II, rappelé les résultats que l'on peut déduire du signal total. En partie IV, nous comparerons les facteurs de structure partielle interchaînes avec des modèles existants, avant une discussion d'ensemble (partie V).

## I - SOLUTIONS ET REGIME DE CONCENTRATION

Nous avons travaillé sur deux concentrations en polyélectrolytes:  $c=0.34M$  et  $0.17M$ , et plusieurs concentrations en sel. Le PSSNa est dans tous les cas en régime semi dilué (Si les chaînes sont supposées totalement étirées à  $c^*$ , la concentration d'enchevêtrement, nous avons déjà la relation  $c > 300 c^*$  à la plus faible concentration).

Le sel ajouté est le bromure de sodium (NaBr). Nous avons couvert une large gamme de concentration en sel  $c_s$  (0M-3M), dans laquelle les polyions restent solubles: c'est en effet seulement entre 3 et 3.5M pour du PSSNa de masse moléculaire deux fois plus grande (280000g/mol) et à la concentration en polyions la plus élevée (0.34M), que la démixion a lieu. Ici les masses sont plus faibles, et la concentration égale ou inférieure, deux facteurs qui abaissent le seuil de séparation de phase.

Les valeurs précises des concentrations étudiées sont données dans le tableau III-1.

	$c_s$ (M/l)			
$c=0.34M$	0	0.34	1.5	3
$c=0.17M$	0	0.085	1.5	3

Tableau III-1: Concentrations en sel ajouté dans les deux solutions de polyélectrolytes de concentration différente.

## II - SIGNAL TOTAL $S_T(q)$

Avant de nous intéresser au facteur de forme, nous allons décrire le résultat de mesures plus aisées, celle du signal total (toutes les chaînes marquées par rapport au solvant), qui permettent de bien caractériser les solutions.

Pour les deux concentrations en polyions, nous retrouvons l'effet classique de l'ajout de sel dans un système de particules chargées : le pic de polyélectrolytes du signal total, présent sans sel, disparaît progressivement à  $c$  constant quand  $c_s$  augmente ; à gauche du pic, l'intensité augmente dans le domaine de vecteurs de diffusion  $q$  inférieurs à l'abscisse du pic  $q^*$  (Fig. III-1) alors qu'à droite  $S_T(q)$  varie très peu<sup>4,5,32</sup>.

*Pic de diffusion.*

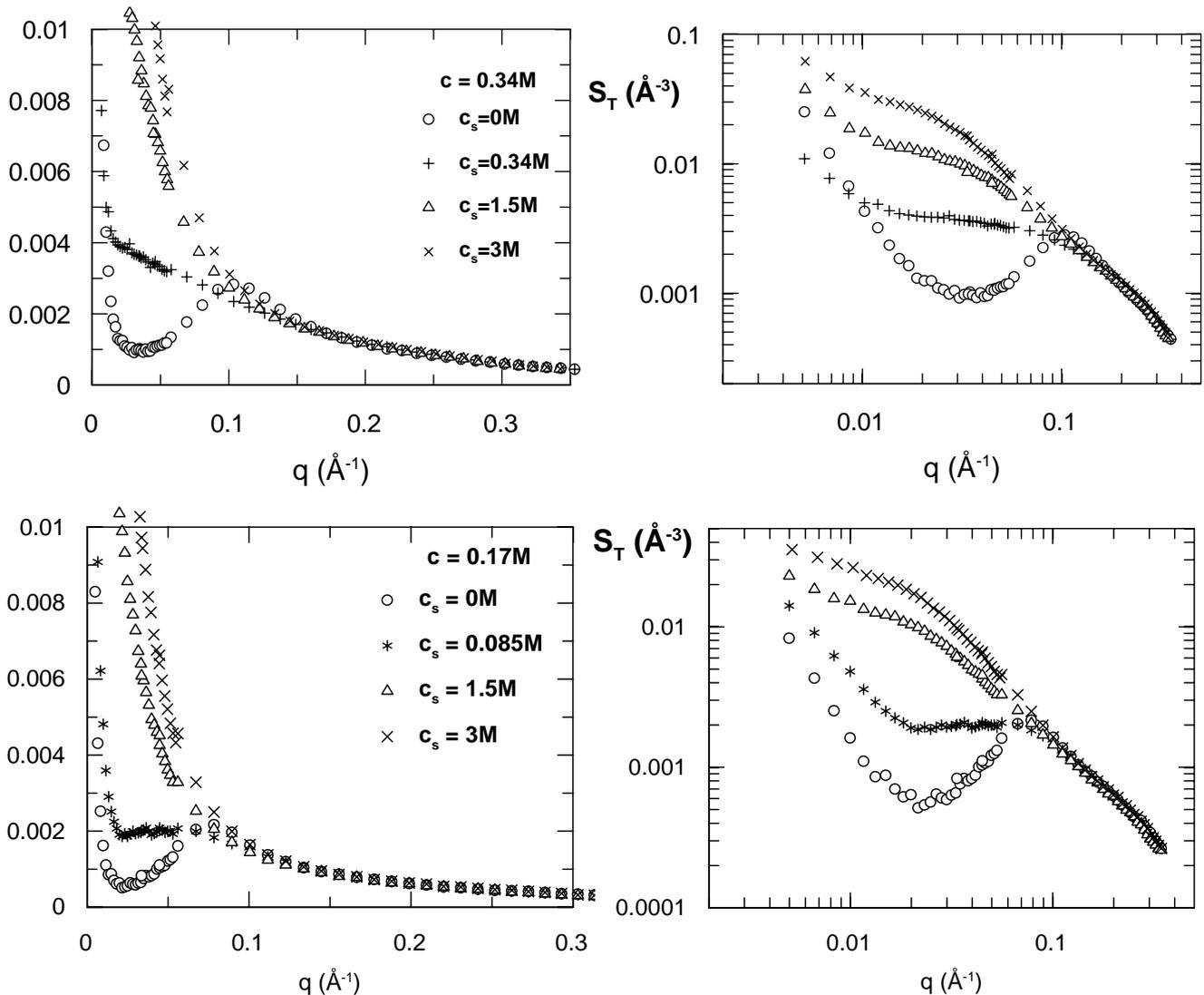


Fig. III-1: Effet du sel ajouté sur le signal total  $S_T(q)$ . Nous donnons les représentations linéaires et logarithmiques pour les deux concentrations en polyions. En haut:  $c=0.34M$ , en bas,  $c=0.17M$ .

On voit à partir des deux figures que la concentration en sel  $c_s$  nécessaire pour masquer le pic est comprise entre  $c/2$  et  $c$ . Pour des sphères chargées, on trouve que l'existence du pic est contrôlée par le rapport  $\xi/\kappa_{DH}^{-1}$  (entre la distance  $\xi$  inter particules et la longueur d'écran de Debye  $\kappa_{DH}^{-1}$ ). Le pic persiste d'autant plus que les particules sont chargées. Dans nos systèmes, le taux de charge des polyions, donc des contre-ions, est très élevé. Même sans sel ajouté, on a:  $\kappa_{DH}^{-1} < \xi$ . Mais cette condition ne suffit pas à faire disparaître le pic (comme affirmé dans des travaux pionniers<sup>6</sup>).

Sans sel ajouté, les valeurs de  $q^*$  sont respectivement:  $0.106 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$  à  $c=0.34M$  et  $0.078 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$  à  $c=0.17M$ .

Si l'on fait l'hypothèse que  $q^* = 2\pi/\xi$  ( $\xi$  correspond à la distance de corrélation interchaînes), on obtient  $\xi = 60 \text{ \AA}$  pour  $c=0.34M$  et  $\xi = 80 \text{ \AA}$  pour  $c=0.17M$ . Nous pouvons comparer ces résultats aux valeurs obtenues à partir de modèles de chaînes rigides :

- soit arrangées en réseau tridimensionnel, dans ces conditions:

$$\xi = (ca\mathcal{N}_a/3)^{-1/2} \text{ (c en mol/\AA}^3 \text{ et } \mathcal{N}_a \text{ est le nombre d'Avogadro), et:}$$

$$q^* = 0.14c^{1/2},$$

- soit alignées les unes par rapport aux autres<sup>7</sup>:

$$\xi = (ca\mathcal{N}_a)^{-1/2}, \text{ et:}$$

$$q^* = 0.22c^{1/2}$$

Les valeurs correspondantes de  $\xi$  sont répertoriées dans le tableau III-2.

	$\xi = (ca\mathcal{N}_a/3)^{-1/2}$ (réseau 3D)	$\xi = (ca\mathcal{N}_a)^{-1/2}$ (chaînes alignées)	$\xi = 2\pi/q^*$ (expérimental)
$c=0.34M$	80Å	45Å	60Å
$c=0.17M$	120Å	70Å	80Å

Tableau III-2: Comparaison des distances de corrélation mesurées et proposés par des modèles de chaînes alignées (voir texte).

On y voit qu'aucun des deux modèles ne correspond au cas expérimental, qui nous donne:

$$q^* = 0.185 c^{1/2}$$

On peut imaginer un arrangement des chaînes intermédiaire, mais aussi noter qu'on retrouve quasiment la relation proposée par Koyama<sup>8</sup>

$$q^* = 0.17 c^{1/2}$$

à partir d'un calcul de trou de corrélation entre brins de chaînes vermiformes. Nous pensons que cette image décrit assez bien la réalité. La même relation a été observée également, expérimentalement (rayons X), par Kaji<sup>9</sup>.

### *Comportement des spectres aux petits angles et aux grands angles.*

Tous les spectres de signal total de PSSNa sont connus pour leur forte remontée aux petits angles, attribuée en général à l'existence d'agrégats en solution. On comprend mal l'origine de ces agrégats ; une partie peut être filtrée, mais le reste résiste à de telles opérations de purification. Le signal que nous avons mesuré est proportionnel à la concentration en polyions. Il ne varie pas beaucoup avec l'ajout de sel, contrairement à d'autres polyélectrolytes où le sel dilue les agrégats (voir Chapitre VI). La décroissance du signal  $S_T(q)$  à partir des premières valeurs de  $q$  est de l'ordre de  $q^{-2.5}$  sans sel ajouté. De telles valeurs d'exposants (entre 2.5 et 3.5) sont souvent rencontrées pour des agrégats mal définis.

Le comportement aux grands angles de  $S_T(q)$  est en  $q^{-2}$ . Dans la mesure où les corrélations inter-objets (ici parties de chaîne) à grand  $q$  tendent classiquement vers 1, on pourrait s'attendre à la même variation que  $S_1(q)$ ; soit une loi en  $q^{-1}$ . Mais il s'agit du domaine, peu significatif, où le rapport signal sur bruit est faible.

## **III - FACTEUR DE FORME INTRACHAÎNE $S_1(q)$**

### **III-1- Description.**

Le comportement caractéristique attendu pour le signal intrachaine  $S_1(q)$  est une décroissance monotone vers zero aux très grands  $q$ . La valeur à l'origine est proportionnelle au nombre d'unités monomériques  $N_w$  de l'objet. A des tailles supérieures à celle du blob ou à

celle des distances interchaînes, c'est-à-dire pour  $q$  inférieur à  $1/\xi$ , l'intensité de  $S_1(q)$  est toujours supérieure à celle du signal total  $S_T(q)$ .

La figure III-2 donne  $S_1(q)$  en fonction du sel ajouté dans plusieurs représentations qui chacune mettent en valeurs certains aspects. Lorsque  $q \rightarrow 0$ , les spectres convergent vers la même valeur ( $\sim Nw$ ). Lorsque  $q$  augmente, l'intensité du signal est d'autant plus élevée que la quantité de sel est grande. La représentation log-log montre bien que toutes les courbes se superposent à nouveau, aux grands  $q$ , dans le domaine asymptotique, où  $S_1(q) \sim q^{-1}$  (caractéristique d'un comportement rigide).

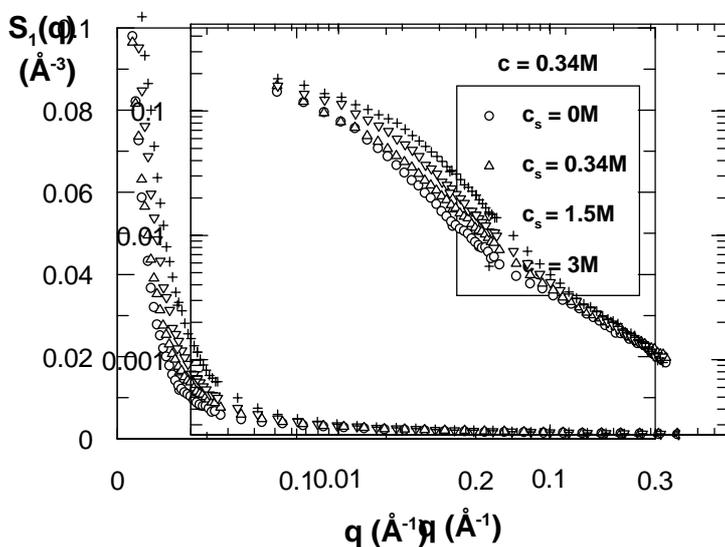


Fig. III-2: Facteurs de forme  $S_1(q)$  pour l'échantillon de concentration  $c=0.34M$  en fonction du sel ajouté. Pour  $c=0.17M$ , les spectres sont similaires.

Un telle variation est typique d'une chaîne vermiforme pour laquelle la représentation de Kratky ( $q^2 S_1(q)$  en fonction de  $q$ ) est bien adaptée. La similitude du signal intrachaine mesuré avec celui d'une chaîne vermiforme apparaît nettement en Fig. III-3. Quel que soit  $c_s$ ,  $q^2 S_1(q)$  présente un plateau, caractéristique du comportement de chaîne Gaussienne à grandes échelles. Il paraît donc approprié d'ajuster les données au modèle de la chaîne vermiforme.

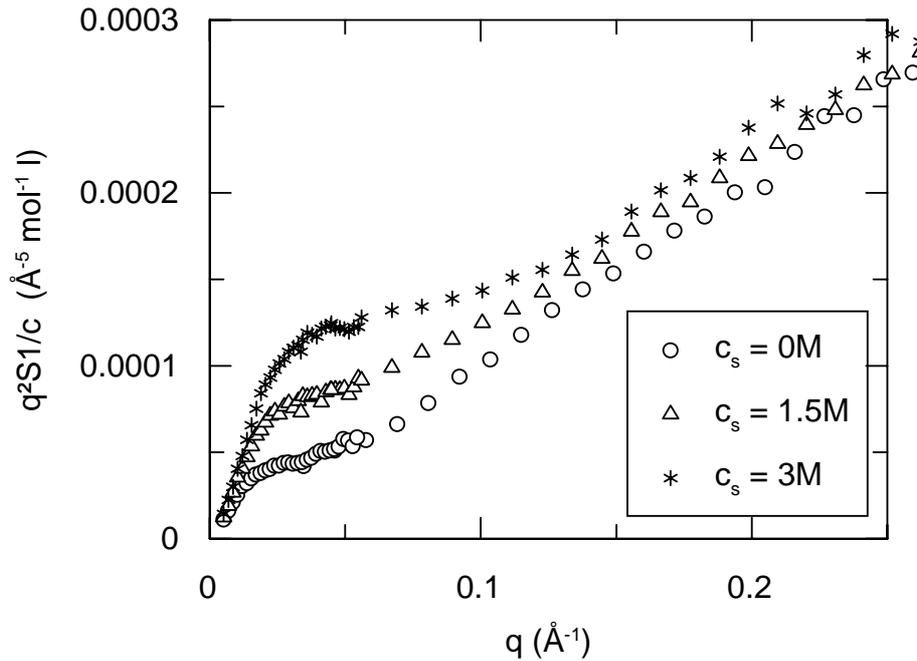


Fig. III-3: Facteurs de forme expérimentaux dans la représentation de Kratky.  $c=0.34M$ .

### III-2- Ajustement de $S_1(q)$ au facteur de forme d'une chaîne vermiforme.

#### III-2-a-Modèle.

Dans le modèle de Kratky-Porod<sup>10</sup>, une chaîne vermiforme possède une courbure continue, caractérisée par un angle  $\psi$  entre les tangentes en deux points de la chaîne, séparés par une longueur de contour  $l$ .  $\psi$  est tel que  $\langle \cos \psi \rangle = \exp(-l/l_p)$ , où  $l_p$  est la longueur de persistance.

Le facteur de forme  $P(q)$  de la chaîne vermiforme a été calculé dans différents cas:

- Lorsque les chaînes ont une taille finie, la fonction  $P(q)$  est limitée par la taille des chaînes aux petits angles. Plusieurs approximations peuvent alors être utilisées<sup>11,12</sup>. Sharp et Bloomfield ont donné l'expression suivante:

$$P_1(q) = \frac{2[\exp(-x) + x - 1]}{x^2} + \left[ \frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left( \frac{11}{15} + \frac{7}{15x} \right) \exp(-x) \right] \frac{2l_p}{L} \quad (\text{III-1})$$

avec  $x = \frac{Lq^2 l_p}{3}$

qui est valable pour  $ql_p \leq 2$ . Cette équation est en bon accord avec l'expression générale donnée par Yoshisaki et Yamakawa (Ref. 12). En pratique une telle expression ajuste bien la montée parabolique, à partir de zero, pour une masse finie, visible en  $q^2P(q)$ , tout en ajustant également le plateau ( $qR_g > 1$ ) si  $R_g$  est suffisamment grand pour que ce plateau ne soit pas masqué par le début du comportement en  $1/q$ .

- Lorsque les chaînes sont infinies, un calcul numérique de  $P_2(q)$  a été effectué par des Cloizeaux<sup>13</sup>. Ce calcul reste valable pour  $ql_p \leq 4$ . Les valeurs  $q^2 L l_p P(q)$ , sans dimensions et universelles, sont tabulées dans la référence 13.

Lorsque  $L > 20l_p$ , l'équation III-1 et la fonction de des Cloizeaux se rejoignent parfaitement<sup>14</sup> (à  $ql_p = 2$ ).

- Les valeurs de des Cloizeaux rejoignent également, avec une précision de 1.5%, celles données par une expression asymptotique, valable lorsque  $ql_p > 4$ :

$$P_3(q) = \frac{\pi}{qL} + \frac{2}{3q^2 L l_p}$$

Ces trois expressions  $P_1(q)$ ,  $P_2(q)$  et  $P_3(q)$  sont données Figure III-4 dans la représentation de Kratky  $q^2P(q)$  en fonction de  $q$ . Le facteur de forme des chaînes vermiformes présente un plateau aux petits angles lorsque  $qR_g > 1$ , qui est inversement proportionnel à  $Ll_p$ . Puis  $P(q)$  possède une partie linéaire, caractéristique du domaine rigide, dont la pente est aussi inversement proportionnelle à  $L$ .

En fait, plutôt que le facteur de forme, la quantité la plus physique est tout simplement  $q^2S_1(q)$ , ou alors  $q^2S_1(q)/c = q^2 \mathcal{N}_a N_w P(q)$ ; dans le domaine intermédiaire, cette quantité  $q^2S_1(q)/c$  correspond à la somme de contributions indépendantes de portions de chaînes de taille  $1/q$ . Ce domaine se sépare en deux parties :

- le plateau dont la hauteur vaut  $6 \mathcal{N}_a / al_p$ , où  $a$ , la longueur par unité monomérique apparente, vaut  $L/N_w$  (pour une chaîne de degré de polymérisation  $N_w$ ). Cette longueur  $a$  est un paramètre intrinsèque de la chaîne indépendant de sa masse moléculaire.

- la partie linéaire aux grands  $q$  (toujours en représentation de Kratky) dont la pente est proportionnelle à  $1/a$ .

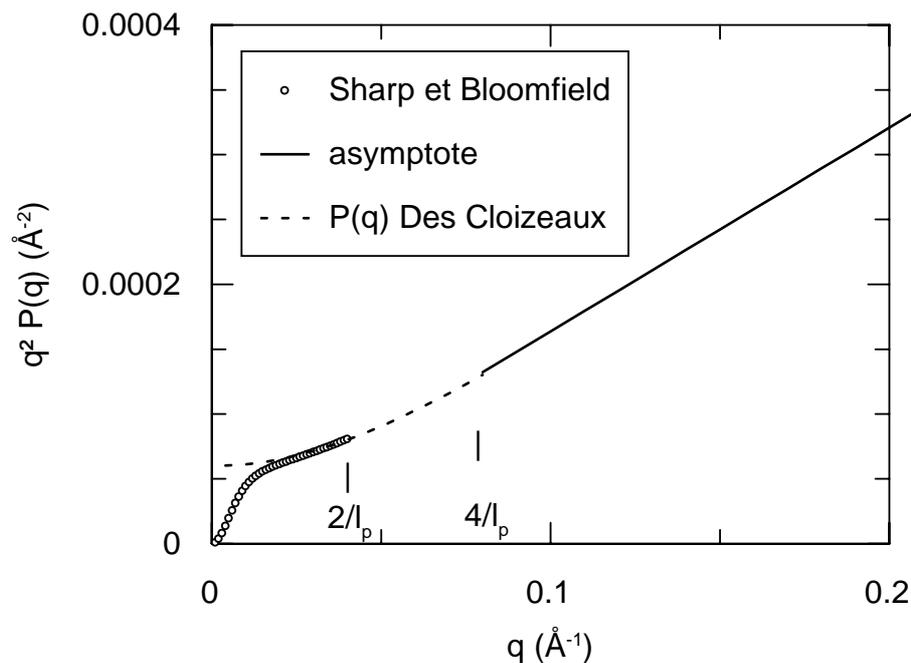


Fig. III-4: Représentation de Kratky du facteur de forme théorique d'une chaîne vermiforme de longueur étirée  $L=2000\text{\AA}$  et de longueur de persistance  $l_p=50\text{\AA}$ .

En principe, le signal intrachaîne  $S_1(q)/c = \mathcal{N}_a N_w P(q)$  peut être ajusté sur l'ensemble du domaine du vecteur de diffusion<sup>14</sup>.

En fait, le domaine décrit par Sharp et Bloomfield suffit pour déterminer les paramètres ( $L$  et  $l_p$ ) de la chaîne.

Ce domaine correspond au domaine de Guinier, au plateau, jusqu'au démarrage de la partie linéaire.

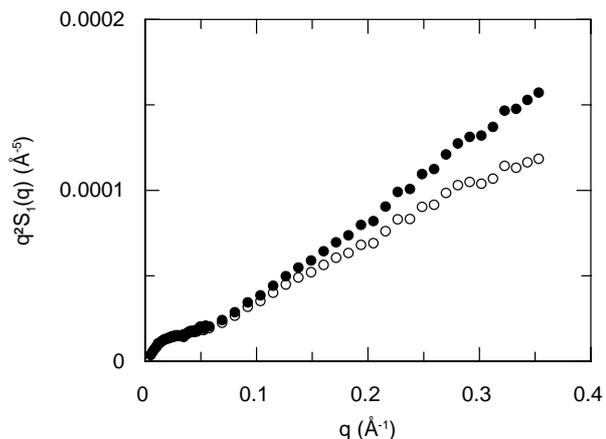


Fig. III-5: Effet d'une correction de bruit de fond (~1%) sur un échantillon de PSSNa ( $c=0.34M, c_s=0M$ ) dans l'eau.

Dans cette partie linéaire que nous appellerons parfois le domaine asymptotique,  $S_1(q)$  doit être proportionnel à  $\pi/(q.a)$ , permettant une détermination indépendante de  $a$ . Mais expérimentalement les barres d'erreurs sont trop importantes : on voit bien sur la figure III-5 qu'une petite modification du bruit de fond change la pente aux grands  $q$ , et donc la valeur apparente de  $a = L/N_w$ .

D'autre part, dans ce domaine la forme locale de la chaîne va progressivement intervenir. Si l'on peut la modéliser par un cylindre homogène, il faudra prendre en compte le rayon axial de ce cylindre (soit une variation en  $(1/q) \cdot \exp(-q^2 r_c^2/2)$ ). L'unité monomérique, de

plus, est constituée de plusieurs composants (par exemple : le squelette, le noyau benzénique) qui ont des contrastes différents avec le solvant. Ces contrastes vont de plus différer suivant le taux d'eau lourde. Finalement  $r_c$  risque de dépendre du solvant, ou de mal décrire cette structure locale. Les valeurs de  $q$  auxquelles il faudrait commencer à prendre ces effets en compte sont plus faibles que l'on imagine souvent. Ils nous apparaissent cependant négligeables dans le domaine où le modèle de Sharp et Bloomfield est valable.

*Une qualité du modèle : un bon contrôle de l'unicité du fit.*

Finalement notre ajustement s'appuie sur la hauteur du plateau ( $1/a_l_p$ ) et sur la valeur de  $q$  à laquelle les courbes se départissent du plateau. Une variation de  $l_p$  étire ou raccourcit la courbe le long de l'axe des abscisses d'une façon très sensible. Sa valeur est donc unique et impose alors, à partir de la hauteur du plateau, celle de  $a$  (voir l'annexe I du chapitre III). Un choix différent de  $N_w$  n'engendre donc pas d'incertitude sur les deux grandeurs  $a$  et  $l_p$  (mais seulement sur la valeur apparente  $L=N_w.a$ ). Cette remarque est très importante pour les chapitre III et VI, où le problème du choix de  $N_w$  se posera.

### III-2-b- Ajustement.

L'ajustement comprend d'abord une étape de détermination de  $S_1(q \rightarrow 0)$  afin de vérifier et choisir le préfacteur  $N_w$  de l'expression théorique. Une fois fixé, nous ajustons avec des couples  $(L, l_p)$ . Cela nous mène à choisir la meilleure valeur  $a=L/N_w$ , commune à tous les spectres, puis nous obtenons  $l_p$ .

*$S_1(0)$  et rayon de giration.*

Le degré de polymérisation moyen en nombre  $N_w$  ainsi que le rayon de giration moyen  $R_g$  des polyions, sont déterminés dans le domaine de Guinier, c'est-à-dire pour  $qR_g < 1$ . Nous utilisons la représentation de Zimm  $1/S_1(q)$  en fonction de  $q^2$  (Fig. III-6), bien adaptée aux chaînes Gaussiennes:

$$1/S_1(q) = 1/S_1(0) \cdot (1 + q^2 R_g^2 / 3),$$

valable sur un assez large domaine de  $q$ .

Des valeurs de  $N_w$  et  $R_g$  relativement dispersées sont alors obtenues. Nous choisissons pour  $N_w$  la valeur moyenne,  $N_w=850$ , ce qui nous mène aux valeurs de  $R_g$  données en Tableau III-2. Notons que cette valeur moyenne 850 est un peu élevée comparativement à la valeur déterminée par GPC ( $N_w=760$ ). Une telle différence a déjà été observée précédemment<sup>15</sup>. Il est possible qu'un fort signal d'agrégats aux petits angles en soit la cause.

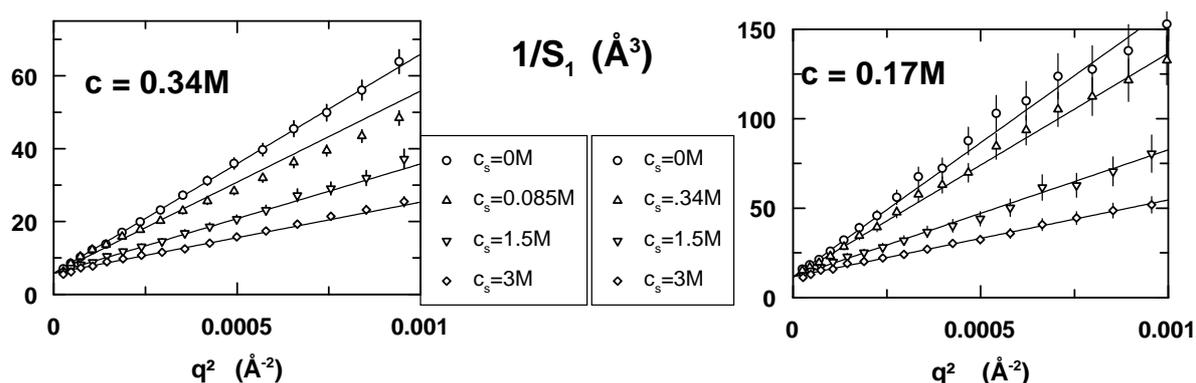


Fig. III-6: Détermination du rayon de giration à partir de  $S_1(q)$ , dans le domaine de Guinier, à l'aide de l'approximation de Zimm.

#### Détermination de la longueur étirée.

Nous utilisons dans un premier temps la valeur mesurée  $N_w=850$  pour ajuster nos courbes avec le modèle de chaîne vermiforme. Puisque cette valeur est peut-être majorée par la présence d'agrégats, nous considérerons également la valeur  $N_w=760$  obtenue par GPC, et nous vérifierons que les mêmes valeurs de  $l_p$  seront retrouvées.

En fixant d'abord  $N_w=850$ , les spectres  $S_1(q)$  sont ajustés avec la fonction de Sharp et Bloomfield (toujours suivant l'expression  $S_1(q)=c\mathcal{N}_d N_w P(q)$ ). Des valeurs de  $L$  et  $l_p$  sont alors obtenues ( $L=N_w \cdot a$ ). Intéressons-nous d'abord aux valeurs de  $L$ . Elles sont distribuées de façon aléatoire selon les échantillons entre  $L=1900\text{\AA}$  et  $L=1300\text{\AA}$ . Nous faisons l'hypothèse ici que la longueur par unité,  $a$ , doit être constante et insensible au sel ajouté. Nous imposons donc pour tous les cas la valeur moyenne  $L=1750\text{\AA}$ , qui donne les plus beaux ajustements cette valeur correspond à  $a=L/N_w=2.06\text{\AA}$ , inférieure à la taille moyenne ( $d=2.54\text{\AA}$ ) d'une unité élémentaire constituée de deux liaisons  $\sigma$  (voir Polymer Handbook par exemple).

### Détermination de la longueur de persistance.

Nous effectuons maintenant une nouvelle série d'ajustements en imposant cette fois-ci la longueur étirée  $L=1750\text{\AA}$ , en même temps que  $N_w=850$  (donc en fixant  $a=2.06\text{\AA}$ ). Les ajustements sont très bon pour les faibles concentrations en ions ajoutés. Ils restent très satisfaisant pour les forces ioniques importantes, puisqu'ils s'appuient correctement sur le plateau Gaussien (Fig. III-7), même si ils majorent les données expérimentales aux petits angles ((Fig. III-7, droite).

Les valeurs de  $l_p$  ainsi obtenues sont données dans le tableau III-2, en même temps que celles du rayon de giration.

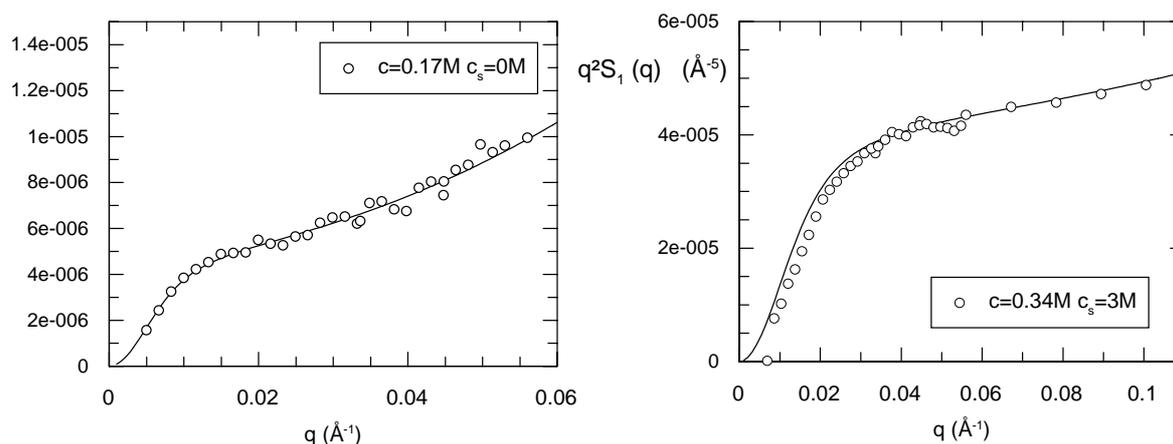


Fig. III-7: Ajustements des courbes avec le modèle de Sharp et Bloomfield. Nous donnons à gauche un bon fit, et à droite l'un des moins bons.

	<b>C=0.34 (M)</b>				<b>C=0.17 (M)</b>			
<b>Cs (M)</b>	0	0.34	1.5	3	0	0.085	1.5	3
<b>Rg (Å)</b>	176	160	125	101	197	180	135	106
<b>lp (Å)</b>	46 ± 2	32 ± 4	22 ± 2	14 ± 1	60 ± 5	48 ± 4	22 ± 3	15 ± 1

tableau III-2: Valeurs du rayon de giration et de la longueur de persistance mesurés pour les différents échantillons.

Fixons maintenant  $N_w$  à 760, comme donné par la GPC. La première série d'ajustements ( $L$  et  $l_p$  flottants) donne des valeurs de  $L$  encore plus dispersées autour de la

valeur moyenne que lors de la première étude (entre 1100 et 2000Å). Les meilleurs ajustements sont obtenus lorsque  $L$  avoisine la valeur 1550Å. Comme expliqué précédemment, on voit que le rapport  $a = L/Nw$  est conservé ( $1750/850=1550/760 = 2.02$ ) ; les mêmes longueurs de persistance sont donc obtenues, à 1Å près.

Dans la suite de ce chapitre,  $Nw$  et  $L$  restent toujours proportionnels, en d'autres mots  $a$  est constant. Il n'en sera pas de même au chapitre V.

### III-2-c- Cohérence des résultats concernant $L$ et $l_p$ :

La cohérence de ces résultats est testée en utilisant la représentation universelle  $Ll_p q^2 P(q)$  en fonction de  $ql_p$ . La figure III-8 donne les spectres en même temps que la courbe universelle de des Cloizeaux pour une chaîne vermiforme de longueur de persistance infinie. L'ensemble des données expérimentales se superpose bien sur la courbe de des Cloizeaux dans le domaine  $qR_g > 1$ .

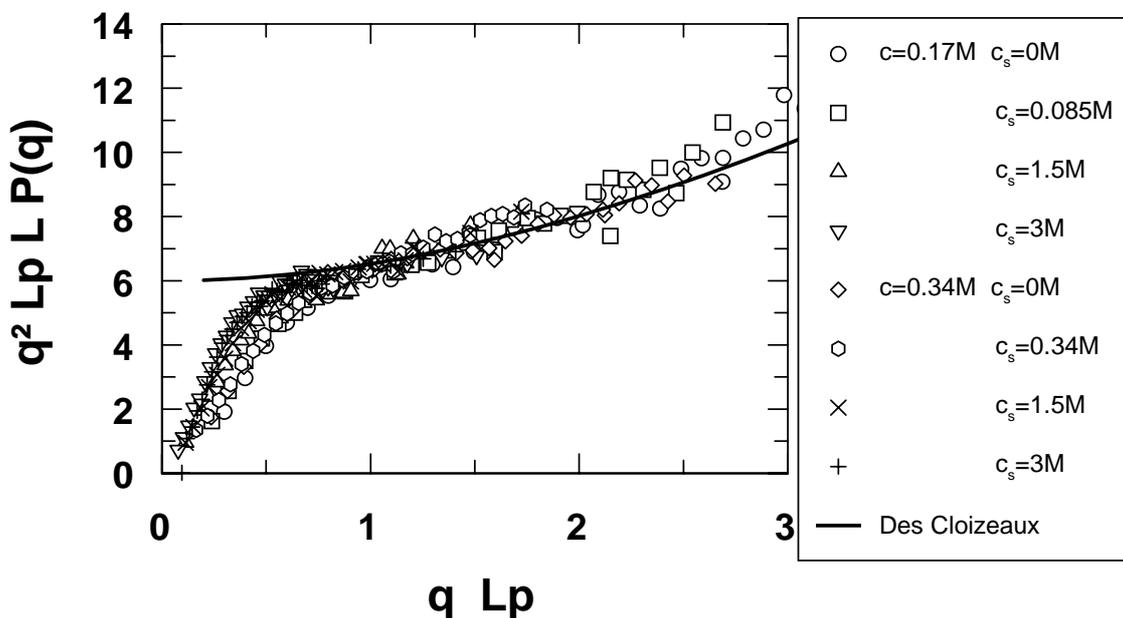


Fig. III-8: Représentation sans dimension de  $q^2 L l_p P(q)$  en fonction de  $q l_p$ .

Cela nous permet d'être confiants dans les valeurs de  $l_p$  obtenues, ainsi que dans l'utilisation du modèle de chaîne vermiforme, qui semble tout à fait convenir pour le PSSNa totalement chargé dans l'eau, sur l'ensemble du domaine de concentration en sel exploré.

### III-3- Variation de $l_p$ avec la force ionique

La longueur de persistance varie en fonction des deux paramètres  $c$  et  $c_s$ . Elle est d'autant plus grande que les chaînes sont diluées, et diminue lorsque le sel est ajouté.

Une des premières idées qui viennent à l'esprit est d'attribuer ces deux effets à la force ionique  $I$ . Celle-ci prend en compte l'ensemble des ions libres en solution, et doit donc s'écrire:  $f_{\text{eff}} c + 2c_s$ . Il se trouve que notre choix des couples  $(c, 2c_s)$  nous donne des valeurs identiques de  $l_p$  (Tableau III-3), et, plus précis encore, le même facteur de forme (Fig. III-9). Ceci amène à considérer que la force ionique est le paramètre unique du système, et que  $f_{\text{eff}}=1$ . Ce qui justifie de tracer  $l_p$  en fonction de  $c + 2c_s$  comme en Fig. III-10.

$C_s$ (M)	0	0	0.085	0.34	1.5	1.5	3	3
$C$ (M)	0.17	0.34	0.17	0.34	0.17	0.34	0.17	0.34
$C+2C_s$ (M)	0.17	0.34	0.34	1.02	3.17	3.34	6.17	6.34
$l_p$ (Å)	$60 \pm 5$	$46 \pm 2$	$48 \pm 4$	$32 \pm 4$	$22 \pm 3$	$22 \pm 2$	$15 \pm 1$	$14 \pm 1$

Tableau III-3: Longueur de persistance en fonction de  $c+2c_s$ .

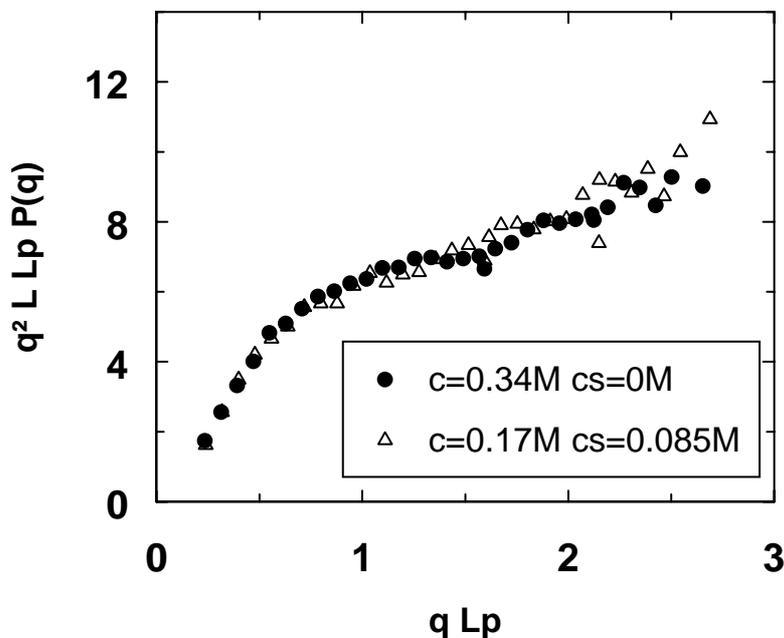


Fig. III-9: Facteur de forme dans la représentationsans dimension pour deux concentrations en polyions différentes mais avec la même force ionique  $c+2c_s$ .

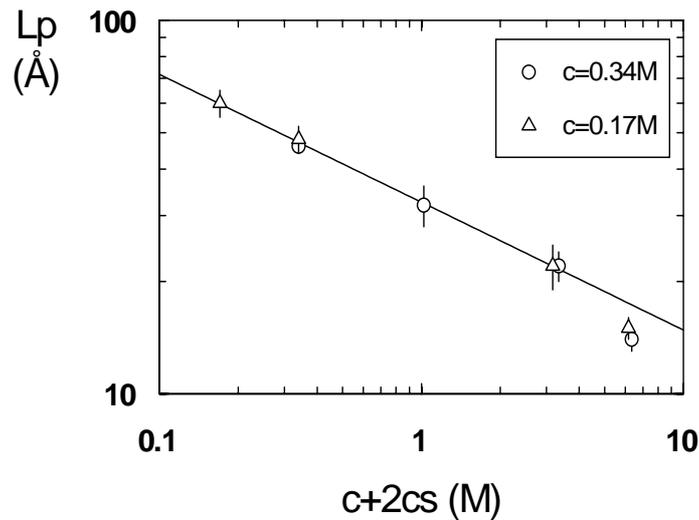


Fig. III-10: Représentation logarithmique de la variation de la longueur de persistance en fonction de  $c+2c_s$ . La pente vaut:  $-0.34 \pm 0.03$ .

Dans cette représentation en fonction de  $c+2c_s$ , nous superposons tous nos résultats. Il y a également superposition avec deux autres séries de points obtenues par M. Nierlich et al. en 1985 (Fig. III-11).

A partir de cette présentation, nous pouvons faire une deuxième observation : la majeure partie des points s'aligne en représentation logarithmique : la longueur de persistance  $l_p$  varie comme  $(c+2c_s)^{-0.33 \pm 0.03}$  dans un très large domaine de concentration.

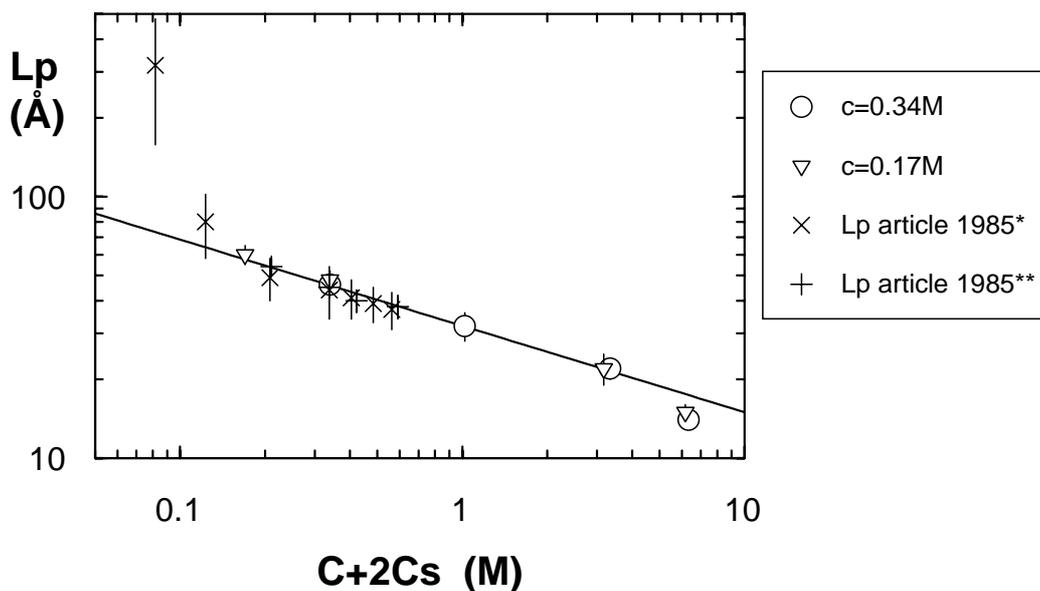


Fig. III-11: Longueur de persistance en fonction de  $c+2c_s$ . (\*) est extrait de la référence 2; (\*\*) de la référence 3. Les premiers ainsi que les derniers points de la courbe ne sont pas pris en compte pour l'ajustement.

**En résumé**, il se dégage deux informations importantes de cette analyse:

- Les effets de concentration en chaînes et en contre-ions semblent s'exprimer tous deux à travers la force ionique, qui s'exprime alors comme  $c+2c_s$ , (autrement dit  $f_{\text{eff}}=f=1$ , tous les contre-ions semblent participer à l'écrantage).
- La longueur de persistance varie comme  $(c+2c_s)^{-1/3}$ , soit  $\Gamma^{-1/3}$ . Si on oublie l'exposant -1 d'Odijk, déjà considéré comme trop grand, la valeur attendue serait -1/2, dans l'hypothèse où  $l_p$  varie comme la longueur d'écran de Debye-Hückel<sup>16,17</sup>.

Nous avons vérifié en détail ces résultats: nous présentons en annexe II, d'une part les courbes de  $l_p$  en fonction de  $f_{\text{eff}}c+2c_s$  avec  $f_{\text{eff}}<1$ , qui sont des courbes plus dispersées autour d'une pente moyenne plus grande que -1/3, d'autre part de nouveaux résultats à plus faible concentration, provenant d'expériences réalisées à Grenoble sur le spectromètre D11. Les longueurs de persistance obtenues s'alignent à nouveau sur la courbe maîtresse de la figure III-11.

#### III-4- Discussion.

##### 1) Variation de la longueur de persistance électrostatique.

Il est important de rappeler que la longueur de persistance que nous mesurons est la longueur de persistance totale de la chaîne, et non pas la longueur dite électrostatique d'Odijk  $l_e$  (voir chapitre I). Selon ce dernier  $l_e$  doit s'ajouter à la longueur nue  $l_0$  qui doit être beaucoup plus grande que  $l_e$ . Ce qui n'est pas le cas ici, puisque le PSSNa est connu pour être un polyélectrolyte assez flexible<sup>14</sup> (sa longueur de persistance nue,  $l_0$ , est proche de celle du polystyrène: 9.2Å). Cependant, par souci d'investigation, nous avons ajusté une courbe  $l_p-l_0=cste*(c+2c_s)^\alpha$ , en laissant flotter la constante,  $l_0$  et  $\alpha$ . Les résultats obtenus sont les suivants:

$$l_0 = 9.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$$

$$\alpha = -0.45 \pm 0.05$$

cte~22.

Nous retrouvons une valeur cohérente de  $l_0$ , ainsi qu'un exposant  $\alpha$  proche de  $-1/2$ . Par contre, la longueur de persistance électrostatique n'est pas nettement inférieure à la longueur nue, comme l'impose la théorie d'Odijk. Dans ces conditions l'idée d'additionner les deux longueurs, liée à un modèle de perturbation, ne nous semble pas justifiée.

## 2) Condensation: DNPA et pression osmotique.

Le fait que nous n'observons pas de condensation ( $f_{\text{eff}}=1$ ) n'est pas en contradiction avec les mesures de pression osmotique (donnant  $f_{\text{eff}}=0.2$ ). En effet ces mesures<sup>18</sup> sont macroscopiques, tandis que la diffusion des neutrons explore le comportement des chaînes à des échelles nanométriques. Les charges peuvent être toutes dissociées, mais rester à des distances très courtes de la chaîne: la dissociation sera visible par DNPA, mais pas par des mesures de pression osmotique.

## 3) Longueur d'écran.

La discussion ci-dessus renforce l'hypothèse  $l_p \sim I^{1/3}$ . La longueur d'écran de Debye-Hückel  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$  ne serait alors pas celle dont dépend le système ( $\kappa_{\text{DH}}^{-1} \sim I^{1/2}$ ).

Ceci nous amène à la remarque suivante : la concentration en ions est beaucoup trop grande dans nos échantillons (même sans sel ajouté), pour que le calcul de Debye-Hückel soit valide. En principe, ce calcul est vrai uniquement dans un état proche d'un gaz parfait, pour des concentrations inférieures à  $10^{-3}\text{M}$ , c'est à dire tant que la distance entre ions (supposés répartis de façon homogène dans la solution),  $d_i$ , est inférieure à  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$ . Nous avons tracé  $d_i$  et  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$  en fonction de  $I$  (Fig. III-12): les deux droites (en représentation logarithmique) se croisent aux environs de  $0.002\text{M}$ . Les systèmes étudiés ici ont des concentrations ioniques très fortes, qui se situent à droite de ce point.

Il est alors plus légitime de supposer que  $l_p$  va plutôt se comporter comme la distance entre ions  $d_i$ , qui va correspondre à la longueur d'écran effective du système. Ceci semble vérifié puisque  $d_i \sim (c+2c_s)^{-1/3}$ .

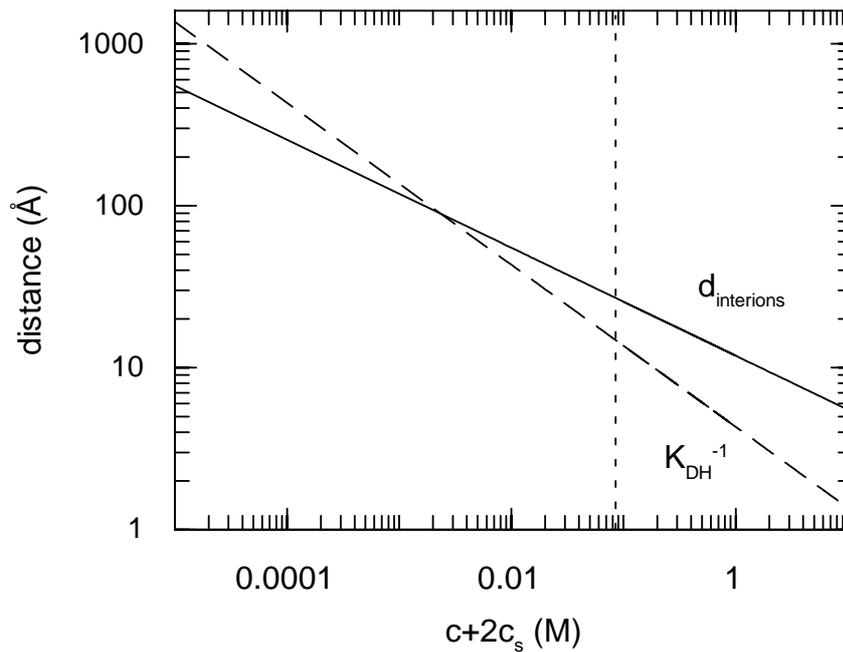


Fig. III-12: Comparaison entre la distance interions et la longueur d'écran de Debye-Hückel (représentation logarithmique). Dans nos systèmes étudiés,  $d_{interions} > \kappa_{DH}^{-1}$ .

#### IV - SIGNAL INTERCHAINE

Nous avons décrit au début du chapitre la variation de  $S_T(q)$ . Connaissant  $S_1(q)$ , il est possible d'en extraire plus d'informations. On peut s'intéresser, soit à un facteur de structure apparent  $S(q) = S_T(q)/S_1(q)$ , soit à  $S_2(q) (=S_T(q)-S_1(q))$ , la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire distincte.

Nous essayerons ensuite de faire le lien entre le cas d'une faible force ionique, où l'on s'inspire des corrélations entre particules chargées, et celui d'une forte force ionique, que nous comparerons aux solutions neutres. Le cas intermédiaire des chaînes peu chargées étant traité théoriquement par des modèles de RPA.

##### IV-1- Facteur de structure apparent $S(q)$ .

Pour des particules rigides centrosymétriques comme des sphères chargées, il est possible d'écrire  $S_T(q)$  sous la forme d'un produit du facteur intr chaîne  $S_1(q)$  par un facteur de structure  $S(q)$  qui représente les corrélations entre centre des sphères. Lorsque les objets ne

conservent pas une forme centrosymétrique définie, d'une part, et sont interpénétrés, d'autre part, la quantité  $S_T(q)/S_I(q)$  n'a pas un sens bien défini, puisque les moyennes statistiques ne sont plus séparables (voir chapitre II). Cette quantité  $S(q)$  est représentée en Figure III-13 pour les deux concentrations. Même mal définie, elle nous permet de mettre en évidence les variations des corrélations interchaînes.

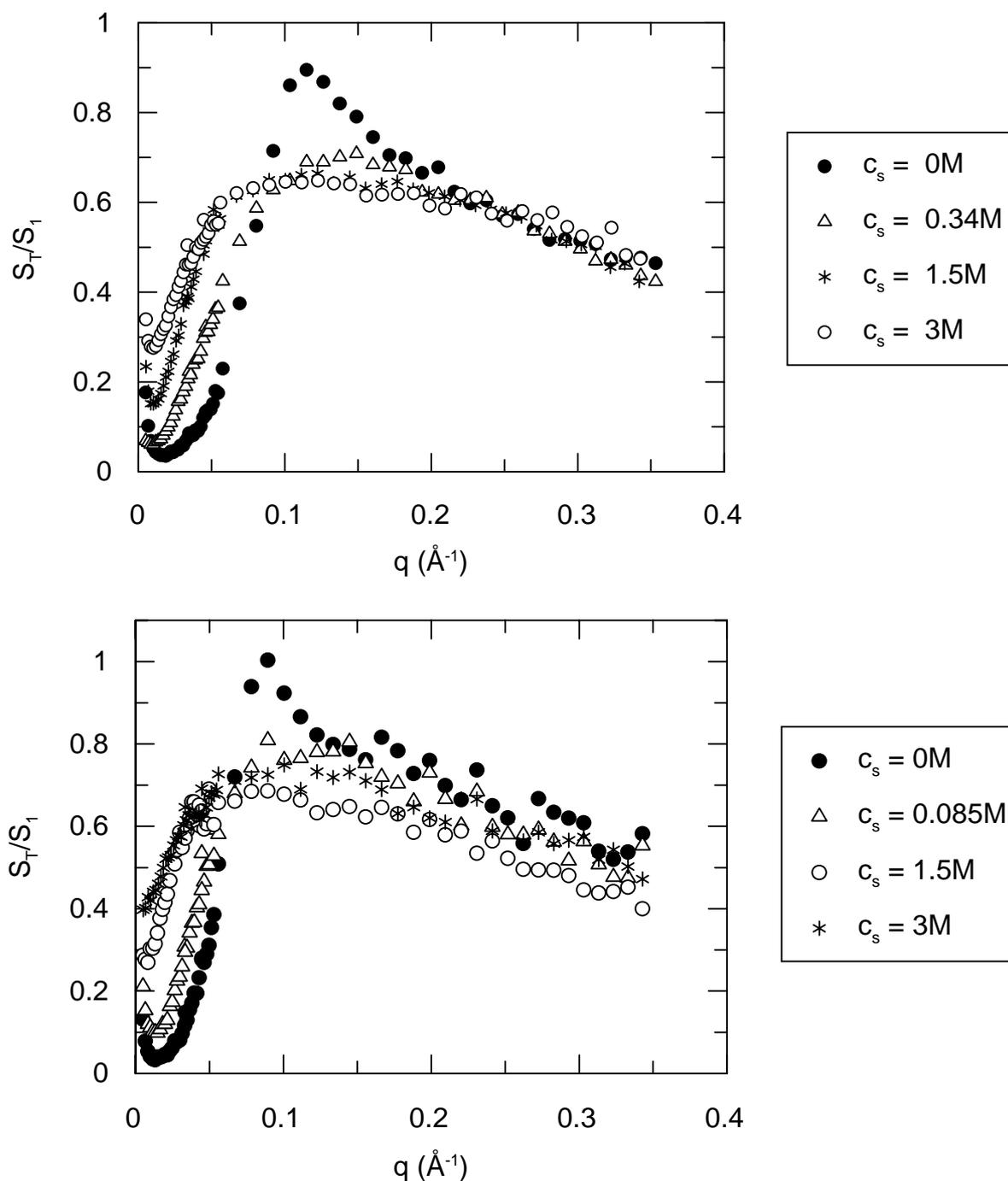


Fig. III-13:  $S(q)=S_T(q)/S_I(q)$  aux deux concentrations en polyions. En haut:  $c=0.34M$ , en bas:  $c=0.17M$ .

On voit clairement qu'en absence de sel,  $S(q)$  ressemble au facteur de structure observé pour des particules chargées: on distingue sa depletion importante aux petits angles et son pic net à l'abscisse  $q_s$ . Il existe cependant au moins une différence visible : tandis que pour des sphères chargées ou des liquides simples, on obtient des oscillations autour de 1, qui s'amortissent aux grands  $q$ ,  $S(q)$  obtenu pour tous nos échantillons reste toujours inférieur à 1 et décroît, pour  $q > q_s$ , vers 0.5. Ceci est la traduction sur  $S(q)$  de la différence de variation en  $q$  entre  $S_T$  ( $\sim q^{-2}$ ) et  $S_1$  ( $\sim q^{-1}$ ) reprotée précédemment. Il nous semble cependant important de rappeler que  $S_T$  à été mesuré dans un solvant différent de celui utilisé pour mesurer  $S_1(q)$ . Nous donnons en Figure III-17 des mesures préliminaires de comparaison de  $S_T(q)$  en solvant  $D_2O$  et en solvant ZAC, pour un polymère non deutérié polydisperse. On y voit que le pic est indépendant du solvant, mais que la différence entre les deux courbes à grand  $q$  est importante. Il est probable que le contraste par rapport au solvant ZAC ne révèle pas de la même façon les différentes parties de l'unité monomérique. Une expérience complète devrait être faite sur les échantillons utilisés pour mesurer  $S_1(q)$ , (il faudrait mesurer dans ce solvant d'une part toutes les chaînes hydrogénées, d'autre part toutes les chaînes deutériées, et effectuer une moyenne des deux spectres de signal total obtenus). Au vu de la différence en Fig.III-14, il est probable que le rapport  $S_T(q)/S_1(q)$ , à même solvant serait très près de 1 à grands  $q$ .

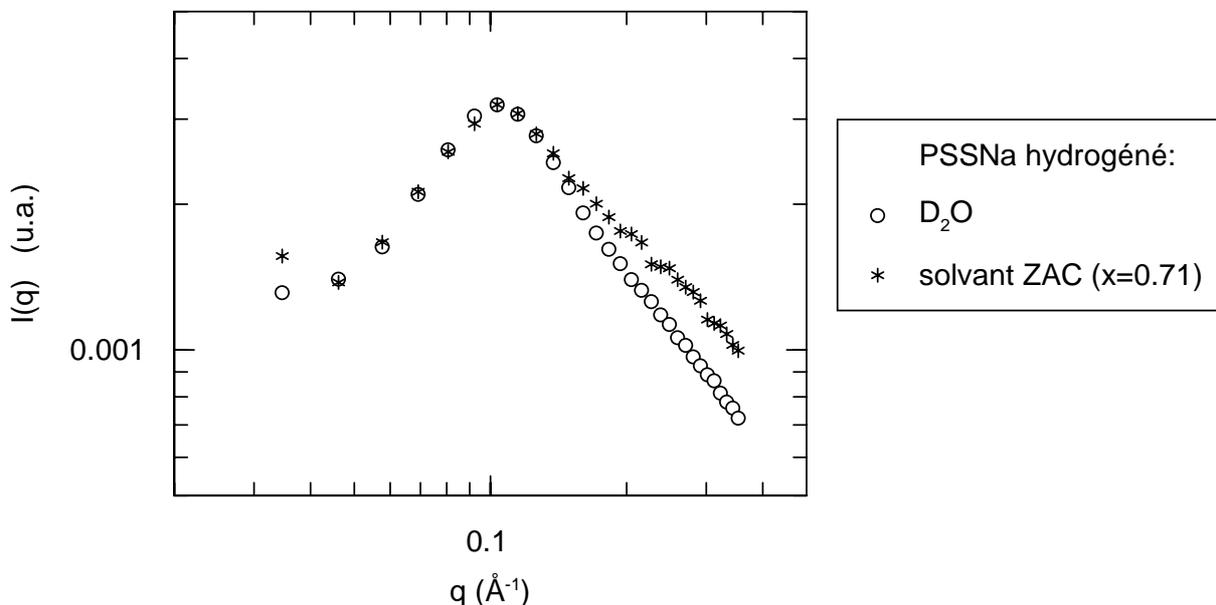


Fig. III-14: Comparaison de la variation du signal intrachaîne selon la fraction volumique de solvant deutérié. Les spectres, donnés en représentation logarithmique, sont ramenés à la même intensité de pic.

En présence de sel, il est clair que le pic de  $S(q)$  disparaît immédiatement. Si on corrigeait la variation de  $S(q)$  de façon à obtenir un plateau de hauteur 1 à grand  $q$ ,  $S(q)$  avec sel ajouté resterait toujours inférieur à 1. Son allure est en fait assez caractéristique d'un écrantage entre chaînes comme observé en solution semi diluée. Les interactions électrostatiques sont très fortement écrantées dès les premières concentrations en sel utilisées ici.

Notons que, sans sel ajouté,  $q_s$  vaut  $0.120 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $c=0.34M$ , et  $0.089 \pm 0.008 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $c=0.17M$ . Il est légèrement supérieur à  $q^*$  ( $0.106 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.078 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ ). En l'absence de modèle, il n'est pas clair qu'il faille attribuer plus de signification à  $q_s$  qu'à  $q^*$  (relativement à la distance de corrélation interchaînes). Des simulations numériques sont en cours en collaboration avec Luc Belloni.

#### IV-2- Signal interchaînes $S_2(q)$

Les facteurs de structure  $S_2(q)=S_T(q)-S_1(q)$  sont représentés en Fig. III-15. Leurs valeurs sont négatives sur le domaine de  $q$  ; cela peut s'expliquer par le fait que les interactions entre monomères sont répulsives.

Si  $S(q)$  tendait asymptotiquement vers 1 aux grands  $q$ ,  $S_2(q)$  devrait alors tendre vers zero. Sur la figure III-15, dans le domaine des grands  $q$ , ce signal est extrêmement plat, mais semble tendre vers une valeur non nulle. Il apparaît à nouveau qu'une mesure de  $S_T(q)$  en solvant ZAC serait nécessaire.

Aux plus petits angles, sans sel ajouté, on note un maximum net dans  $S_2(q)$  qui reste négatif (notons que si l'asymptote de  $S_2(q)$  vallait zéro, le maximum pourrait devenir positif). L'abscisse de ce maximum est égale à celle du pic de  $S(q)$ ,  $q_s$ . En présence de sel, ce maximum disparaît. Lorsque  $q$  tend vers zero,  $S_2(q)$  chute rapidement dans tous les cas. Il faut regarder plus en détail la rupture de pente pour retrouver l'effet de sel.

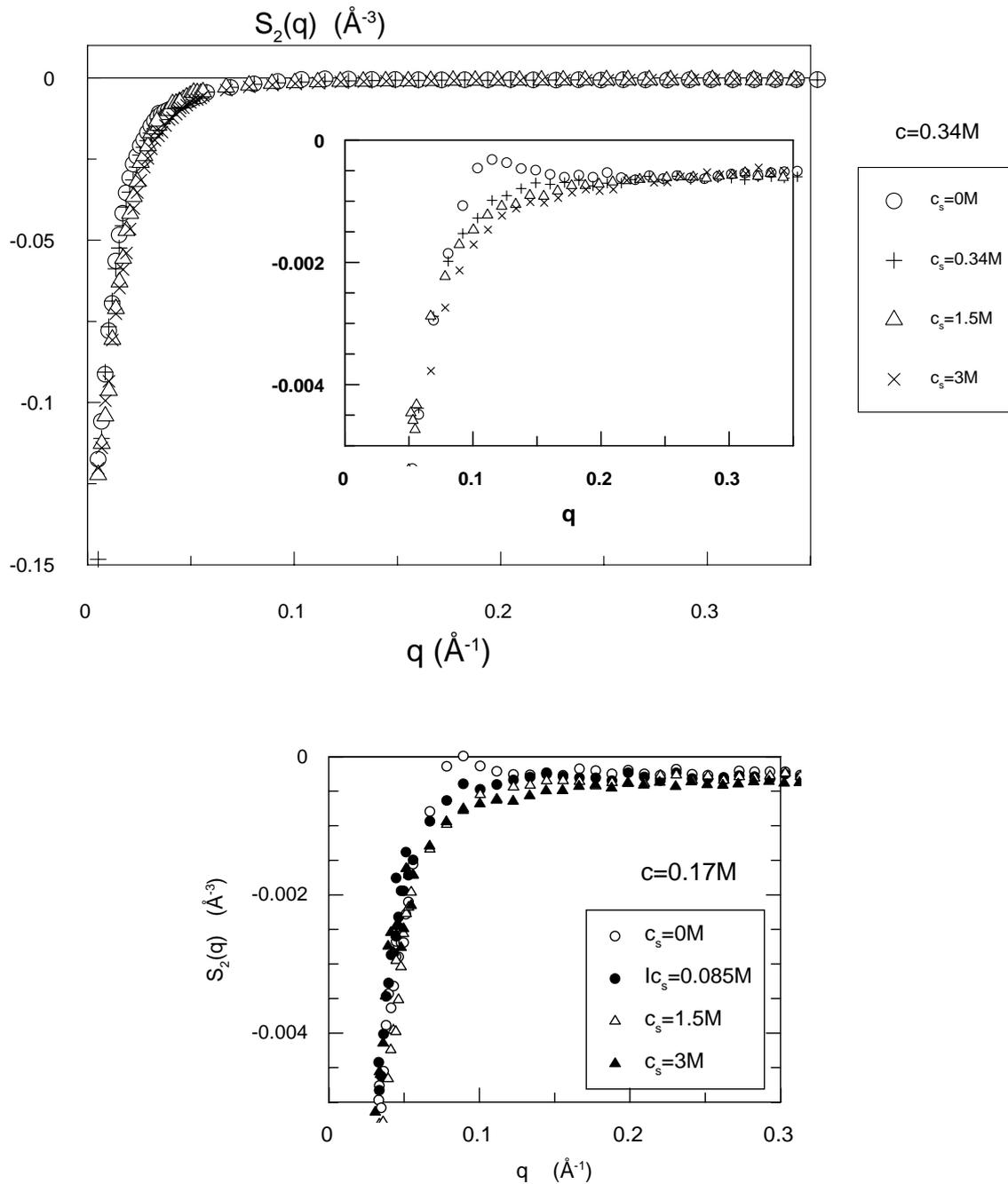


Fig. III-15:  $S_2(q)$  aux deux concentrations en polyions en fonction du sel ajouté.

#### IV-3- Confrontation avec les modèles théoriques.

Que ce soit pour  $S(q)$  ou pour  $S_2(q)$ , il est clair que des modèles sont nécessaires. Nous nous sommes peu attachés à ces problèmes jusqu'à présent. Nous ne ferons donc que rappeler brièvement les modèles de base dans les deux cas extrêmes de faible et de forte force ionique.

- *Cas de faible force ionique.*

Lors de la présentation de  $S_T(q)$ , nous avons évoqué plusieurs interprétations de  $q^*$  pour les solutions sans sel, d'une part à partir d'un ordre cristallin: réseau cubique de chaînes, ou chaînes alignées (Katchalski), d'autre part à partir d'un ordre plus mou (trou de corrélation entre portions de chaînes rigides (Koyama). Les deux premières estimations encadrent les résultats, la dernière les prédit et on peut être raisonnablement tenté par une telle image simple. Mais des simulations comme celle entreprises avec Luc Belloni restent nécessaires.

De telles simulations étendent aux polyions des modèles de sphères chargées en interaction, en utilisant des méthodes de calcul PRISM<sup>19</sup> (Polymer Reference Interaction Site Model), à partir de la théorie de Curro et Schweizer<sup>20,21</sup> basée sur le principe RISM de Chandler et Andersen<sup>22</sup>.

Les travaux déjà effectués prédisent des fonctions de corrélation  $S(q)$  présentant un pic d'ordonnée supérieure à 1 (suivi éventuellement d'oscillations), ce qui n'est pas observé sur nos facteurs de structure apparent  $S(q)$ . Pour des comparaisons avancées, il nous faudrait à la fois disposer d'un programme de calcul, et de données de  $S_T(q)$  en solvant ZAC.

Une autre démarche est d'utiliser une méthode de champ moyen en introduisant un potentiel écranté, non ponctuel, en  $\exp(-\kappa r)/r$ . La méthode est la même que pour un potentiel ponctuel de volume exclu entre chaînes ( $v\delta(r)$ ), dans le cas de solutions semi diluées de polymères neutres. Dans ces conditions, le calcul RPA (Edwards<sup>23</sup>) donne:

$$S_T(q) = S_1(q)/(1 + v S_1(q)),$$

$S_2(q)$  s'écrit donc:

$$S_2(q) = -v S_1^2(q)/(1 + v S_1(q)). \quad (\text{III-2})$$

Pour les polyélectrolytes<sup>24,25,26,27</sup>, le volume exclu devient alors  $v + \alpha(q)$ , où  $\alpha(q)$  est la transformée de Fourier du potentiel; et s'écrit comme  $1/(q^2 + \kappa^2)$ . Cette expression n'engendre cependant pas de pic dans le signal interchaîne. Elle est donc inadaptée au cas peu écranté électrostatiquement. Nous allons voir maintenant ce qu'il en est pour un fort écrantage des interactions Coulombiennes.

- *Cas de forte concentration en sel ajouté.*

Un fort ajout de sel provoque un écrantage important. On peut alors comparer  $S_T(q)$  à celui d'une solution de polymères neutres, semi-diluée, par deux méthodes:

1) *Extraction directe d'une longueur de corrélation.*

Les mesures de  $S_T(q)$  dans de telles solutions peuvent se décrire par une loi de type Ornstein-Zernike :

$$S_T(q) = S_T(0) / (1 + q^2 \xi_{SD}^2), \quad (\text{III-3})$$

où  $\xi_{SD}$  est la longueur de corrélation des fluctuations de concentration, que l'on détermine aisément, par l'intersection avec l'axe des abscisses de la tangente à la courbe  $1/S_T(q)$  en fonction de  $q^2$  (tableau III-5). Daoud et al.<sup>28</sup> ont prévu théoriquement la bonne variation de  $\xi_{SD}$ , dont l'exposant n'est pas prévu par le champ moyen, puisque l'on obtient, pour une solution semidiluée de polystyrène chlorométhylé<sup>29</sup> ou de polystyrène dans du toluène<sup>30</sup>:

$$\xi_{SD} = 2.6 c^{-3/4} \text{ \AA} \quad (\text{III-4})$$

(ici  $c$  est la concentration en polymère neutre équivalent, s'exprimant en  $\text{g/cm}^3$ ). Cette formule pourrait s'appliquer au PSSNa très écranté, qui a une longueur de persistance voisine de celle du polystyrène neutre. Pour  $c = 0.34\text{M}$  on prévoit  $\xi_{SD} = 32\text{\AA}$ . et pour  $c_s = 1.5\text{M}$ ,  $\xi_{SD} = 57\text{\AA}$ . Les valeurs expérimentales de  $\xi_{SD}$  sont voisines de celles calculées pour  $0.34\text{M}$  et  $c_s = 3\text{M}$ . En revanche elles sont plus faibles pour les concentrations  $c$  et  $c_s$  moindres (tableau III-4). Cela peut être dû à la présence d'interactions électrostatiques non complètement écrantées, qui ont pour effet d'abaisser la courbe aux petits angles (de diminuer  $\xi_{SD}$ ).

	$c_s = 3\text{M}$		$c_s = 1.5\text{M}$	
	$c = 0.34\text{M}$	$c = 0.17\text{M}$	$c = 0.34\text{M}$	$c = 0.17\text{M}$
$\xi_{SD}$ (expérimental)	$34 \pm 5 \text{ \AA}$	$43 \pm 5 \text{ \AA}$	$23 \pm 5 \text{ \AA}$	$35 \pm 5 \text{ \AA}$
$v$	$25 \pm 5 \text{ \AA}^3$	$25 \pm 5 \text{ \AA}^3$	$65 \pm 10 \text{ \AA}^3$	$60 \pm 8 \text{ \AA}^3$
$\xi_{SD} = 2.6 c^{-3/4}$	$32 \text{ \AA}$	$57 \text{ \AA}$	$32 \text{ \AA}$	$57 \text{ \AA}$

Tableau III-4: Valeur des longueurs de corrélations des fluctuations de concentration  $\omega$  ainsi que du volume exclu  $v$  obtenus selon les différents modèles. Les valeurs théoriques obtenues sont:  $\xi_{SD} = 32\text{\AA}$  à  $c = 0.34\text{M}$ ,  $\xi_{SD} = 57\text{\AA}$  à  $c = 0.17\text{M}$ , et  $v = 25 \pm 2\text{\AA}^3$ .

2) Ajustement à un modèle RPA.

Nous avons construit, à l'aide de l'équation III-2 et du  $S_1(q)$  mesuré, un facteur de structure  $S_2(q)$ . La figure III-16 montre des ajustements aux données. Ils ne sont pas parfaits dans le domaine  $q\xi < 1$ , mais restent acceptables (il est probable que dans ce domaine de vecteur de diffusion, le signal soit perturbé par celui des agrégats, qui donnent un signal beaucoup plus important dans  $S_T(q)$  que dans  $S_1(q)$ , et qui donne donc une contribution négative dans  $-S_2(q)$ ). On peut donc en déduire une valeur de  $v$ . Lorsque  $c_s=3M$ , la valeur obtenue  $25 \pm 2 \text{ \AA}^3$ . C'est cette même valeur qui est obtenue par ajustement<sup>31</sup> pour une solution de polymère neutre. A une concentration saline de 1.5M, les valeurs sont différentes aux deux concentrations en polyions (tableau III-4).

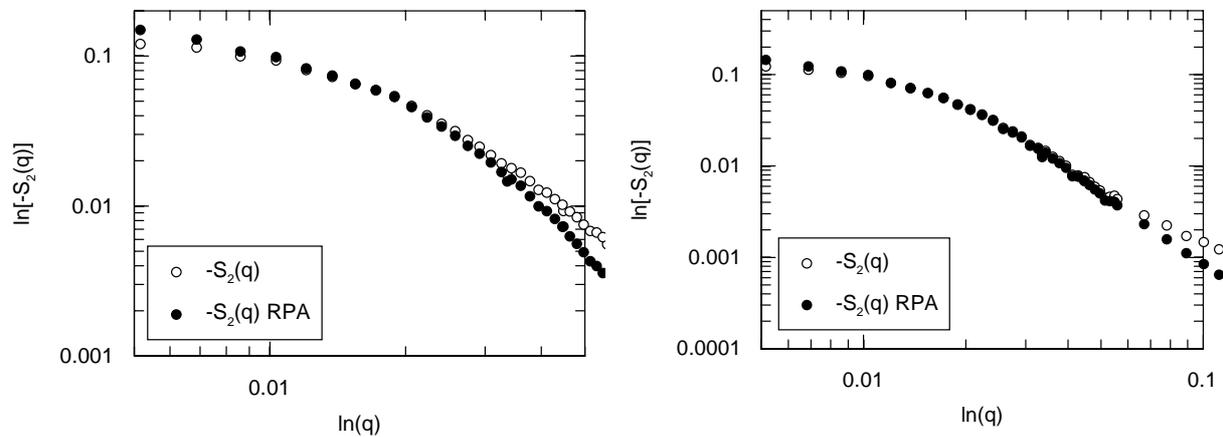


Fig. III-16: comparaison entre les spectres expérimentaux  $S_2(q)$  et ceux créés à partir d'un modèle RPA (équation III-2). A gauche:  $c=0.34M$ ;  $c_s=3M$ . A droite:  $c=0.34M$ ;  $c_s=1.5M$ .

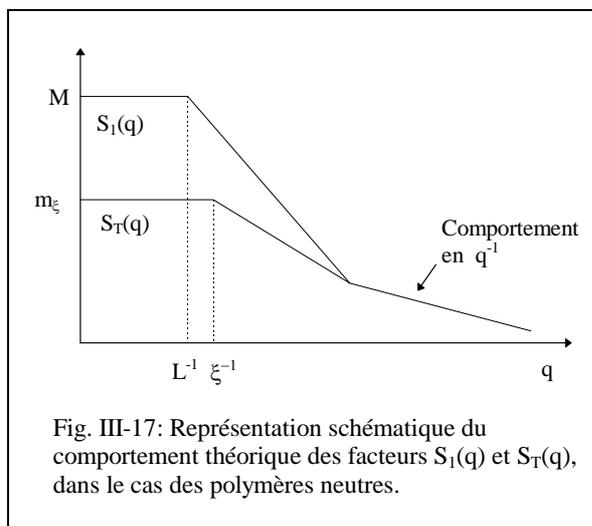


Fig. III-17: Représentation schématique du comportement théorique des facteurs  $S_1(q)$  et  $S_T(q)$ , dans le cas des polymères neutres.

Remarquons que selon les expressions de type III-2 et III-3, ni  $S_2(q)$  ni  $S(q)$  ne présentent de pic. Ceci s'accorde avec le fait que  $S_1(q)$  et  $S_T(q)$  présentent un plateau aux petits angles (proportionnel à la masse du polymère  $M$  pour  $S_1(q)$  et à la masse par blob  $m_\xi$  pour  $S_T(q)$ ), puis décroissent pour finalement se rejoindre aux grands angles, où  $S_1(q) \sim S_T(q) \sim q^{-1}$  (cf Fig.III-

17). Dans un tel modèle  $S(q)$  croit donc avec  $q$  dès les petits angles, pour atteindre l'unité de façon monotone, sans présenter de maximum. Parallèlement,  $S_2(q)$  doit être nul aux grands angles (le comportement prédit aux grands  $q$  n'étant vérifié ni pour  $S_2(q)$ , ni pour  $S_T(q)$ ).

En résumé, à la plus forte concentration en sel ajouté,  $c_s=3M$ , les échantillons ont un comportement de polymère neutre. Mais pour  $c_s=1.5M$ , pourtant encore très élevée, les effets électrostatiques sont encore présents.

## V - DISCUSSION

Lorsque du sel est ajouté à une solution de polyélectrolytes, la conformation du polyion et la structure de la solution tendent progressivement vers ceux de polymères neutres : d'une part la longueur de persistance décroît jusqu'à une valeur assez proche de celle du polystyrène parent ( $9.2\text{\AA}$ ), en entraînant une diminution du rayon de giration, d'autre part le facteur de structure tend qualitativement vers celui d'une chaîne neutre. Ce résultat était attendu puisque les interactions électrostatiques sont de plus en plus écrantées par les ions apportés par le sel.

C'est donc la situation initiale, peu écrantée, qui reste à comprendre, et l'effet d'ajout de sel nous permet de le faire. En disposant de deux paramètres, la concentration en chaînes et la concentration en sel, nous avons d'abord observé comment s'influencent mutuellement la conformation et l'arrangement.

### *Indépendance de la conformation et de l'arrangement:*

Un des faits expérimentaux les plus marquants est que la conformation d'un macroion peut être exactement la même à concentration en chaînes différentes (à condition que  $c+2c_s$  soit constant). C'est le résultat de la figure III-9. La conformation n'est donc pas affectée par la présence des chaînes voisines, il y a relative indépendance du facteur intr chaîne  $S_1(q)$  et du facteur inter chaîne ( $S_2(q)$ , ou  $S(q)$ ).

Le signal total, pour ces mêmes facteurs de forme, est différent : les corrélations entre chaînes dépendent de l'encombrement volumique des macromolécules, et de l'écrantage électrostatique. On pourra donc avoir des propriétés macroscopiques différentes avec des

chaînes de même conformation, comme pour des colloïdes indéformables. Il s'agit d'un cas différent de celui d'une solution semi diluée en bon solvant, par exemple, où le blob de volume exclu influe à la fois sur la conformation et la structure. Un tel modèle isotrope n'est pas retrouvé pour les solutions étudiées ici.

Pour obtenir le même  $S_1(q)$  il faut que le paramètre  $c+2c_s$  reste constant; il est donc naturel de l'assimiler à la force ionique, qui déterminerait directement la conformation du polyion sans influence des autres chaînes.

*Hierarchie des longueurs : un classement difficile.*

Nous comparons dans le Tableau III-5 les valeurs des différentes grandeurs. Considérons le cas peu écranté ( $c_s$  faible ou nul) et essayons d'en avoir une image simple. Les polyions, relativement rigides, s'arrangent entre eux comme des particules chargées, à priori sans se déformer. La difficulté est de classer entre elles les différentes tailles caractéristiques:  $l_p$ ,  $\kappa_{DH}^{-1}$ ,  $d_i$ , et la distance de corrélation interchaîne  $\xi$ . Si les valeurs sont différentes, en revanche l'ordre de grandeur est le même, et chacune de ces longueurs est définie à un facteur près. Quant aux longueurs d'écran,  $\kappa_{DH}^{-1}$  et  $d_i$ , elles dépendent de la force ionique effective, et donc de la condensation. C'est pourquoi nous avons pris en compte deux cas extrêmes,  $f=1$  et  $f=0.2$ , dans le tableau III-5 (nous donnons également dans ce tableau les valeurs pour les échantillons de faible concentration mesurés sur D11: voir l'annexe II).

Cs (M)	0	0.0075	0	0	0.085	0.34	1.5	1.5	3	3
C (M)	0.085	0.085	0.17	0.34	0.17	0.34	0.17	0.34	0.17	0.34
C+2Cs (M)	0.085	0.1	0.17	0.34	0.34	1.02	3.17	3.34	6.17	6.34
$l_p$ (Å)	83 ± 6	73 ± 6	60 ± 5	46 ± 2	48 ± 4	32 ± 4	22 ± 3	22 ± 2	15 ± 1	14 ± 1
$\kappa_{DH}^{-1}$ (Å)*	14.8	13.7	10.5	7.4	7.4	4.3	2.4	2.4	1.7	1.7
$d_i$ (Å)*	26.9	25.5	21.4	17.0	17.0	11.8	8.1	7.9	6.5	6.4
$\kappa_{DH}^{-1}$ (Å)**	33.1	24.2	23.5	16.5	9.6	5.0	2.5	2.5	1.7	1.7
$d_i$ (Å)**	46.1	37.3	36.6	29.0	20.1	13.1	8.2	8.2	6.5	6.5

$\xi(\sim 2\pi/q^*)(\text{Å})$	110	110	80	60	80	60	80	60	80	60
--------------------------------	-----	-----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tableau III-5: Valeurs des longueurs caractéristiques dans les différentes solutions, classées par ordre croissant de  $c+2c_s$ . La première série (\*) correspond au cas où tous les contre-ions sont dissociés. La deuxième série (\*\*) est donnée à titre indicatif, seule une fraction  $f_{eff}=0.2$  de contre-ions est dissociée.

La longueur la plus grande est toujours la distance entre chaîne  $\xi$ . Les valeurs des longueurs d'écran sont nettement plus petites si on prend  $f_{\text{eff}}=f=1$  (et encore deux fois plus petites pour  $f_{\text{eff}}=0.2$ ).

*Portée des effets d'écran.*

*Interactions interchaînes:*

Puisque ces longueurs d'écran sont définies à un facteur près, on peut se demander quelle sera la portée de l'écrantage. La présence d'un maximum dans  $S_2$  ou  $S_T$  sans sel ajouté semble indiquer que les interactions électrostatiques ne sont pas encore écrantées, même si les valeurs de  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$  et  $d_i$  qui sont beaucoup plus faibles que  $\xi$ . La disparition rapide du pic dès les premières valeurs de  $c_s$  se comprend mieux, puisqu'alors l'ajout de sel correspond à une augmentation importante de  $I=fc+2c_s$ . Mais des simulations restent nécessaires pour conclure sur la valeur  $I$  correspondant à la disparition du pic. On observe en effet des maxima pour des colloïdes suffisamment chargés jusqu'à des valeurs de  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$  aussi faibles que le dixième de la distance entre objets, c'est-à-dire aussi longtemps que l'intégrale des interactions électrostatiques est supérieure à l'agitation thermique (soit approximativement  $Z^2 e^{-2} \cdot \exp(-\kappa \cdot \xi) / 4\pi\epsilon\xi > k_B T$ ).

*Longueur de persistance:*

Si les interactions électrostatiques ont une portée telle qu'elles induisent des effets interchaînes même sur des distances assez grandes devant  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$  ou  $d_i$ , elles peuvent aussi étirer les chaînes sur des distances importantes. Les valeurs de  $l_p$  sont elles aussi plus faibles que celles de  $\xi$ , mais il faut moduler ce résultat par le fait que la chaîne reste relativement rigide sur quelques  $l_p$ . On aurait pu penser que le système se trouve dans une situation où les déflexions sont possibles (si  $l_p > \xi$  et sans sel ajouté où les chaînes peuvent être en interaction forte). Mais dans ces conditions la superposition en  $c+2c_s$  ne devrait pas être observée, car le sel ajouté écrante immédiatement les effets interchaînes.

*Variation avec la force ionique apparente et condensation à l'échelle locale.*

Ce qui reste le plus difficile à comprendre est l'absence de condensation. Il semble que tous les contre-ions sont dissociés, puisque  $f_{\text{eff}}$  vaut 1. Ils participeraient alors aux effets d'écran au même titre que les ions apportés par le sel.

L'image la plus immédiate est celle d'une gaine de contre-ions condensés entourant la chaîne, de rayon  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$ . Les contre-ions y sont mobiles (en particulier longitudinalement) et participent à l'écrantage.

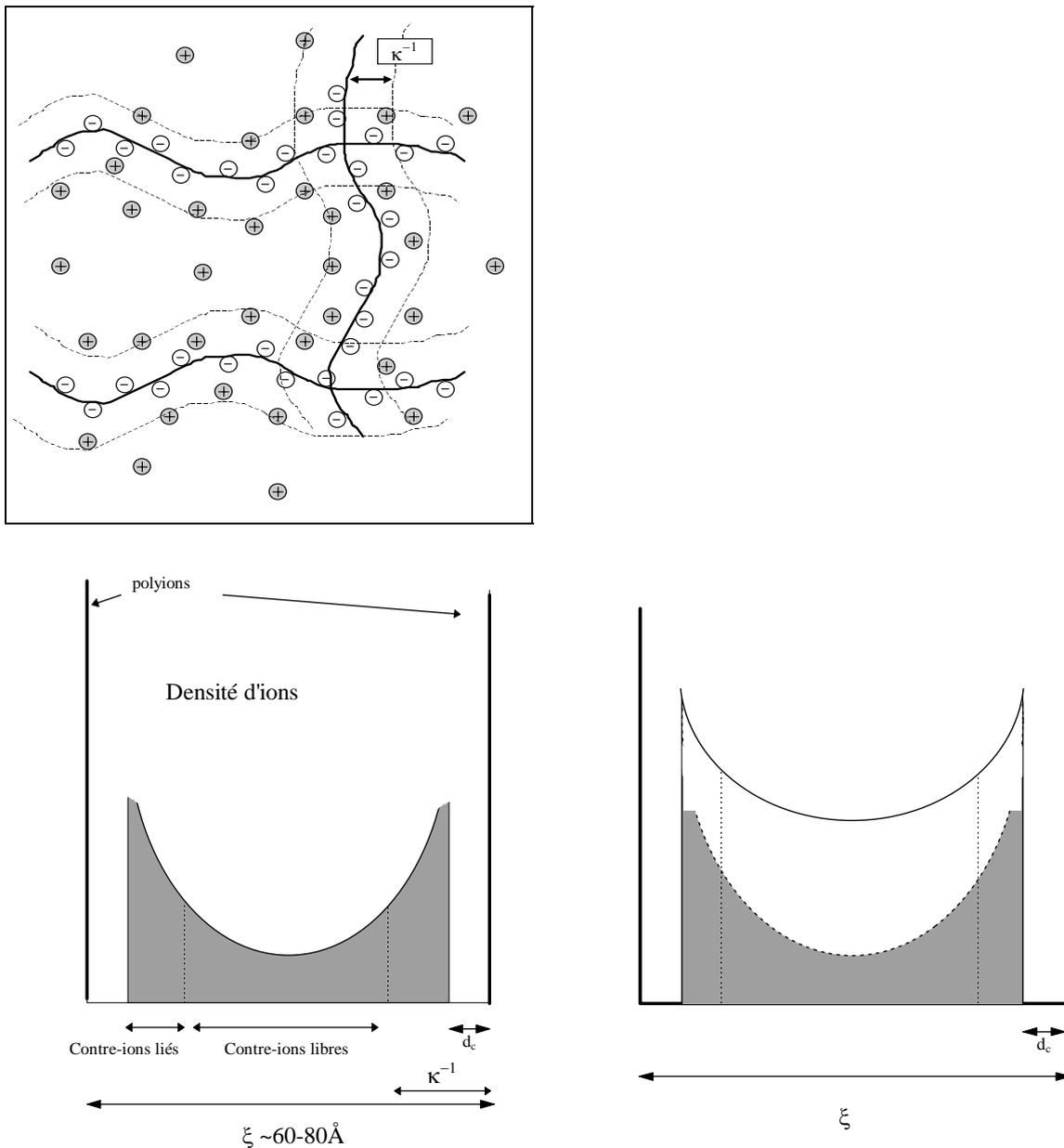


Fig. III-18: densité d'ions libres au voisinage de deux chaînes adjacentes. A gauche: sans sel ajouté; à droite, en présence de sel. En haut, représentation schématisique du système de polyélectrolytes sans sel ajouté.

Cette image de gaine suggère que les ions sont tous dissociés mais qu'une grande quantité d'entre eux reste proche de la chaîne. La distribution de charges est inhomogène dans l'espace compris entre deux brins de chaînes (voir Fig. III-18). On peut définir une densité d'ion qui dépend de la distance à la chaîne  $r$ . Cependant, comme la distance interchaîne est relativement faible (régime très concentré). Cette densité s'éloignerait donc peu de la valeur moyenne. Ceci pourrait expliquer pourquoi nous trouvons que l'ensemble des ions semblent contribuer à l'écrantage. De plus, la distance entre ions reste la bonne longueur d'écran ( $d_i > \kappa_{DH}^{-1}$ ), quel que soit  $r$ . On peut alors comprendre pourquoi  $l_p$  est proportionnel à  $d_i$ .

En présence de sel, les variations de la concentration en ions dans l'espace sont encore plus aplanies jusqu'à une situation triviale de fort taux de sel ajouté ou les coions dominent complètement l'écrantage (Fig. III-18).

**RESUME.**

La conformation du PSSNa totalement chargé ( $f=1$ ) en solution aqueuse semble être assez bien décrite par le modèle de chaîne vermiforme, et cela quel que soit le régime de concentration en sel considéré.

Nous avons montré d'une part que la force ionique ( $I$ ) pertinente semblait s'exprimer comme  $c+2cs$ , autrement dit que tous les contre-ions contribuent à l'écrantage des répulsions électrostatiques le long du polyion, et d'autre part que la longueur de persistance est proportionnelle à  $I^{-1/3}$ . Cela signifie que la longueur d'écran de Debye-Hückel ne décrit pas correctement la taille sur laquelle le potentiel Coulombien est écranté. Nous pensons que cette taille serait plutôt la distance entre ions puisque le régime de concentration en électrolytes est très grand, même sans sel ajouté. Cette distance est également proportionnelle à  $I^{-1/3}$ .

Dans ce régime de concentration, les tailles caractéristiques  $l_p$ ,  $\kappa_{DH}^{-1}$  et  $d_{interions}$ , sont toutes plutôt inférieures à la distance de corrélation interchaînes  $\xi$ . Les chaînes voisines ne semblent pas avoir d'influence sur la conformation d'un polyion (sensible uniquement à  $I$ ), tandis qu'elles modifient bien sûr les corrélations interchaînes. Lorsqu'une grande quantité de sel est ajouté ( $\sim 3M$ ), les polyions retrouvent une conformation et un arrangement qui s'apparente à celui de chaînes neutres.

## ANNEXE I DU CHAPITRE III

Précisions concernant le modèle de la chaîne vermiforme:

L'expression du facteur de forme  $P(q)$  est détaillée dans la partie II-2 de ce chapitre.  $P(q)$  est une fonction de la longueur de persistance  $l_p$  et de la longueur étirée apparente  $L$ . Nous allons montrer dans cette annexe les variations  $P(q)$  ainsi que celles de  $S_1(q)$  ( $\sim NwP(q)$ ) lorsque les trois paramètres,  $L$ ,  $l_p$  et  $Nw$  sont modifiés.

Lorsque  $L$  est fixe, la hauteur du plateau de  $q^2P(q)$  est inversement proportionnelle longueur de persistance, et les courbes se rejoignent aux grands angles (Fig. III-19).

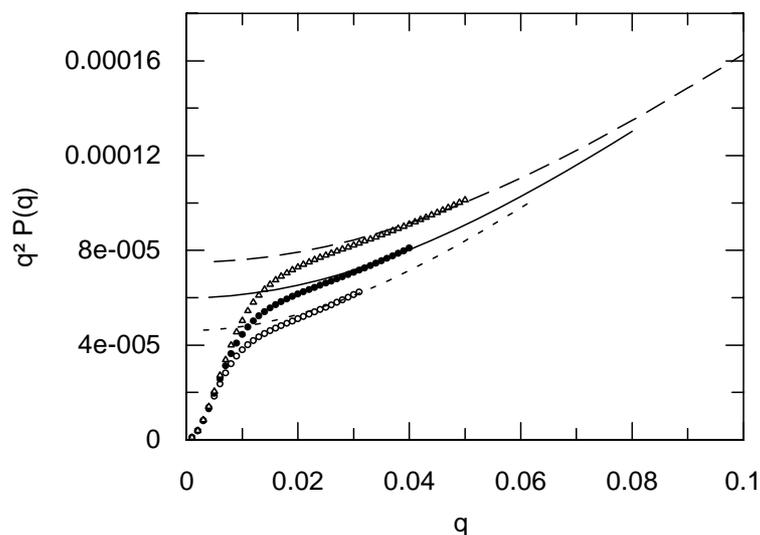


Fig. III-19: Effet de la variation de la longueur de persistance sur la fonction théorique  $q^2 L P(q)$  lorsque  $L$  est fixe ( $2000 \text{ \AA}$ ). (O)  $l_p = 65 \text{ \AA}$ , ( $\blacklozenge$ )  $l_p = 50 \text{ \AA}$ , ( $\Delta$ )  $l_p = 40 \text{ \AA}$ .

Lorsque  $l_p$  est fixe,  $P(q)$  est inversement proportionnel à  $L$  (Fig. III-20).

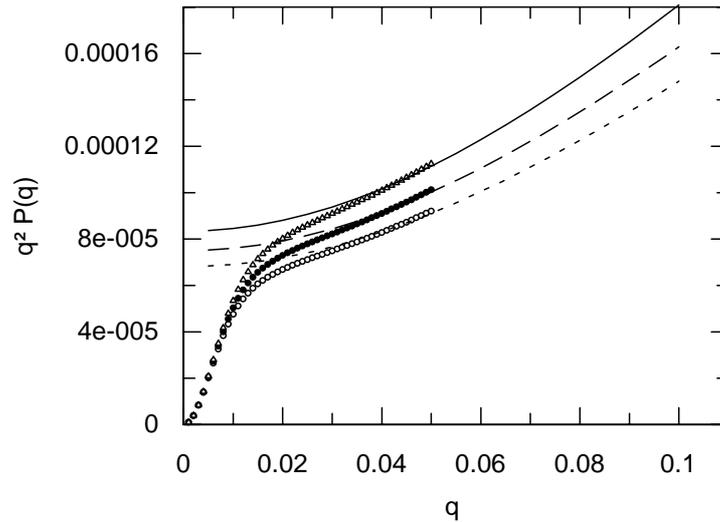


Fig. III-20: Effet de la variation de  $L$  sur le facteur de forme théorique d'une chaîne vermiforme. (O)  $L=2200\text{\AA}$ , ( $\blacklozenge$ )  $L=2000\text{\AA}$ , ( $\Delta$ )  $L=1800\text{\AA}$ .  $l_p=40\text{\AA}$ . Les traits correspondent aux fonctions de Des Cloizeaux avec les mêmes paramètres.

En fait, la hauteur du plateau de la fonction  $q^2 P(q)$  est proportionnelle à  $1/Ll_p$  et celle de  $q^2 S_1(q)$  à  $Nw/Ll_p$ , c'est-à-dire à  $1/al_p$ . La hauteur du plateau de  $q^2 S_1(q)$  est invariante avec  $L$  si le rapport  $a=Nw/L$  est constant (Fig. III-21). Si  $Nw/L$  varie on se retrouve dans le cas de la figure III-20. Si  $l_p$  varie mais  $Nw/L$  est constant, on retrouve les variations de la figure III-19.

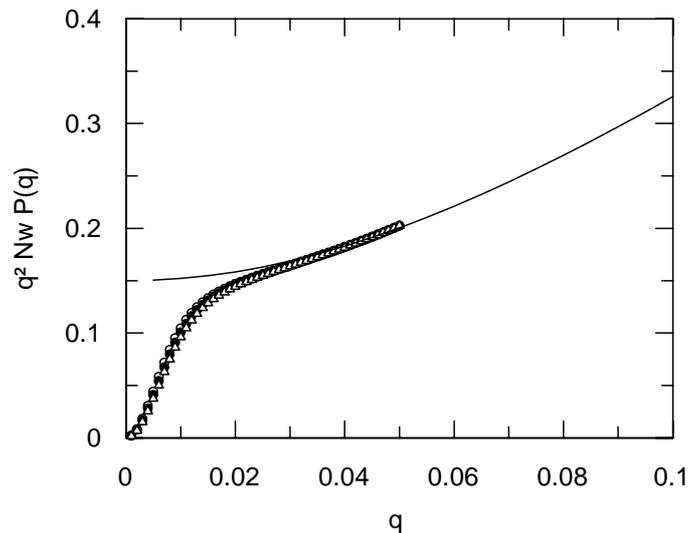
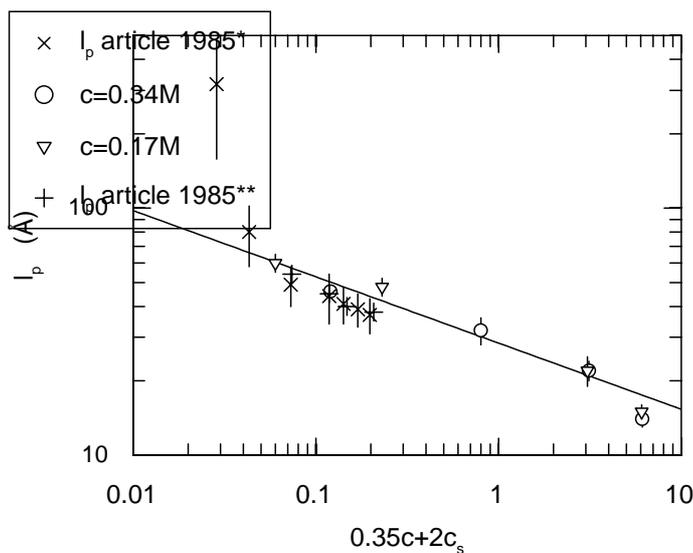


Fig. III-21: Variation de la fonction théorique  $q^2 Nw P(q)$  lorsque  $l_p$  est fixe ( $40\text{\AA}$ ) et le rapport  $Nw/L$  est constant (ici  $Nw/L=1$ ). (O)  $L=2200\text{\AA}$ , ( $\blacklozenge$ )  $L=2000\text{\AA}$ , ( $\Delta$ )  $L=1800\text{\AA}$ . Seul le domaine  $qRg>1$  est un peu modifié.

## ANNEXE II DU CHAPITRE III

Vérification de l'expression de la force ionique:*Courbes obtenues pour  $f_{\text{eff}} \neq 1$ :*

Nous allons comparer les tracés de la longueur de persistance en fonction de  $f_{\text{eff}} c + 2c_s$ , pour différentes valeurs de  $f_{\text{eff}}$ . Le point de vue le plus classique est de supposer que les charges attachées au polyion (négatives pour le PSSNa), sont incapables de participer à l'écrantage, et que les contre-ions (positifs) sont partiellement condensés. La valeur donnée par Manning (une charge tous les les longueurs de Bjerrum) est de  $f_{\text{eff}} = 0.35$  pour le PSSNa en milieu aqueux. Le tracé correspondant est en Fig. III-22-a. La Fig. III-22-b montre le tracé pour  $f_{\text{eff}} = 0.2$ , correspondant au taux de condensation déterminé<sup>32,33</sup> expérimentalement sans sel ajouté en début de régime semi dilué (concentration modérées). Les points sont beaucoup plus dispersés autour de la pente moyenne, dont la valeur s'éloigne encore plus de la valeur  $-1/2$  lorsque la charge effective diminue. Elle vaut  $-0.27 \pm 0.04$  pour  $f_{\text{eff}} = 0.35$  et  $-0.19 \pm 0.05$  pour  $f_{\text{eff}} = 0.20$ .



(a)

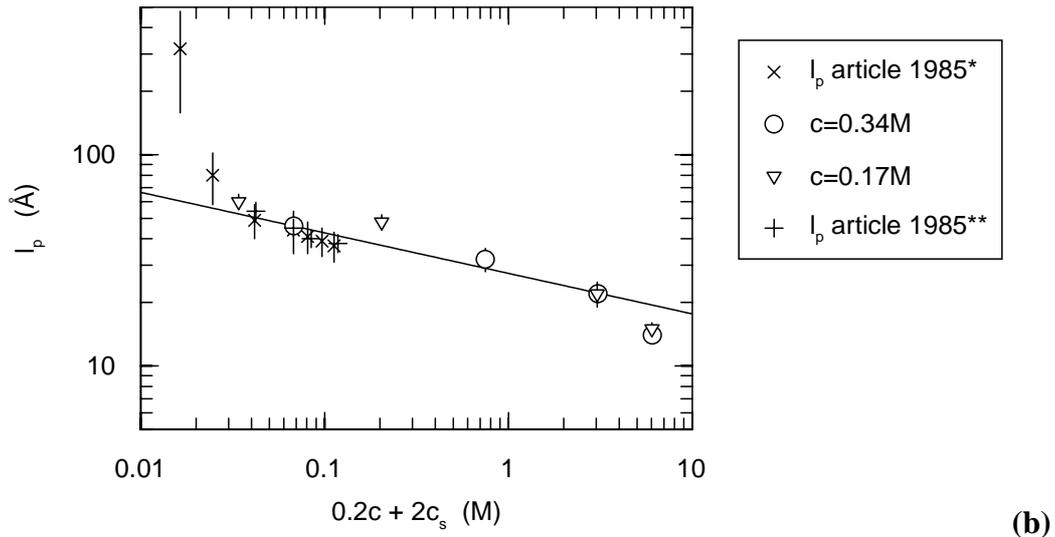


Fig. III-22: Longueur de persistance en fonction de la force ionique lorsque l'on considère une fraction d'ions condensés. (a):  $f_{eff}=0.35$ ; (b):  $f_{eff}=0.2$ . Représentation logarithmique.

Prenons au contraire une force ionique  $I=2c+2c_s$ , telle que l'ensemble des ions, même ceux localisés sur les chaînes voisines, contribuent à l'écrantage. Les points s'alignent assez bien autour de la pente moyenne qui vaut  $-0.45 \pm 0.04$  (Fig. III-23). Cependant, une telle hypothèse semble justifiée pour des chaînes diluées, que l'on aurait pu considérer comme mobiles à des échelles plus grandes que la taille des macromolécules. Elle ne l'est plus pour notre système de chaînes très interpénétrées.

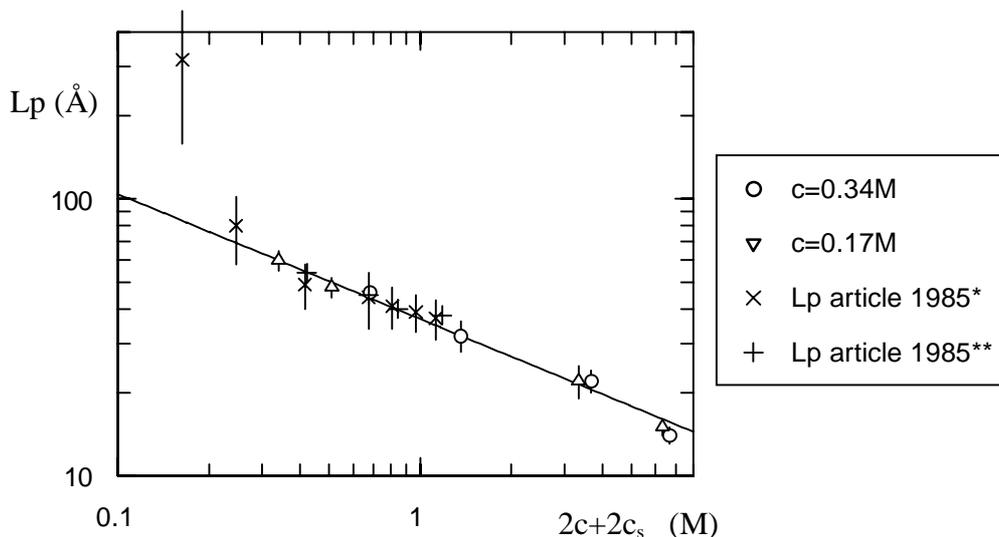


Fig. III-23: Représentation logarithmique de la longueur de persistance en fonction de  $2c+2c_s$ . (\*) est extrait de la référence 2; (\*\*) de la référence 3.

*Validité sur un plus large domaine de concentration:*

Nous avons mené une nouvelle série d'expériences afin de vérifier que la loi  $l_p \sim (c+2c_s)^{-1/3}$  était valable à plus faible concentration en polyions (mais toujours en régime concentré). Ces mesures ont été réalisées sur le spectromètre D11 de l'ILL (Grenoble), qui permettait d'obtenir un flux plus important qu'à Saclay.

La concentration en polyions étudiée est  $c=0.085M$ , et les forces ioniques  $c+2c_s$  sont données dans le tableau III-6. Les longueurs de persistance obtenues s'ajustent sur la même courbe maîtresse (Fig. III-24).

<b>C + 2Cs (M)</b>	0.085	0.1
<b><math>l_p</math> (Å)</b>	$83 \pm 6$	$73 \pm 6$

Tableau III-6: Longueur de persistance des échantillons de concentration  $c=0.085M$ .

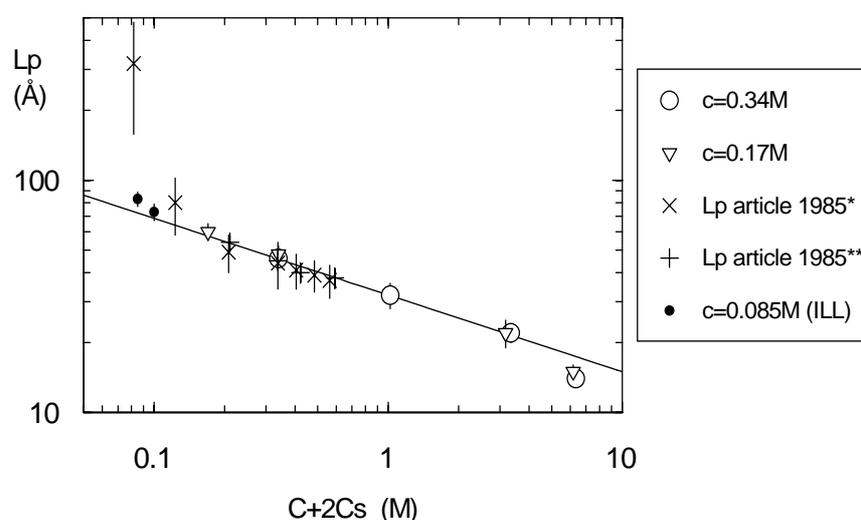


Fig. III-24: Représentation logarithmique de la longueur de persistance en fonction de  $c+2c_s$ . Les mesures effectuées à l'ILL figurent ici, ajoutées à celles issues(\*)de la référence 2; ou (\*\*) de la référence 3.

L'ensemble de ces résultats confortent notre résultat sur la force ionique  $f$ , qui s'exprimerait comme  $c+2c_s$ .

**REFERENCES DU CHAPITRE III:**

- <sup>1</sup> C. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo, M. Moan, C. Wolff, *J. Polyer Sci, Polymer letters Ed.*, **17**, 381 (1979).
- <sup>2</sup> M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthür, *Colloid. Polymer Sc.*, **263**, 955 (1985).
- <sup>3</sup> M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthür, *J. Phys. (France)*, **46**, 649 (1985).
- <sup>4</sup> M. Nierlich, C.E. Williams, F. Boué, J.P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolf, M. Rinaudo, and P.G. de Gennes, *J. Phys. (France)*, **40**, 701 (1979).
- <sup>5</sup> A. Moussaïd, F. Schössler, J.P. Munch, S.J. Candau, *J. Phys. II France*, **3**, 573 (1993).
- <sup>6</sup> P. G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, *J. Phys. (France)*, **37**, 1461 (1976).
- <sup>7</sup> A. Katchalsky, Z. Alexandrowicz, O. Keden, *Chemical physics of Ionic solutions*, Connery Barrades Wiley, New York (1966).
- <sup>8</sup> R. Koyama, *Macromolecules*, **17**, 1594 (1984).  
R. Koyama, *Macromolecules*, **19**, 178 (1985).
- <sup>9</sup> K. Kaji, H. Hurakawa, T. Kanaya, R. Kitamaru, *J. Phys. France*, **49**, 993 (1988).
- <sup>10</sup> O. Kratky, G. Porod, *Recl. Tav. Chim.*, **68**, 1106 (1949).
- <sup>11</sup> P. Sharp, V.A. Bloomfield, *Biopolymers*, **6**, 1201(1968).
- <sup>12</sup> T. Yoshisaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **13**, 1518 (1980).
- <sup>13</sup> J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **6**, 403 (1973).
- <sup>14</sup> A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, *J. Phys. II*, **6**, 1 (1996).
- <sup>15</sup> F. Boué, J.P. Cotton, A. Lapp, G. Jannink, *J. Chem. Phys.*, **101**(3), 2562 (1994).
- <sup>16</sup> P. Pfeuty, *J. Phys.*, **39**, C2-149 (1978).
- <sup>17</sup> P. G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, *J. Phys. (France)*, **37**, 1461 (1976).
- <sup>18</sup> W. Essafi, thèse, Paris (1996).
- <sup>19</sup> A. Yetthiraj, C.Y. Shew, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3937 (1996).
- <sup>20</sup> K.S. Schweizer, J.G. Curro, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 246 (1987).
- <sup>21</sup> K.S. Schweizer, J.G. Curro, *Adv. Polym. Sci.*, **116**, 319 (1995).
- <sup>22</sup> D. Chandler, H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1930 (1972).

- <sup>23</sup> S.F. Edwards, Proc. Phys. Soc., London, **88**, 265 (1966).
- <sup>24</sup> T. Vilgis, R. Borsali, Phys. Rev. A, **43**, 6857 (1991).
- <sup>25</sup> M. Benmouna, Y. Bouayed, Macromolecules, **25**, 5318 (1992).
- <sup>26</sup> U. Genz, R. Klein, M. Benmouna, J. Phys. France, **50**, 449 (1989).
- <sup>27</sup> U. Genz, R. Klein, J. Phys. France, **50**, 439 (1989).
- <sup>28</sup> M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoît, R. Duplessix, C. Picot, P.G. de Gennes, Macromolecules, **8**, 804 (1975).
- <sup>29</sup> F. Zielinski, thèse (Paris 1991).
- <sup>30</sup> B.Farnoux, Thèse, Univ. Strasbourg, 1976.
- <sup>31</sup> G. Jannink, P. Pfeuty, A. Lapp, J.P. Cotton, Europhys. Lett., **27**, 47 (1994).
- <sup>32</sup> W. Essafi, thèse, Paris (1996).
- <sup>33</sup> A. Katchalsky, Z. Alexandrowicz, O. Kedem, *Chemical Physics of Ionic Solutions*, Conway and Barradas, E. Wiley (1966).

**CHAPITRE V**  
**FORT TAUX DE CHARGE EN SOLVANT NON SELECTIF**  
**(POLY(SSNA -co- S) DANS LE DMSO)**

## INTRODUCTION

### *Motifs du travail.*

Nous avons étudié, au chapitre précédent, le comportement hydrophobe du PSSNa partiellement chargé en solution aqueuse. Il nous a paru intéressant de rechercher pour ce même polymère un meilleur solvant, c'est-à-dire plus compatible avec les monomères non chargés, tels qu'ils sont distribués le long des chaînes. Le PSSNa partiellement chargé permettrait alors, sans effet parasite de mauvais solvant, une étude de l'effet du taux de charge au-dessus du seuil de condensation de Manning.

Le solvant choisi doit donc être capable de dissocier les charges (solvant polaire). D'autre part, il faut éviter les effets hydrophobes, associés aux solvants structurés par liaisons hydrogènes. Nous nous sommes orientés vers une famille de solvants polaires aprotiques: il existait en version deutériée la formamide ( $\epsilon=109$ ), malheureusement trop coûteuse (1000 F/g), le diméthylformamide (DMF,  $\epsilon=37$ ) ainsi que le diméthylsulfoxyde (DMSO,  $\epsilon=46$ ). Le DMF semblait le meilleur choix puisqu'il dissout le PS neutre. Mais il ne dissout que le taux de charge le plus faible<sup>1</sup>,  $f=0.36$ . En revanche, le DMSO peut dissoudre les polymères aux trois taux de charge synthétisés, bien qu'il ne dissolve pas le polymère neutre. Nous obtenons avec ce solvant un ensemble cohérent de résultats. Il s'en dégage une image différente de celle obtenue au Chapitre III. Même si nous n'en avons pas d'explication complète, ces résultats devraient apporter un nouvel éclairage sur les effets de condensation.

Cependant, sur un plan plus technique, les mêmes résultats confirment les études précédentes, sur la mesure du facteur de forme. Ils nous permettent de vérifier que les particularités des facteurs de forme obtenus pour  $f \neq 1$  en milieu aqueux, sur les mêmes produits, ne proviennent pas d'artefacts. On aurait pu en particulier incriminer :

- la synthèse des échantillons (branchements importants, sulfonation inhomogène...),
- une différence de contraste entre le solvant et l'unité monomérique, selon qu'elle est chargée ou non. Les particularités observées auraient alors pu venir soit d'une mauvaise extinction du signal interchaînes par contraste moyen nul, soit de l'existence éventuelle de corrélations le long de la chaîne entre les deux types d'unités séquencées.

Nous allons voir que dans le DMSO, le signal reprend l'aspect du facteur de forme d'une chaîne vermiciforme, quel que soit son taux de charge. Nous reprendrons donc, rapidement, la méthode d'analyse du chapitre III.

Avant de présenter le plan de ce chapitre, il est nécessaire de faire un rappel des problèmes rencontrés lors de la mise en solution des échantillons, puisque ce sont ces difficultés qui ont orienté le travail exposé ici.

#### *Mise en solution des échantillons:*

La mise en solution du poly(SSNa-co-S) dans le DMSO n'est pas aussi rapide ni peut-être aussi complète qu'en milieu aqueux. Elle semble dépendre du taux de charge des polyions, mais aussi de la substitution isotopique sur les macroions ou sur le solvant, ce qui est plus surprenant.

Pour  $f=0.36$  et  $f=1$ , il faut quelques heures pour voir les polymères deutériés se dissoudre dans le solvant hydrogéné, tandis qu'il faut une à deux semaines lorsque la deutériation est inversée (polymères hydrogénés en solvant deutérié). Une fois en solution, l'échantillon  $f=0.36$  n'a jamais pu être filtré à la concentration  $c=0.34M$ , contrairement aux deux autres taux de charge.

Pour  $f=0.64$ , la mise en solution est immédiate. C'est pourquoi les mesures en fonction de la concentration sont plus complètes pour ce taux de charge intermédiaire (Partie I), tandis que nous avons effectué des comparaisons avec les deux autres taux de charge à deux concentrations en polyions seulement (Partie II).

Rappelons que le polystyrène neutre n'est pas soluble dans le DMSO. On aurait pu en déduire que la facilité de mise en solution croîtrait avec le taux de charge. Il semble au contraire que c'est à  $f=0.64$  que s'opère une bonne compensation entre la difficulté à dissoudre des unités non chargées et une relative difficulté à dissocier certains ions. Notons ici qu'il n'a pas été possible de faire des mesures avec sel ajouté (NaBr), celui-ci ne se dissolvant pratiquement pas dans le DMSO. Ces résultats ne sont pas en désaccord avec la description générale des propriétés de dissolution des solvants aprotiques. De nombreuses structurations solvant-soluté (comme l'association de deux ou plusieurs unités benzéniques entourées de molécules de solvant) ont été observées<sup>2</sup>. Des effets similaires sont étudiés dans l'eau par une communauté scientifique différente, et mériteraient probablement plus d'attention.

Après l'énoncé des résultats en partie I et II, nous les discuterons en partie III, essentiellement par comparaison au cas de l'eau. Enfin, en Partie IV, nous donnerons les facteurs de structure, dont l'interprétation reste qualitative et conforte les résultats issus du facteur de forme.

### **I- TAUX DE CHARGE INTERMEDIAIRE (f=0.64): EFFETS DE LA CONCENTRATION.**

Pour quatre concentrations en polymère croissantes :  $c = 0.085M$ ;  $0.17M$ ;  $0.34M$  et  $0.5M$ , nous avons mesuré le signal intrachaine  $S_1$  et le signal total  $S_T$ , ainsi que  $S_1$  pour une plus forte concentration,  $c=0.85M$ . Pour faire varier la force ionique, nous n'avons à notre disposition que le paramètre  $c$ , puisqu'il n'a pas été possible d'ajouter du sel.

#### **I-1- Signal total $S_T(q)$ :**

Dans la représentation  $S_T(q)/c$  en fonction de  $q$  de la figure V-1, on retrouve le comportement classique du signal total de solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté<sup>3,4</sup>. On observe un maximum d'intensité, dont l'abscisse  $q^*$  varie ici comme  $c^{0.44 \pm 0.04}$ , ce qui est proche de la variation habituelle  $q^* \sim c^{1/2}$ .  $S_T(q^*)/c$  croît quand la concentration décroît.

Nous reviendrons en partie V sur ce que nous appelons facteur de structure  $S(q)$  ( $=S_T(q)/S_1(q)$ ). A cette occasion, les valeurs de  $q^*$  seront données (Tableau V-5) en comparaison avec les valeurs de  $q_s$ , l'abscisse du maximum de  $S_2(q)$ .

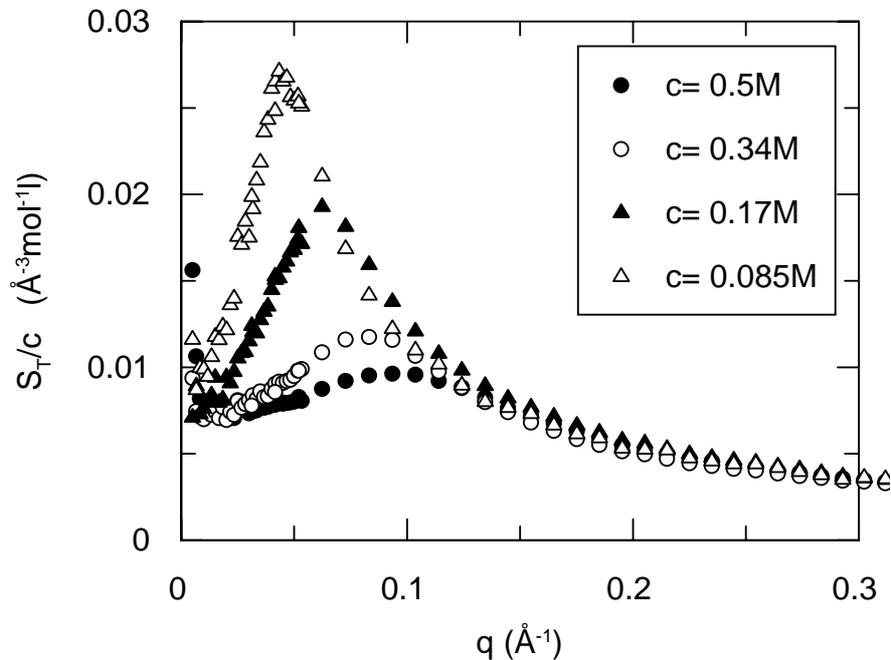


Fig. V-1: Signal total divisé par la concentration en chaînes en fonction du vecteur de diffusion  $q$  pour les échantillons  $f=0.64$  dans le DMSO, aux différentes concentrations.

Les tracés de  $S_T(q)/c$  présentent d'autres caractéristiques intéressantes: à droite du pic, aux grands  $q$ , ils se rejoignent visuellement.  $S_T(q)$  est donc approximativement proportionnel à  $c$ . Ceci confirme l'hypothèse d'une bonne dissolution, et la faiblesse des corrélations interchaînes aux grands  $q$ , observées pour  $f=1$  dans l'eau, est encore plus nette ici (voir partie V). A gauche du pic, quand  $q$  tend vers zero, les tracés de la figure V-1 semblent aussi se rejoindre. Ce serait effectivement le cas, selon la théorie ( $S_T(q)/c = kT/f_{\text{eff}}$ ), si le taux de charge effectif était constant avec  $c$ . Les remontées aux petits angles qui provoquent aux plus petits  $q$  une remontée d'intensité beaucoup plus grande que  $kT/f_{\text{eff}}$  empêchent toute conclusion. Ces remontées sont néanmoins, pour ce taux de charge, visibles seulement aux grandes concentrations et toujours nettement plus faibles que pour  $f=1$  dans l'eau. Le taux d'agrégation est ici beaucoup plus faible. Pourtant, les solutions ont été filtrées avec des membranes compatibles avec le DMSO, de porosité  $0.5\mu$  plus grande que celles compatibles avec l'eau ( $0.2\mu$ ). Les effets de filtration sont détaillés dans le chapitre II.

**I-2-Mesures à contraste moyen nul:**

A l'opposé de ce que nous avons observé dans l'eau pour ce taux de charge partiel, les signaux obtenus ici (Fig. V-2) ressemblent à ceux obtenus pour l'échantillon totalement chargé  $f=1$  en milieu aqueux. Les courbes se superposent toutes dans le domaine que nous appelons asymptotique ( $S_1(q)/c \sim q^{-1}$ ). Elles se superposent là où l'on s'attend à mesurer le degré de polymérisation. Tout confirme que nous mesurons donc  $S_1(q)$ . La superposition à la limite  $q \rightarrow 0$  est meilleure que pour  $f=1$  dans l'eau, ce que l'on peut rapprocher des plus faibles remontées aux petits  $q$  observées sur  $S_T(q)$  (agrégation moins prononcée).

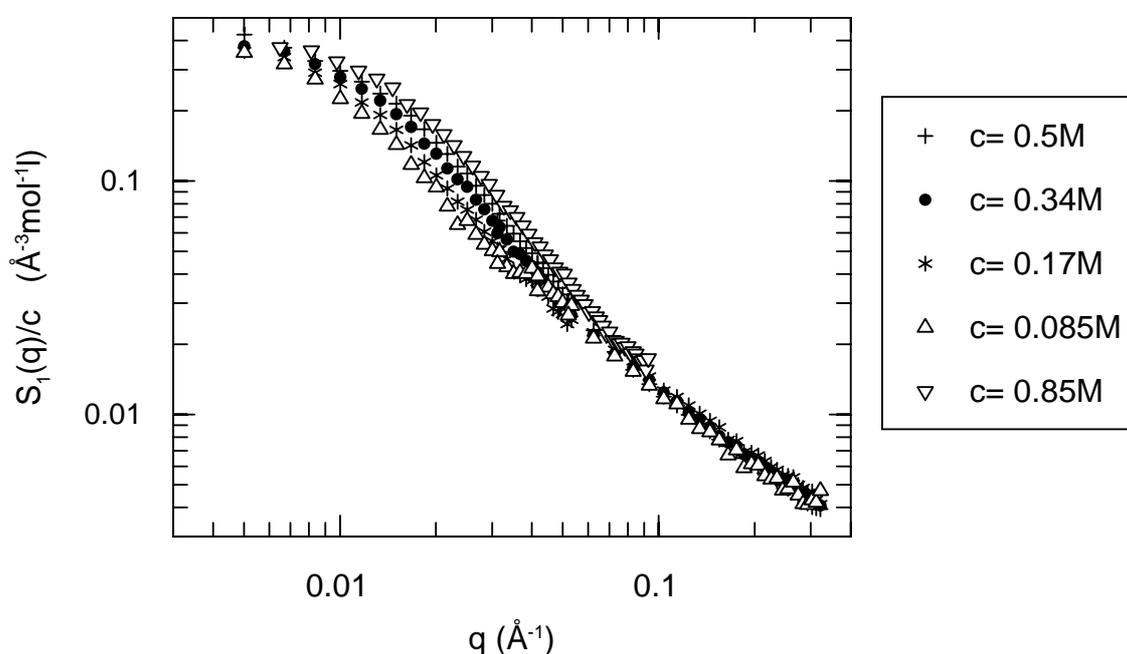


Fig. V-2:  $S_1(q)/c$  en représentation logarithmique. L'échantillon de plus forte concentration a été mesuré sur le spectromètre PAXY, sur une plus petite fenêtre de vecteur  $q$ . Tous les autres spectres ont été obtenus sur le spectromètre PACE.

On voit immédiatement sur les Figures V-3 que le modèle de chaîne à longueur de persistance semble adéquat pour représenter le signal. Nous allons donc effectuer les ajustements comme au Chapitre III.

Dans un premier temps, nous laissons flotter les 3 paramètres ajustables, c'est-à-dire:  $S_1(0)/c$ ,  $L$  et  $l_p$ , et nous nous intéressons d'abord aux deux premiers.

- La longueur totale  $L$  donnée par le fit vaut  $1150 \pm 100 \text{ \AA}$ .

- La valeur à l'origine,  $S_1(0)/c$ , vaut 0.43 pour trois échantillons, et 0.42 puis 0.425 pour les deux autres. Puisque la superposition de  $S_1(q \rightarrow 0)/c$  était meilleure, ces valeurs sont encore plus voisines les unes des autres qu'en milieu aqueux. La valeur moyenne 0.43 adoptée est d'ailleurs égale à celle que nous avons extrapolée à  $q \rightarrow 0$  en représentation  $1/(S_1/c)$  en fonction de  $q^2$ , à l'occasion de la détermination du rayon de giration.

Dans un deuxième temps on recommence l'ajustement au modèle de la chaîne vermiforme en imposant  $L$  et  $S_1(0)/c$ . Celui-ci est très satisfaisant dans le domaine de validité  $q < 2/l_p$ , comme le montre la figure V-3, pour deux concentrations extrêmes.

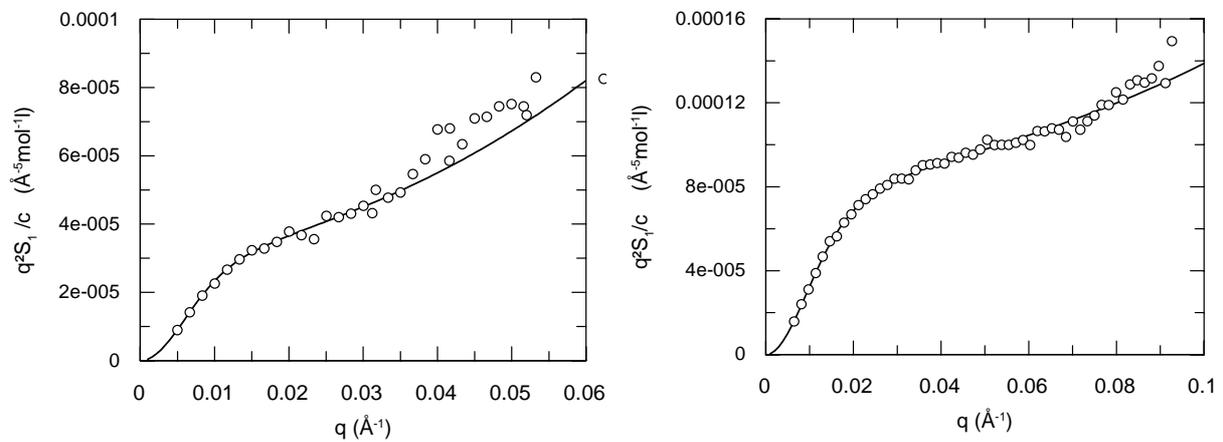


Fig. V-3: Ajustement des courbes avec le modèle de Sharp et Bloomfield<sup>5</sup> pour les deux échantillons de concentrations extrêmes. A gauche, l'ajustement est valable jusqu'à  $q=0.03\text{\AA}^{-1}$  ( $c=0.085M$ ), à droite jusqu'à  $q=0.075\text{\AA}^{-1}$  ( $c=0.85M$ ).

Comme pour  $f=1$  en milieu aqueux, nos courbes se superposent dans la représentation universelle  $q^2 L l_p P(q)$  en fonction de  $q l_p$  (Fig. V-4). Ceci confirme la cohérence des données.

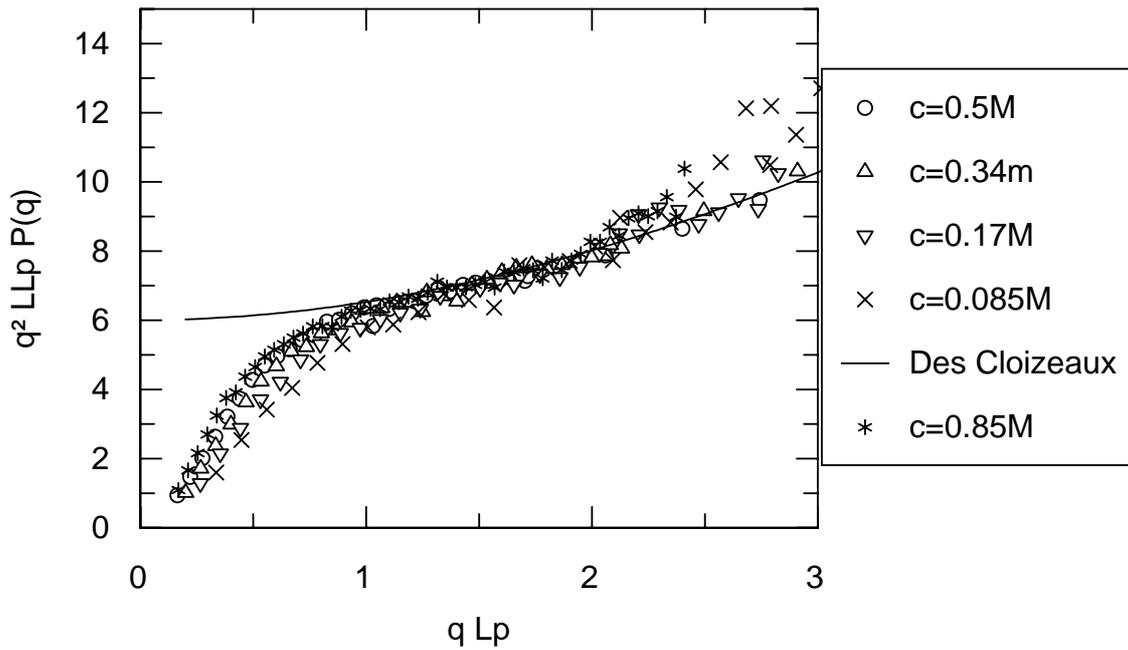


Fig. V-4: Représentation universelle de Des Cloizeaux<sup>6</sup>, sans dimension.

- Longueur de persistance et rayon de giration:

La longueur de persistance varie en  $c^{-0.40 \pm 0.04}$ , comme le montre la figure V-5. Le rayon de giration varie en  $c^{-0.23 \pm 0.04}$ . Il est proportionnel à  $l_p^{1/2}$ , aux incertitudes près, comme c'est le cas pour une chaîne vermiforme. Les valeurs de ces deux grandeurs sont données dans le tableau V-1.

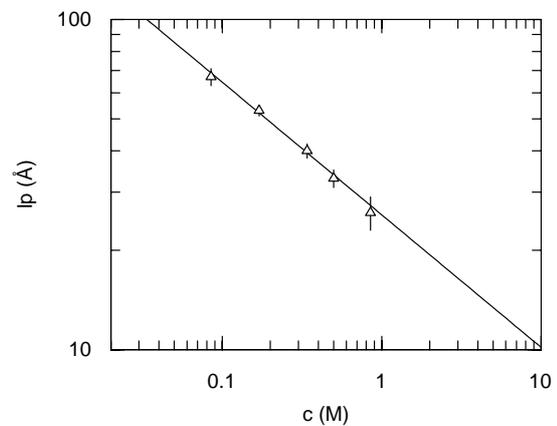


Fig. V-5: Représentation logarithmique de la variation de la longueur de persistance en fonction de la concentration en monomères.

C (M)	0.085	0.17	0.34	0.5	0.85
Rg (Å)	180±7	165±6	146±5	119±5	108±5
lp (Å)	67±4	53±3	40±2	33±2	26±3

Tableau V-1: rayon de giration et longueur de persistance de l'échantillon  $f=0.64$  en fonction de la concentration en polyions  $c$ .

- *Nombre et taille des monomères:*

La valeur extrapolée à l'origine ( $q \rightarrow 0$ ) nous donne le nombre de monomères  $N_w$ . On trouve  $N_w=720$ , comme pour les solutions dans l'eau de ce même polymère (voir le chapitre IV).

De cette valeur  $N_w$ , ainsi que de la valeur de la longueur étirée  $L$ , nous pouvons déterminer la longueur par monomère ( $a$ ).

$$a=1150/720=1.60\text{\AA}.$$

### **I-3- Longueur totale étirée apparente - Relation entre plusieurs observations:**

La longueur de l'unité statistique que nous venons d'obtenir,  $1.6\approx$ , est donc plus faible que la valeur obtenue au chapitre III ( $2\approx$ ).

Nous sommes donc tentés d'imaginer que la chaîne adopte ici une conformation plus ramassée, le DMSO pouvant même structurer localement la chaîne (ce qui peut créer dans certains cas une structure hélicoïdale). Le même type d'interprétation a été proposée par Van der Maarel et Al.<sup>7</sup> pour le polystyrène sulfonique (avec des contre-ions de tétraméthyl ammonium) en milieux aqueux, pour lequel la valeur de  $a$ :  $1.6\approx$  était obtenue.

D'autres observations sont en accord avec une longueur étirée de la chaîne plus petite dans le DMSO qu'en milieu aqueux. La même interprétation peut être proposée à partir d'autres caractéristiques intrachaîne d'une part (densité linéique, taille du rayon de giration), et interchaînes d'autre part (distance interchaînes).

- *Augmentation de la densité linéique:*

Si la longueur étirée apparente diminue, l'augmentation de la densité linéique de la chaîne doit être directement visible dans le domaine asymptotique puisque  $S_1(q) \sim \pi/qL$ . On

voit en Fig. V-6 qu'aux grands angles ( $ql_p > 1$ ), le rapport des intensités  $S_1(q)_{\text{DMSO}}/S_1(q)_{\text{eau}}$  vaut 1.26. Cela correspond à la valeur du rapport  $a_{\text{eau}}/a_{\text{DMSO}} = 2/1.6 = 1.25$ .

La longueur étirée apparente ( $L \approx 1150$ ) estimée par ajustement au modèle de Sharp et Bloomfield aux petits  $q$  est donc en accord avec la mesure de la densité linéique faite aux grands  $q$ .

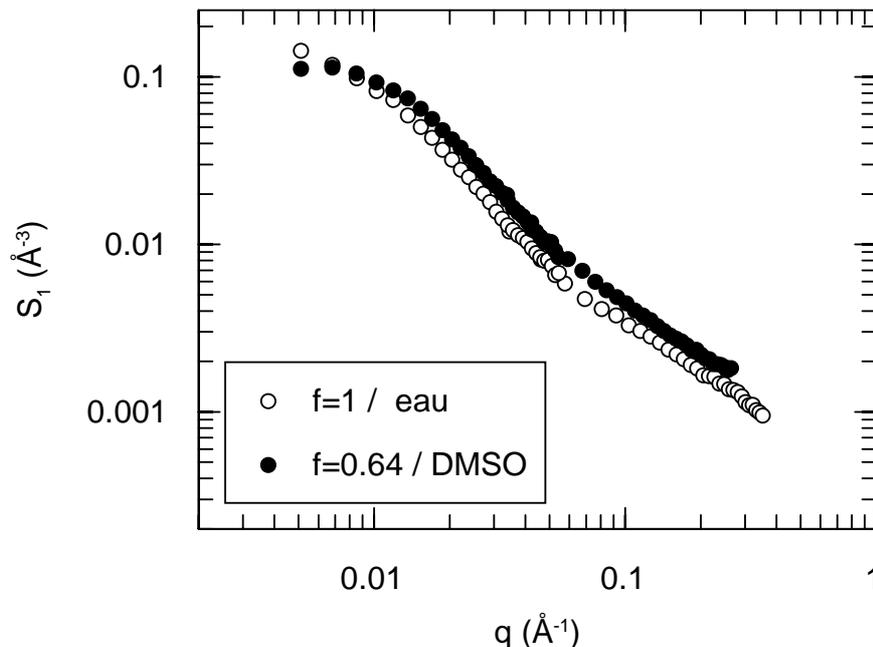


Fig. V-6: Comparaison des facteurs de forme de l'échantillon  $f=1$  en milieu aqueux et  $f=0.64$  en milieu organique (représentation logarithmique). La concentration est  $c=0.34M$ .

- Diminution du rayon de giration:

La diminution de  $L$  doit également s'accompagner d'une diminution du rayon de giration. Pour une chaîne vermiciforme, gaussienne au dessus de la taille  $l_p$ , on a<sup>8</sup>:

$$\langle Rg^2 \rangle = l_p^2 \left[ \frac{x}{3} - 1 + \frac{2}{x} - \frac{2}{x^2} (1 - \exp(-x)) \right] \quad \text{avec } x = L/l_p.$$

Donc pour  $L \gg l_p$ , on a  $Rg \leq \sim L.l_p/3$

Dans notre cas cette équivalence n'est vraie qu'à 10% près.

Le rapport  $Rg \leq L.l_p$  doit donc être le même (0.33 pour une distribution monodisperse) pour  $f=0.64$  dans le DMSO et  $f=1$  dans l'eau. A  $c=0.34M$ , sa variation de  $0.39 \pm 22\%$  à  $0.43 \pm 18\%$  est de plus 16%, soit moins que les barres d'erreurs (tableau V-2). A  $c=0.17M$ , sa variation de 0.43 à 0.45 est négligeable (+ 7%): la mesure de  $Rg$  est sans doute moins

perturbée en milieu aqueux à cette concentration plus faible, puisque les agrégats sont présents en moindre quantité.

On vérifie alors que la variation du rapport  $Rg \leq l_p$  (- 23%), est bien de l'ordre de la variation de L.

		$Rg$ (Å)	$l_p$ (Å)	$L$ (Å)	$Rg^2/Ll_p$	$Rg^2/l_p$
c=0.34M	eau	167±5	46±2	1550±300	0.39	673
	DMSO	146±5	40±2	1150±100	0.46	532
c=0.17M	eau	199±5	60±5	1550±300	0.43	646
	DMSO	165±5	53±3	1150±100	0.45	513

Tableau V-2: Comparaison des différentes longueurs des échantillons  $f=1$  dans l'eau et  $f=0.64$  dans le DMSO pour les mêmes concentrations. Les valeurs de  $Rg$  en milieu aqueux indiquées sont obtenues lorsque  $Nw=760$  est imposé.

- Déplacement du maximum dans le signal total:

Il est également possible d'observer les effets d'une variation de  $a$  (ou  $L$ ) sur le signal total  $S_T(q)$ , du moins selon les modèles d'empilement régulier de chaînes localement rigides. Tous ces modèles (voir Chap. III) impliquent  $q^* \sim L^{-1/2}$ .

Ceci se retrouve expérimentalement: l'abscisse  $q^*$  du pic du signal total pour  $f=0.64$  dans le DMSO est plus faible que celui de  $f=1$  dans l'eau, aux concentrations communes en chaînes,  $c=0.34M$  ou  $c=0.17M$ .

On voit que:

$q^*_{\text{eau}}/q^*_{\text{DMSO}} = 1.28$  ou  $1.25$  (selon la concentration, tableau V-3),

ce qui est peu différent de :

$$(a_{\text{eau}}/a_{\text{DMSO}})^{1/2} = (2/1.8)^{1/2} = 1.12.$$

	$q^*$ (Å <sup>-1</sup> ) $f=0.64$ / DMSO	$q^*$ (Å <sup>-1</sup> ) $f=1$ / eau
c=0.34M	0.083±0.005	0.106±0.005
c=0.17M	0.062±0.005	0.078±0.005

Tableau V-3: Comparaison des valeurs de  $q^*$  pour l'échantillon  $f=0.64$  dans le DMSO et pour l'échantillon  $f=1$  en milieu aqueux.

## II- TAUX DE CHARGE EXTREMES (F=1 ET F=0.36)

### - COMPARAISON AVEC F=0.64

Nous avons mesuré, pour le plus petit et le plus grand des taux de charge, le signal total à  $c=0.34M$ , et le facteur de forme des chaînes à  $c=0.17M$  et  $c=0.34M$ .

#### II-1- Signal total:

##### II-1-a- Marquage usuel du solvant.

La figure V-7 donne le signal total  $S_T(q)$  (chaînes hydrogénées en solvant deutérié) des trois échantillons de taux de charge différents, à la même concentration.

On note la très forte remontée aux petits angles de l'échantillon  $f=0.36$ , très probablement due à l'absence de filtration (voir Chap. II).

Pour les deux échantillons de taux de charge extrêmes, l'abscisse du pic du signal total est plus faible. On ne trouve donc pas de variation monotone de  $q^*$  avec  $f$ , comme proposé par certains modèles ( $q^* \sim f^{1/3}$ , selon Pfeuty par exemple<sup>9</sup>). L'intensité du maximum est également plus importante que celle de  $f=0.64$  (d'un facteur 1.2 environ). Ces deux variations sont conjointement observées pour les effets d'hydrophobicité (Chap. IV). On est donc tenté de les attribuer à une solubilisation incomplète des échantillons pour  $f=1$  et  $f=0.36$ .

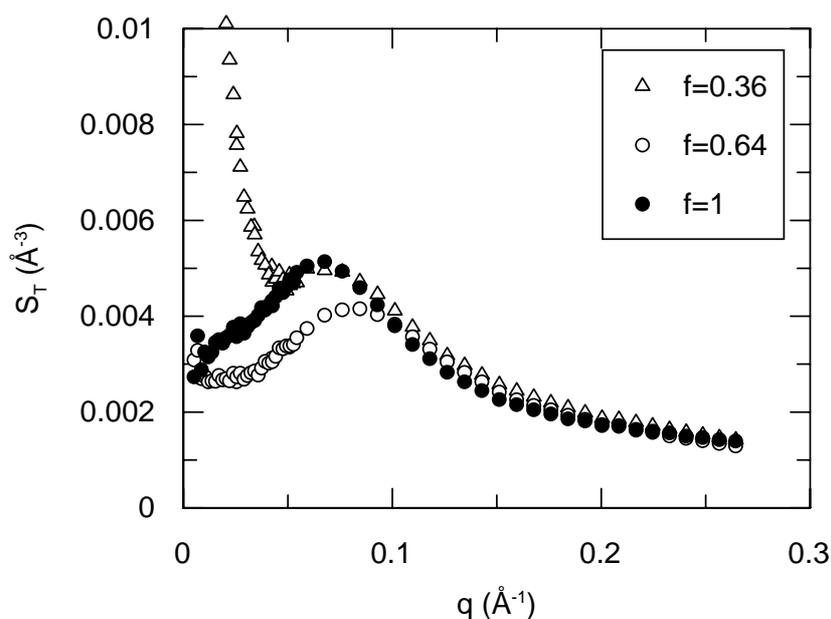


Fig. V-7: Signal total (polyions hydrogénés en solvant deutérié) des échantillons de taux de charges variables à la concentration  $c=0.34M$ .

### II-1-b- Marquage isotopique inverse : polymère deutérié en solvant hydrogéné.

Nous retrouvons ici des problèmes particuliers pour les échantillons  $f=0.36$  et  $f=1$ , et donc éventuellement liés à une mauvaise solubilisation.

La figure V-8 montre les spectres des chaînes deutériées en solvant hydrogéné. A la concentration  $c=0.17M$ , tous les spectres des échantillons de taux de charges variables sont superposables, tandis qu'à  $c=0.34M$ , le spectre de l'échantillon  $f=1$  est à nouveau décalé vers les petits angles.

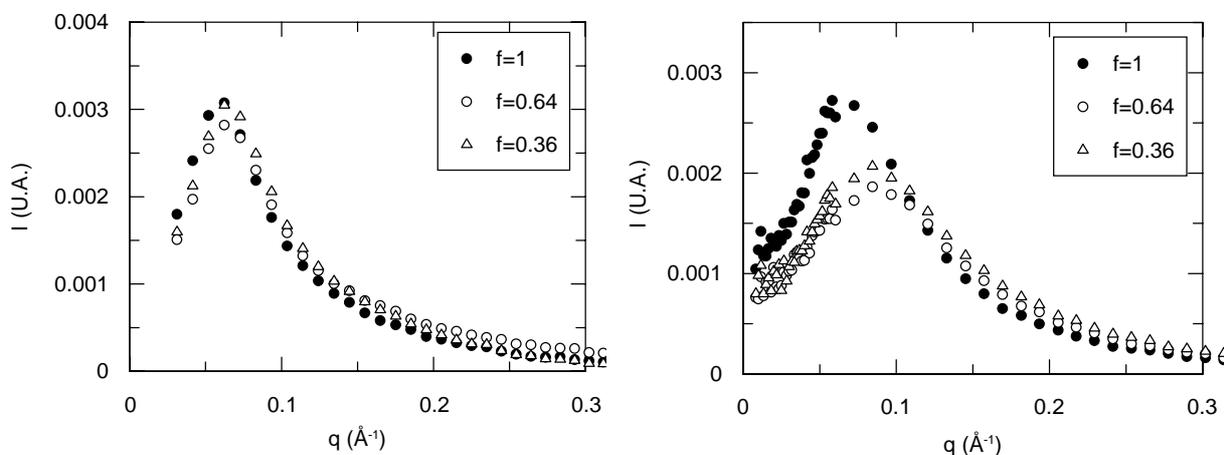


Fig. V-8: Polyions deutériés dans le DMSO hydrogéné. A gauche,  $c=0.17M$ , à droite,  $c=0.34M$ .

Il est fréquent que la qualité du solvant, à une température donnée, soit modifiée par sa deutériation. Ainsi la température au point  $\theta$  peut varier, en général en augmentant : elle passe, pour l'acide polyacrylique par exemple, de  $10^{\circ}C$  dans  $H_2O$  à  $20^{\circ}C$  dans  $D_2O$ . Les solutions aux taux de charge extrêmes seraient ainsi plus sensibles à la nature isotopique du DMSO, parce que plus proche d'un point  $\theta$ . Les problèmes semblent pourtant différents pour  $f=0.34$  (taux important de monomères non chargés) et  $f=1$  (taux important de monomères chargés). De plus on comprend mal pourquoi l'échantillon  $f=0.64$  reste toujours en bon solvant (l'abscisse du pic, pour  $c=0.34M$ , est la même en solvant deutérié ou en solvant hydrogéné: tableau V-4). Ici aussi nous ne pouvons que conclure à des effets complexes de structure du solvant.

		Polymère deutérié dans le DMSO hydrogéné ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Polymère hydrogéné dans le DMSO deutérié ( $\text{\AA}^{-1}$ )
c=0.17M	f=0.36	0.062±0.005	(pas de mesure)
	f=0.64	0.062±0.005	0.062±0.005
	f=1	0.062±0.005	(pas de mesure)
c=0.34M	f=0.36	0.085±0.005	0.073±0.005
	f=0.64	0.085±0.005	0.083±0.005
	f=1	0.075±0.005	0.065±0.005

Tableau V-4: Valeurs de l'abscisse  $q^*$  du maximum du signal total, en solvant deutérié ou non.

## II-2- Signal intrachaîne:

La figure V-9 montre le facteur de forme en fonction du taux de charge  $f$  à la concentration  $c=0.34M$ . Les mêmes courbes sont obtenues à  $c=0.17M$ .

Les spectres se superposent dans un très large domaine de vecteur de diffusion ( $q > 0.015 \sim -1$ ). Les problèmes de solubilité et d'agrégats déduits du signal total, pour  $f=0.36$ , ne semblent pas se répercuter sur  $S_1$ .

La conformation des chaînes de PSSNa, dans le DMSO, semble donc indépendante du taux de charge.

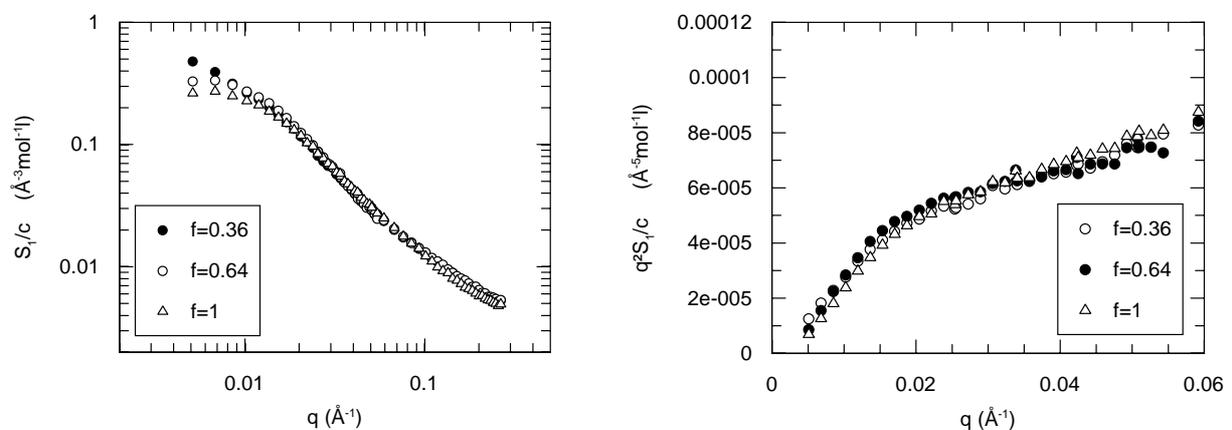


Fig. V-9: Facteurs de forme des échantillons de taux de charge différents à la concentration  $c=0.34M$ . A gauche: représentation logarithmique, à droite: représentation de Kratky.

*Degré de polymérisation:*

Les nombres moyens de monomères,  $N_w$ , mesurés en extrapolant à  $q \rightarrow 0$  les facteurs de forme, semblent différer suivant le solvant.

Les valeurs obtenues dans le DMSO (640 pour  $f=1$  et 850 pour  $f=0.36$ ) sont plus faibles que dans l'eau (850 pour  $f=1$  et 1130 pour  $f=0.36$ ). Nous attribuons cette diminution de  $N_w$ , donc de  $S_1(0)$  apparent, à une quantité moindre d'agrégats permanents en solvant organique (voir Chap.II).

Cette diminution est cependant trop prononcée pour  $f=1$ : la valeur mesurée  $N_w=640$  est plus faible que celle obtenue par GPC. Une explication simple serait que la concentration est un peu plus faible que la valeur  $c=0.34M$ , bien que la superposition des signaux aux trois taux de charge nous paraît garantir une bonne concentration. Nous ne savons pas conclure sur ce point.

**IV- DISCUSSION CONCERNANT LA LONGUEUR DE PERSISTANCE.**

Le PSSNa, à  $f=1$  dans l'eau et à taux de charge variable dans le DMSO, se comporte comme ce que nous attendons d'un polyélectrolyte classique, puisqu'il adopte une conformation vermiforme. Nous allons donc comparer ces deux situations entre elles, à partir des valeurs et de la variation de  $l_p$ , et en s'aidant si possible des théories.

Dans le DMSO, la longueur de persistance  $l_p$  varie en fonction de la force ionique, en  $-0.40 \pm 0.04$  (quel que soit  $f_{\text{eff}}$  considéré). Cette loi de variation est proche de la valeur  $-1/3$ , obtenue au chapitre III pour  $f=1$  dans l'eau. Ceci n'est pas choquant puisque nous avons suggéré, pour l'eau, que  $l_p$  était proportionnelle à la distance entre ions lorsque leur concentration est élevée, ce qui est aussi le cas ici.

Plus préoccupante est la comparaison des valeurs mêmes de  $l_p$ . Pour l'eau, nous les avons tracées en fonction de la force ionique  $f_{\text{eff}}c + 2c_s$ , et la meilleure superposition correspond à  $f_{\text{eff}}=f=1$  (pas de condensation). Ici, même en l'absence de condensation, la chimie impose  $f$  inférieur à 1 pour deux des échantillons. On voit alors sur la Figure V-10 pour  $f=0.64$ , qu'en prenant  $I \sim 0.64c$  (pas de condensation) le tracé de  $l_p(I)$  ne se superpose pas à celui que nous avons pour  $f=1$  dans l'eau:  $l_p$  est plus faible d'un facteur environ 1.5.

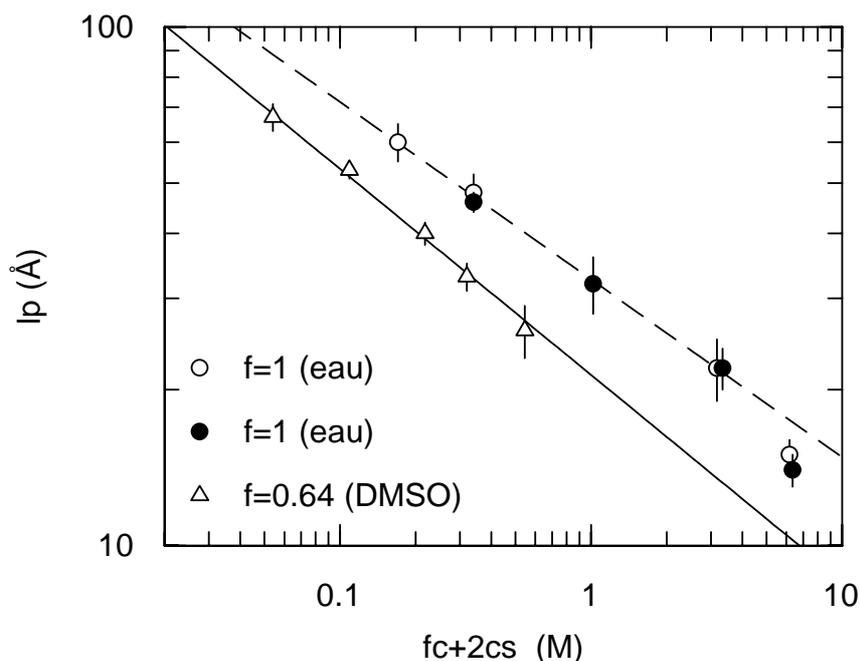


Fig. V-10: Comparaison des longueurs de persistance en fonction de  $fc+2c_s$  (tous les contre-ions sont dissociés) dans l'eau et dans le DMSO. Représentation logarithmique.

Essayons de raisonner d'abord en ignorant les résultats pour les autres taux de charge. Les résultats tels que présentés en Figure V-10 (en ignorant toute condensation) contredisent l'hypothèse que  $l_p$  n'est qu'une distance entre ions, qui devrait être identique à même concentration. On devrait donc superposer les deux courbes. Pour ce faire, il faudrait faire intervenir un facteur  $K$  supplémentaire, lié au solvant ou à la structure locale du polymère dans le solvant, tel que  $l_p = K \cdot I^{-0.4}$

Rappelons à ce niveau un certain nombre des caractéristiques différentes dans le DMSO:

- la taille de l'unité statistique des monomères  $y$  est plus faible.
- le moment dipolaire individuel des molécules est plus grand ( $\mu_{\text{permanent}} = 3.96 \text{ D}$ ) que dans l'eau ( $\mu_{\text{permanent}} = 1.85 \text{ D}$ ). On peut imaginer un écrantage dipolaire local plus fort.
- par contre la permittivité diélectrique  $\epsilon$  est plus faible (le solvant est moins organisé que l'eau, très structurée par le réseau de liaisons hydrogènes). La longueur d'écran de Debye  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$ , qui varie comme  $\epsilon^{1/2}$ , est donc plus courte à même force ionique. On observe en fait qu'après division par la longueur d'écran dans leur solvant respectif, les courbes se superposent. Mais cette démarche revient à dénier tout rôle à la distance entre ions.

Notons finalement qu'une plus faible permittivité mène aussi à une plus grande longueur de Bjerrum, égale ici à 12 Angströms.

Un autre point de vue est de considérer les effets de condensation. Pour obtenir une superposition à partir de la Figure V-10, il faut décaler la courbe pour l'eau à gauche, vers celle pour le DMSO avec  $f=0.64$  (cette dernière ne peut être translatée vers la droite, puisqu'on a déjà considéré la force ionique maximale). Ceci revient à admettre qu'en milieu aqueux on a  $f_{\text{eff}} < 1$ . Mais dans ce cas la pente de  $l_p$  en fonction de  $f_{\text{eff}}c+2c_s$ . (en représentation logarithmique) diminue vers une valeur de  $-0.2$  qui s'écarte de la valeur  $-0.4$  obtenue pour le DMSO. Il n'y a alors plus de superposition possible.

Il semble raisonnable, à ce stade de la discussion, de prendre en compte les résultats pour les autres taux de charge. Malgré les difficultés de dissolution, il semble difficile à admettre que la similitude des signaux intrachânes à deux concentrations différentes, ne corresponde qu'à une compensation d'artefacts. Il est plus naturel d'admettre qu'il existe des effets de condensation dans le DMSO. Notons ici aussi une difficulté : puisque la longueur de Bjerrum est plus grande, le seuil de Manning est plus bas :  $f_{\text{Manning}} = a/l_B = 1.6/12.0 = 0.13$  ( $l_B \sim \epsilon^{1/2}$ ). La condensation doit être plus forte qu'en milieu aqueux. Mais on peut aussi se trouver dans la situation où  $l_B$  est plus grande que  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$ ! Dans tous les cas, la notion de condensation des polyélectrolytes, liée à celle d'un potentiel en géométrie cylindrique, mériterait d'être approfondie. Enfin, si on imagine que la condensation existe dans le DMSO, et pas dans l'eau, alors les longueurs de persistance devraient y être plus grandes, puisque la force ionique serait plus faible. Or nous avons le résultat inverse.

Evoquons une dernière possibilité, celle de l'adsorption préférentielle des contre-ions au voisinage du squelette. Elle pourrait résulter en une condensation apparente, et également modifier la distribution des distances entre charges.

En résumé de ce paragraphe, deux résultats apparaissent qui sont contradictoires avec les observations du chapitre III:

- les longueurs de persistance sont plus faibles (de 30%) que celles pour l'eau à force ionique identique. Elles ne dépendent donc pas directement de la distance entre ions supposés répartis de façon homogène dans la solution.
- la similitude des facteurs de forme à taux de charge différents suggère des effets de condensation, ou au moins d'adsorption.

#### IV- FACTEUR DE STRUCTURE

Nous appelons ici facteur de structure, par abus de langage, le rapport  $S(q)=S_T(q)/S_I(q)$ . Nous donnons sa représentation en fonction de  $q$ , pour différentes concentrations  $c$  (pour  $f=0.64$ ) et différents taux de charge  $f$  (pour  $c=0.34M$ ).

Nous avons choisi de mettre ce paragraphe à la fin de ce chapitre, parce que les résultats obtenus n'interviennent pas dans la discussion précédente. Les observations restent qualitatives et sont similaires à celles du chapitre III.

##### IV-1 Effet de la concentration pour $f=0.64$ :

La figure V-11 donne le facteur de structure  $S(q)=S_T(q)/S_I(q)$  pour  $f=0.64$  en fonction de la concentration. Lorsque  $c$  diminue, le maximum du signal est plus piqué. De plus, son abscisse diminue, ce qui signifie que la distance de corrélation interchaînes augmente, comme en milieu aqueux.

Les valeurs de  $q_s$  sont répertoriées dans le tableau V-5. Elles sont toujours plus élevées que celles de  $q^*$ . En revanche, ces deux vecteurs de diffusion varient de la même manière avec la concentration (Fig. V-12).

$c$ (M)	0.085	0.17	0.34	0.5
$q^*$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$0.043\pm 0.002$	$0.0062\pm 0.005$	$0.083\pm 0.005$	$0.093\pm 0.005$
$q_s$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$0.060\pm 0.007$	$0.075\pm 0.005$	$0.10\pm 0.01$	$0.13\pm 0.02$

Tableau V-5: Valeurs de  $q^*$  et  $q_s$  en fonction de la concentration.

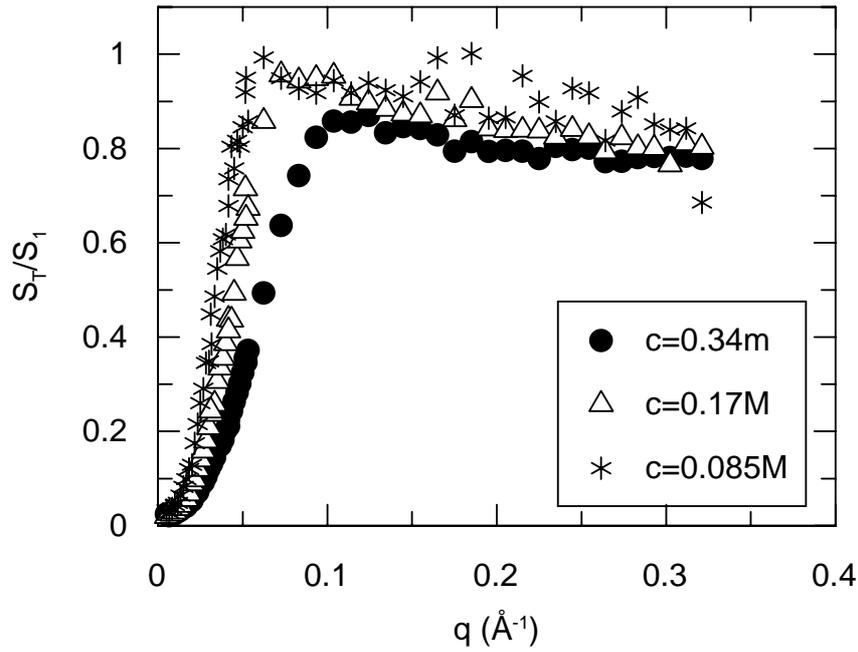


Fig. V-11: Facteur de structure  $S(q)$  pour différentes concentrations.

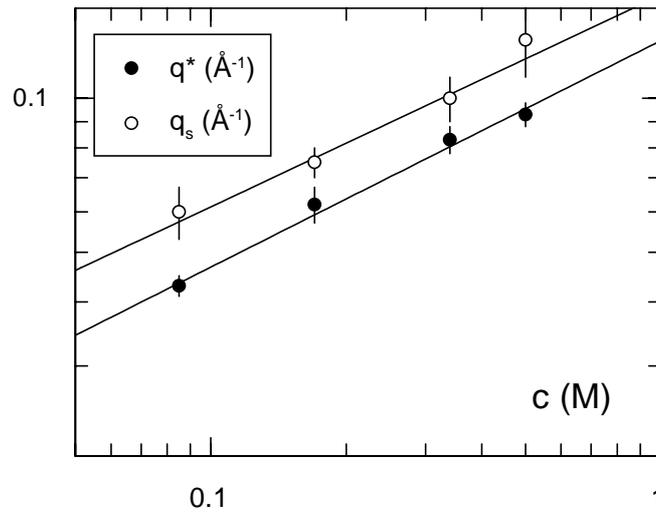


Fig. V-12: Variation des l'abscisse des pics du signal total ( $q^*$ ) et du facteur de structure ( $q_s$ ).  $q_s \sim c^{0.41 \pm 0.05}$  et  $q^* \sim c^{0.44 \pm 0.04}$ . Représentation logarithmique.

#### IV-2 Effet du taux de charge:

Les courbes  $S(q)$  pour les différents taux de charge sont données dans la figure V-13. Elles sont très semblables. Notons la remontée aux petits angles pour l'échantillon  $f=0.36$  qui n'a pas pu être filtré.

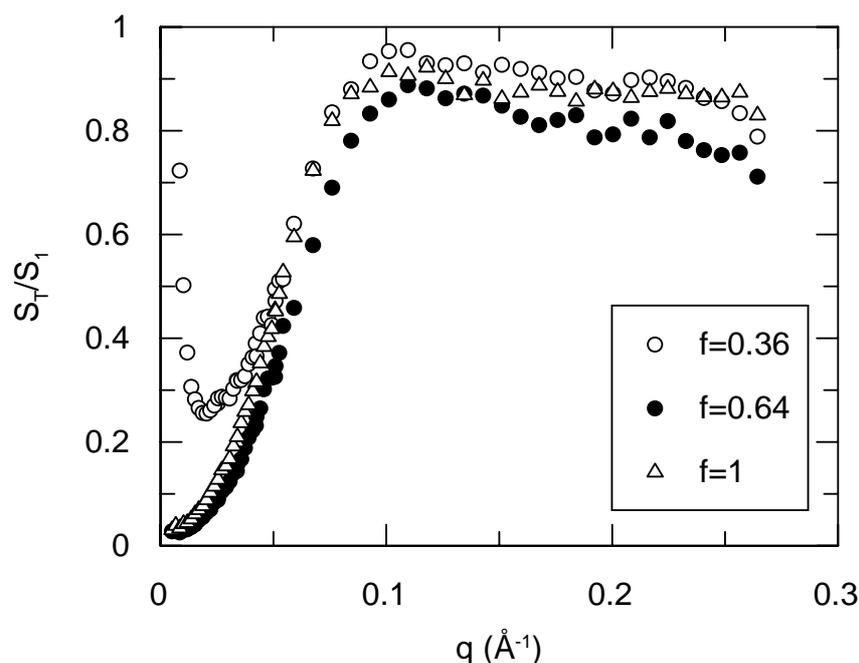


Fig. V-13: Effet du taux de charge sur le facteur de structure  $S(q)$ .  $c=0.34M$ .

#### Discussion:

Le comportement du rapport  $S_T/S_1$  ne fait que traduire à nouveau les variations de  $S_T$  et  $S_1$ : ces polyions partiellement chargés ont le même comportement qu'un polyion totalement chargé dans l'eau, assimilé à celui d'un polyélectrolyte "simple".

Plus en détail, il semble intéressant de noter que le pic de  $S(q)$  est moins prononcé dans le DMSO que pour  $f=1$  en milieux aqueux, sans sel ajouté. Cela ne provient pas d'une diminution du maximum d'intensité du pic. En effet, pour  $f=1$  à  $c=0.34M$ , sa hauteur reste la même ( $S(q_S)=0.9$ ), que le solvant soit l'eau ou le DMSO. La différence provient des grands angles, sous la forme d'une décroissance moins rapide du signal:  $S(q)$  est plus proche de l'unité dans le cas du DMSO. Ceci pourrait être dû au fait que les fractions volumiques de solvant deutérié dans le mélange ZAC ( $x=0.81$ ) et dans le solvant ayant donné le signal total ( $x=1$ ) sont plus proches qu'elles ne l'étaient dans l'eau ( $x=0.71$  et  $x=1$ ). Comme en milieu aqueux, une mesure de  $S_T$  dans le solvant ZAC serait instructive.

Notons que  $S(q)$  reste inférieur à 1, ce qui laisse posée la question de la pertinence de cette quantité empirique pour décrire le signal interchaîne. Nous avons cependant choisi de ne pas présenter les variations de  $S_2(q)$ : si cette quantité a sans doute un plus grand sens physique, elle est difficile à visualiser et nos observations attentives mènent aux mêmes conclusions.

**RESUME:**

Le PSSNa semble adopter une conformation vermiforme dans le DMSO, quel que soit le taux de charge considéré. Il doit adopter une structure locale hélicoïdale, puisque sa longueur étirée apparente ( $L=1150\text{\AA}$ ) est plus petite qu'en milieu aqueux ( $L=1550\text{\AA}$ ). Les conséquences de la diminution de  $L$  se retrouvent dans le déplacement de  $q^*$ , dans la diminution du rayon de giration, et dans l'augmentation de la densité linéique de la chaîne.

Une étude en fonction de la concentration en chaînes a été menée sur l'échantillon  $f=0.64$ , le seul qui soit parfaitement soluble dans le DMSO. La longueur de persistance  $l_p$  varie comme  $(fc)^{-0.40\pm 0.04}$ . C'est une valeur proche de celle que l'on obtient pour  $f=1$  en milieu aqueux. Ce résultat était attendu, puisque  $l_p$  varie a priori comme la distance entre ions  $d_i \sim (c+2c_s)^{-1/3}$  à ces régimes de concentration.

La discussion des résultats a montré que la condensation semblait avoir lieu dans le DMSO, puisque les facteurs de forme sont les mêmes quel que soit le taux de charge. Pourtant, cela n'est pas en accord avec le chapitre III, où nous avons montré que tous les contre-ions participaient à l'écrantage. De plus, si la condensation a lieu, alors  $l_p$  varie différemment en fonction de la force ionique  $I$  (dans l'eau  $l_p \sim I^{-0.2}$ , dans le DMSO  $l_p \sim I^{-0.4}$ ), ce qui n'est pas cohérent.

Nous restons donc sur des résultats contradictoires, à moins de considérer qu'il existe des effets de solvants importants sur la conformation de la chaîne (en plus des effets de structure locaux). Ainsi, la longueur de persistance ne serait pas seulement proportionnelle à  $I$ , mais également à un paramètre lié à la nature du solvant.

**REFERENCES DU CHAPITRE V:**

<sup>1</sup> Nous nous bornerons à donner les quelques résultats obtenus en Annexe.

<sup>2</sup> S.W.Jacob, E.E.Rosenbaum, D.C.Woof, *Dimethylsulfoxyde 1: basic concepts of DMSO*, Marcel Dekker, NewYork (1971).

*Le rôle en chimie de certains solvants dipolaires aprotiques*, F.Madaule Aubry, Soc.Chim. 5ème Série (1966).

*Le Diméthylsulfoxyde*, C.Agami, Soc.Chim. 5ème Série (1965).

<sup>3</sup> W. Essafi, thèse (Paris 1996).

<sup>4</sup> M. Nierlich, C.E. Williams, F. Boué, J.P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolf, M. Rinaudo, and P.G. de Gennes, *J. Phys. (France)*, **40**, 701 (1979).

<sup>5</sup> P. Sharp, V.A. Bloomfield, *Biopolymers*, **6**, 1201(1968).

<sup>6</sup> J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **6**, 403 (1973).

<sup>7</sup> J.R.C. Van der Maarel et Al., *Macromolecules*, **26**, 7295 (1993).

<sup>8</sup> H. Benoît, P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **57**, 958 (1953).

<sup>9</sup> P. Pfeuty, *J. Phys.*, **39**, C2-149 (1978).

## **CHAPITRE VI**

### **FAIBLES TAUX DE CHARGES SUR UN POLYION HYDROPHILE**

#### **INTRODUCTION.**

Nos résultats précédents nous amènent à des conclusions opposées au sujet de l'influence de la condensation sur la conformation des chaînes: tous les contre-ions semblent participer à l'écrantage en milieu aqueux (pas d'effet de condensation), alors que cela n'est pas le cas dans le DMSO (les mêmes facteurs de forme sont obtenus pour tous les taux de charge supérieurs à la valeur seuil de Manning). Nous travaillons en fait un peu en aveugle puisque nous ne connaissons pas l'effet d'un taux de charge effectif sur la conformation.

Ce chapitre traite d'un polyion entièrement hydrophile mais partiellement chargé. Nous écartons tout problème d'hydrophobicité en utilisant un polymère connu pour sa bonne solubilité dans l'eau à l'état neutre. Nous avons en pratique choisi la gamme où  $f$  est inférieur à la valeur seuil de Manning ( $f_{\text{Manning}}=0.36$  pour ce polymère). Nous pouvons donc faire varier la charge sur une large gamme, ce qui nous donne une nouvelle dimension,  $f$ , dans l'espace des paramètres, en plus de celle de la variation de la concentration en polymère  $c$  et en sel ajouté  $c_s$ . Nous devrions accéder à des situations nouvelles: par exemple, à concentration en chaînes suffisamment basse, nous obtenons des forces ioniques sensiblement plus faibles, donc des longueurs d'écran plus grandes.

Les plus faibles valeurs de  $f$  ( $\sim 0.067$ ) placent ces matériaux dans la catégorie des polyélectrolytes faiblement chargés: c'est pour ces charges modérées que l'équilibre entre effets de mauvais solvant et répulsions électrostatiques peut être décrit par les théories de

champ moyen qui prédisent une microséparation de phase observée expérimentalement<sup>1</sup>. Ici au contraire nous restons en bon solvant. C'est donc seulement contre les effets d'entropie que doivent lutter les interactions électrostatiques. Il peut en résulter, selon la théorie, une transition vers la rigidité au delà de la taille d'un blob électrostatique  $\xi_e$  (voir chapitre I), qu'il serait intéressant de mettre en évidence.

Techniquement, les échantillons que nous avons pu préparer nous mènent à des situations différentes d'analyse du signal; elles sont en fait moins confortables. La polymérisation radicalaire du polyacrylamide parent produit des masses moléculaires très grandes (plusieurs millions). La mesure de  $R_g$ , ainsi que celle de  $N_w$ , sont donc impossibles, ce qui nous prive de certaines vérifications croisées. En pratique ces grandes chaînes semblent très sensibles aux effets d'agrégation: les solutions ont été très difficiles à réaliser, et certaines mènent, suivant la préparation, à un signal aux très petits angles très important.

Enfin, l'hydrophilie de l'unité monomérique neutre provient de liaisons hydrogènes entre l'eau et les protons liés à l'azote, qui sont donc échangeables : trois protons seulement restent deutériés. Le marquage est donc faible, et le contraste est divisé par un facteur 6 par rapport au PSSNa. Même si le problème du flux a pu se résoudre grâce au spectromètre D22 de L'ILL, le problème du rapport signal sur bruit de fond incohérent demeure. Il requiert une précision extrême sur les mesures de témoin.

Nous allons voir que ce signal est d'une forme inhabituelle. Dans une première partie nous décrirons ce signal. Puis, en deuxième partie, nous tenterons de l'ajuster au modèle de des Cloizeaux avant enfin d'essayer une autre analyse et de conclure sur les points établis.

## **I- DESCRIPTION DU FACTEUR DE FORME; REPRESENTATION DE KRATKY.**

Nous avons mesuré le signal intrachaine des solutions de Poly(acide acrylique-co-acrylamide) (P-AANa-co-AM) pour différents taux de charge (par ordre croissant:  $f=0.067$ ,  $0.092$ ,  $0.159$ ,  $0.281$ ,  $0.395$ ) à la concentration  $c=0.14M$ . Nous avons également étudié les effets de sel ajouté sur l'échantillon de faible taux de charge  $f=0.092$  ( $c=0.14M$ ), ainsi que les effets de concentration sur l'échantillon  $f=0.159$ .

### **I-1 Aspect général.**

Les Figures VI-1, VI-2 and VI-3 représentent  $q^2S_1(q)/c$  en fonction respectivement du taux de charge, de la concentration en sel, et de la concentration en chaînes. Elles présentent une communauté de comportement. Celle-ci se caractérise par une très forte variation de  $q^2S_1(q)$  lorsqu'on passe des petits aux grands angles.

### **I-2- Comportement aux petits angles : agrégation.**

Bien que partiellement écrasé par la représentation  $q^2S_1(q)$ , un premier aspect frappant du signal est l'importante remontée aux petits angles (que nous attribuons à la présence d'agrégats plus importants ou en plus grand nombre). Cela est particulièrement visible sur la Figure VI-1 qui montre l'effet du taux de charge. Plus le taux de charge est élevé, plus le signal intrachaine  $q^2S_1(q)/c$  est faible, et plus il est affecté par cette remontée.

Lorsque beaucoup de sel (0.45M) est ajouté dans l'échantillon  $f=0.092$ , cette remontée disparaît (Fig. VI-2). Elle n'est donc pas liée à des problèmes de réglage du spectromètre (D22). Elle a du reste une traduction physique simple : alors que les échantillons sans sel sont extrêmement visqueux, la disparition du signal aux petits angles s'accompagne d'une forte baisse de la viscosité. En fait, des agrégats importants sont observés, en contraste plein (signal total) à plus faible concentration<sup>2</sup>, ou dans le cas du polyacrylamide non modifié<sup>3,4</sup>. Leur raison d'être dans le cas de  $S_1(q)$  a été discutée au Chapitre II : l'importante durée de vie des agrégats laisse le mélange de chaînes H et D imparfait. Ceci explique que nous n'observions pas ces remontées sur les échantillons mesurés sur D11 au cours d'une campagne précédente (Fig. VI-3), les échantillons avaient été mis en solution 1 mois au moins avant d'avoir effectué les mesures, alors que les solutions observées sur D22 proviennent de mélanges de solution de polymères deutériés et de solutions de polymères hydrogénés effectués quelques jours avant la mesure.

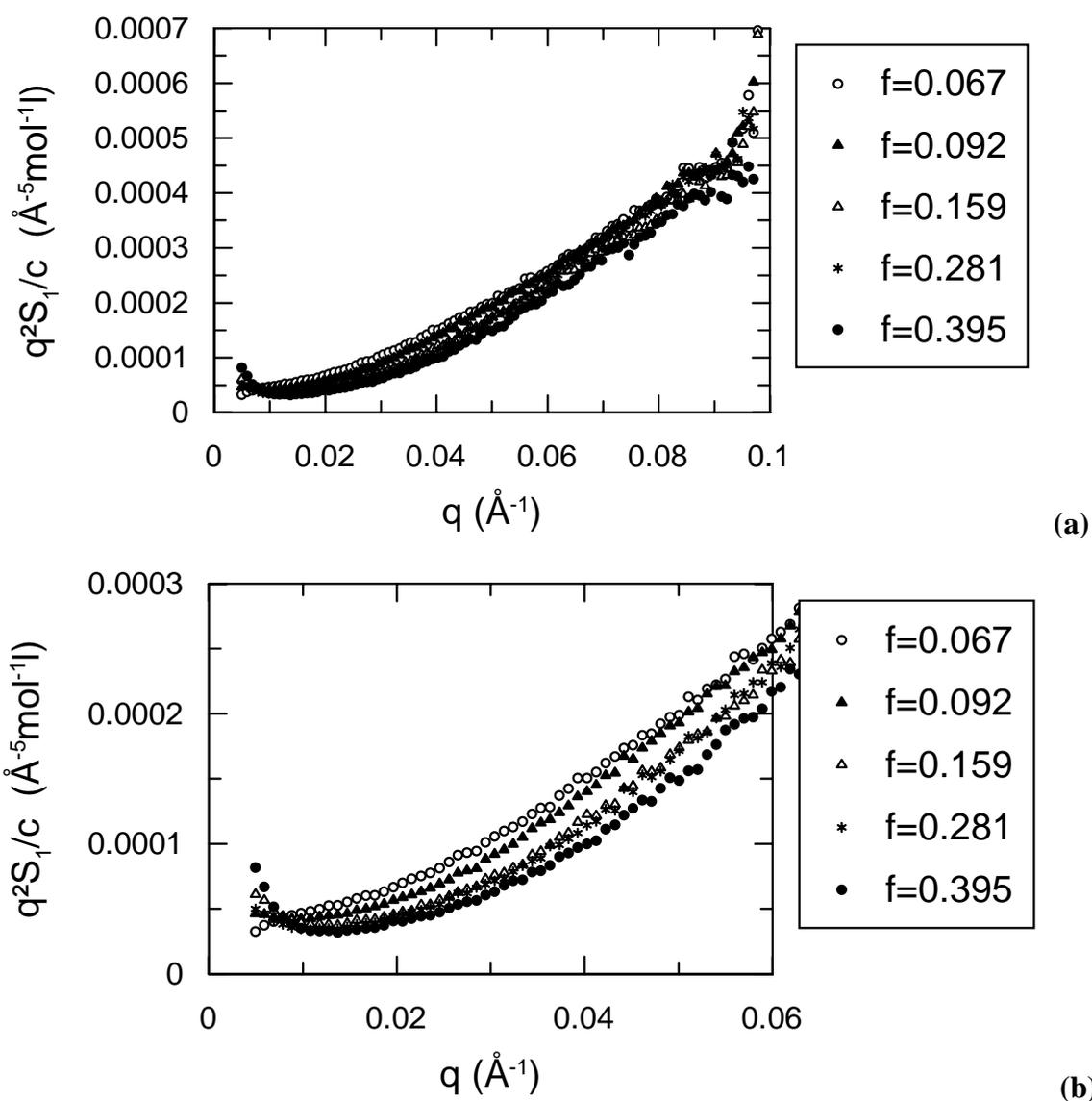


Fig. VI-1: Facteur de forme (Représentation de Kratky.) des copolymères PAANa/PAM de différents taux de charge  $f$  en solution dans l'eau, pour une concentration  $c=0.14M$ . Figure (b) : agrandi aux petits angles.

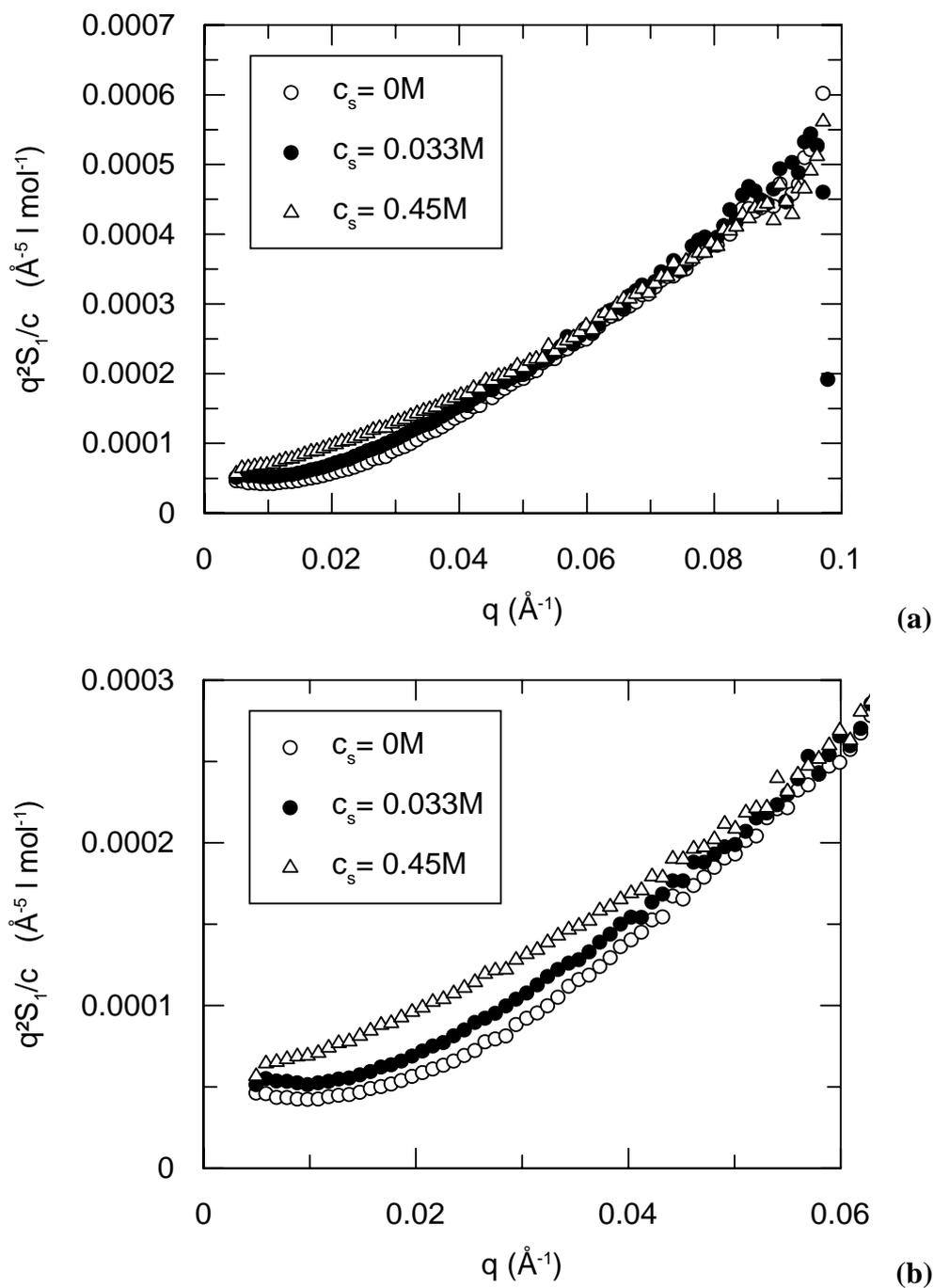


Fig. VI-2: Effet du sel ajouté(concentration  $c_s$ ) sur l'échantillon de taux de charge  $f=0.092$  ( $c=0.14\text{M}$ ); (b) courbe agrandie aux petits angles.

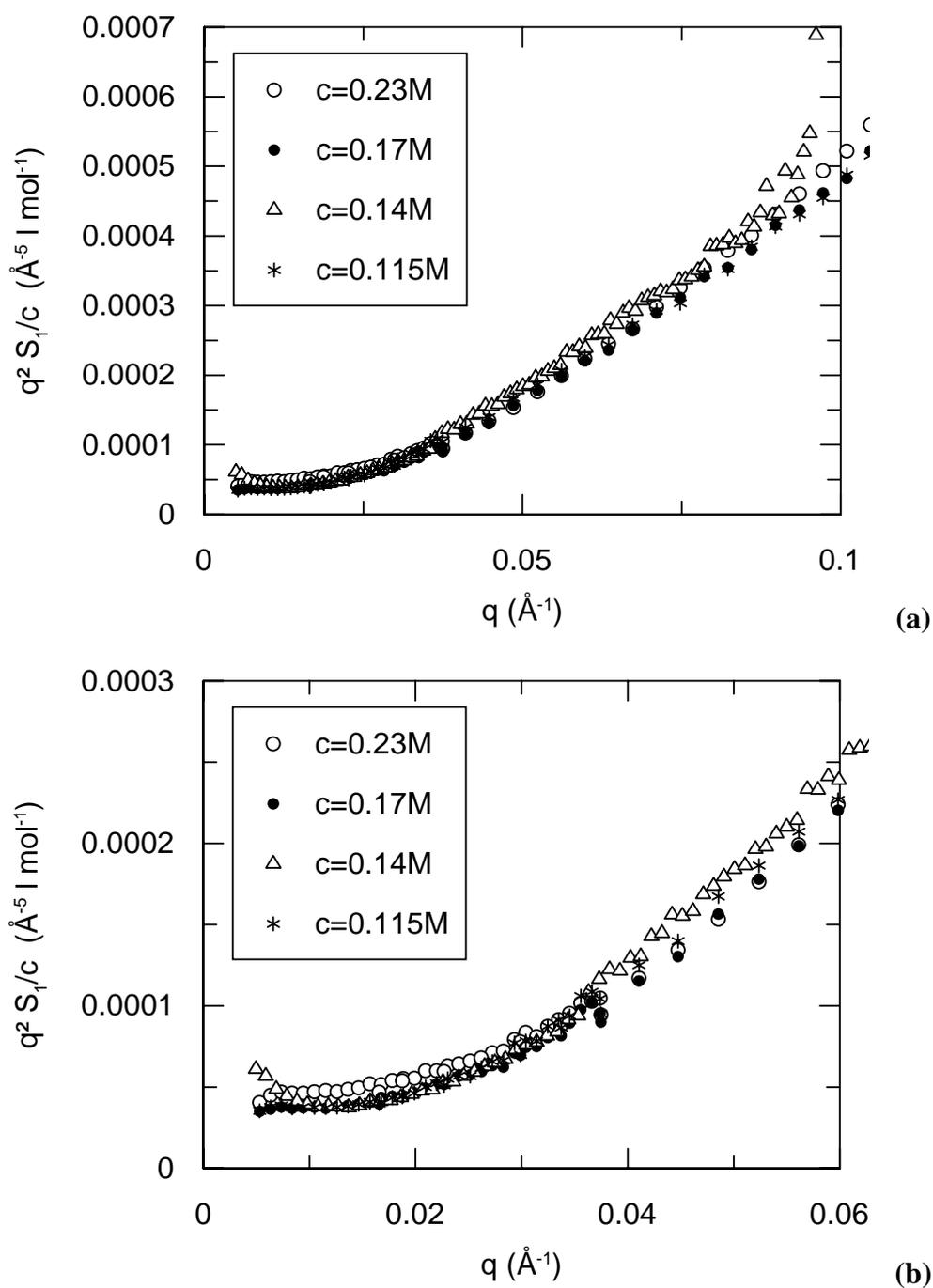


Fig. VI-3:  $q^2 S_1(q)/c$  en fonction de  $q$  pour l'échantillon  $f=0.159$  en fonction de la concentration en chaînes. Le signal de l'échantillon de concentration  $c=0.14M$  à été mesuré sur D11 (Grenoble, ILL), tandis que les autres ont été obtenus sur D22 D11 (Grenoble, ILL). En (b); courbe agrandie aux petits angles.

### I-3- Comportements aux plus grands angles.

Le second aspect frappant concerne, comme déjà dit, la très forte augmentation de  $q^2S_1(q)$  aux grands vecteurs de diffusion  $q$ . Les courbes présentées ci dessus correspondent à une soustraction du bruit de fond suivant la méthode classique. Elles ont l'allure de paraboles ; aux plus grands  $q$  observés ici ( $q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  seulement) les courbes se rejoignent aux grands angles. C'est le cas pour la Fig. VI-1, à  $f$  variable, mais aussi lorsque  $c_s$  (Fig. VI-2) ou la concentration en chaînes  $c$  (Fig. VI-3) varient.

Ces paraboles semblent s'appuyer sur un plateau aux petits angles plus ou moins apparent selon l'importance du signal d'agrégats. Ce plateau peut caractériser la chaîne sans qu'il faille recourir à un modèle précis. La hauteur correspond à une sorte de densité par longueur carrée. Pour une chaîne vermiforme, elle est proportionnelle à  $Nw/Ll_p \sim 1/(a.l_p)$ .

La forte remontée des paraboles aux grands  $q$  peut se relier, dans le cadre d'un modèle de chaîne vermiforme, à la transition vers le régime de chaîne rigide pour  $ql_p > 1$ . On devine que  $l_p$  doit alors être assez grand. un ajustement grossier avec le modèle de des Cloizeaux nous le montre (Fig. VI-4) : pour  $f=0.067$ ,  $l_p$  sera comprise entre 130 et 200 Å. Le domaine de  $q$  des mesures où l'ajustement est valable ( $ql_p < 4$ ) est restreint. Le facteur de forme calculé par des Cloizeaux<sup>5</sup>, valide à plus grand  $ql_p$  que le modèle de Sharp et Bloomfield<sup>6</sup>, est donc mieux adapté à une première série d'ajustements (ce modèle de Sharp et Bloomfield est d'ailleurs surtout utile pour prendre en compte la transition avec le domaine de Guinier, invisible ici : les chaînes, vue leur très grande masse, peuvent être considérées comme infinies).

Une autre caractéristique est bien visible sur la Figure VI-1, tracée pour différents taux de charge : l'ensemble des courbes semble partir en éventail vers les grands  $q$ . Cela ne serait pas le cas pour un ensemble de chaînes à longueur de persistance variable, et de densité linéique constante (voir l'annexe I du chapitre III). Ici au contraire, si on veut rester dans le cadre du modèle de chaîne vermiforme, il faudra supposer que la longueur étirée varie.

Dans ce modèle, le domaine des grands angles (tout de même  $< 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , sinon le signal peut être perturbé par le rayon axial ou la structure locale de la chaîne) le domaine des grands angles devrait être linéaire ( $q^2S_1(q \rightarrow 0) \sim \pi/qL$ ). Or ici, les courbes restent paraboliques.

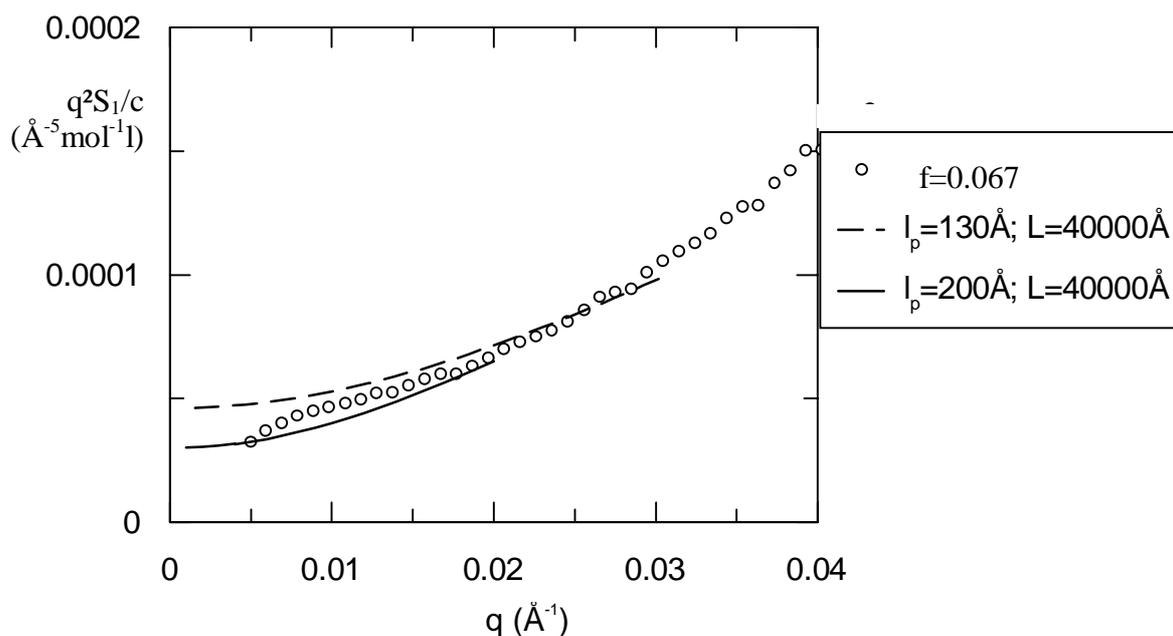


Fig. VI-4: Echantillon  $f=0.067$  à la concentration  $c=0.14M$ .  $Nw \sim 66700$ . Les deux courbes correspondent à des fonctions de des Cloizeaux.

Ce comportement parabolique pourrait provenir d'une contribution d'un signal constant dont l'origine serait, par exemple, une mauvaise soustraction de bruit de fond. D'un autre côté, la Figure VI-3 montre que pour des concentrations en chaînes différentes, les signaux soustraits se rejoignent aux grands angles. Une erreur de bruit de fond devrait provoquer une erreur d'importance croissante quand la concentration décroît. Nous commencerons donc par conserver la soustraction effectuée suivant la méthode habituelle. Malgré les particularités que nous venons de décrire, nous essaierons quand même d'ajuster le signal au modèle de des Cloizeaux. En troisième partie nous ferons varier la quantité de bruit de fond soustraite.

## II- AJUSTEMENT AU MODELE DE DES CLOIZEAUX.

### II-1- Effet du taux de charge.

Comme pour le modèle de Sharp et Bloomfield, nous ajustons le signal  $S_1(q)/c$  à un facteur de forme  $P(q)$  tel que  $S_1(q)/c \sim NwP(q)$  (voir le chapitre II). La valeur  $Nw$  est en fait arbitraire puisque l'ensemble du domaine de  $q$  correspond ici au domaine dit intermédiaire, où  $S_1(q)$  ne dépend que du paramètre pertinent  $a=L/Nw$ . Le degré de polymérisation  $Nw$

( $\sim 66700$ ), correspondant à un poids moléculaire  $M_w$  de l'ordre de  $5 \times 10^6$  g/mol, est la moyenne obtenue pour les macroions (voir chapitre II).

Les résultats des ajustements sont donnés dans la figure VI-5, dans la représentation universelle de des Cloizeaux. Nous venons de discuter l'aspect un peu arbitraire de l'utilisation du modèle ; le résultat ne le trahit en rien : les courbes se superposent très bien dans le domaine de validité du modèle  $q l_p < 4$ , si on fait abstraction du signal des agrégats.

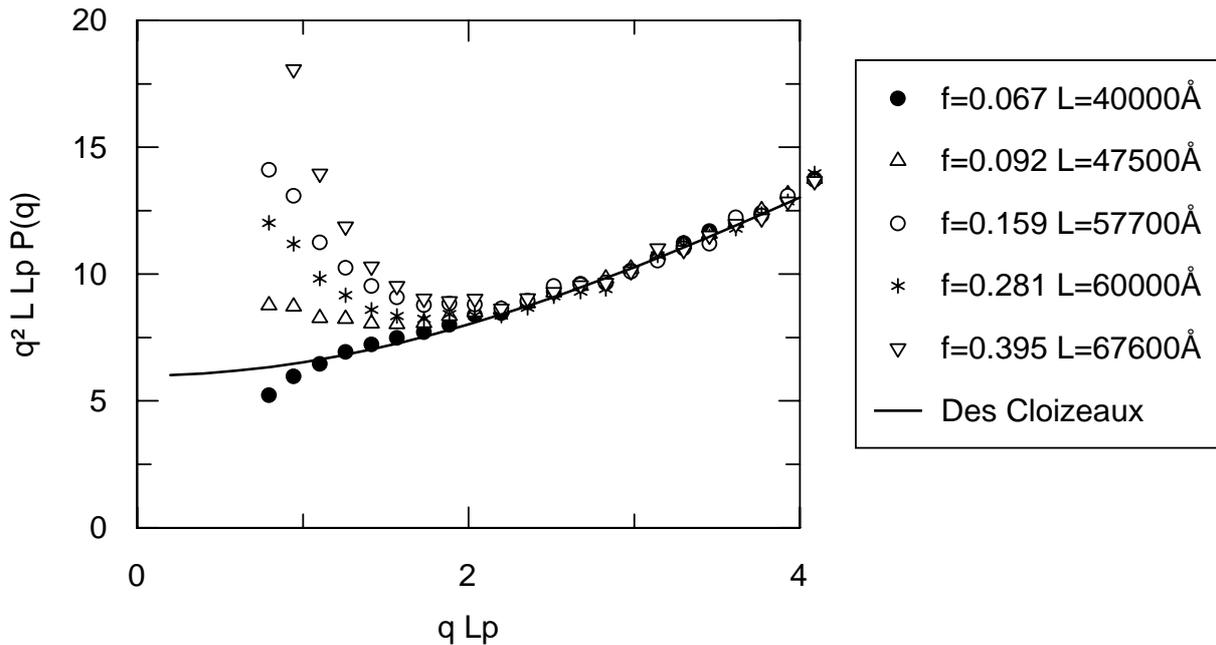


Fig. VI-5: Ajustement des courbes au modèle de des Cloizeaux (représentation sans dimension).  $N_w \sim 66\,700$  et  $l_p = 160 \pm 10 \text{ \AA}$ . Le domaine de validité est tel que  $q \leq 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ . La précision de  $L$  est obtenue à 7% près.

Les valeurs de  $L$  et  $l_p$  sont données en légende de la Figure VI-5. On trouve, comme annoncé ci-dessus, que la longueur étirée apparente  $L$  de la chaîne (en fait la longueur de l'unité  $L/N_w = a$ ) augmente avec  $f$ .

- Le résultat pour la longueur de persistance est plus inattendu : elle est constante pour tous les spectres ( $l_p = 160 \pm 10 \text{ \AA}$ ), à l'opposé des différentes distances caractéristiques du système: La force ionique influe sur la longueur d'écran de Debye  $\kappa_{DH}^{-1} \sim (fc)^{-1/2}$ , et sur la distance interions  $d_{interions} \sim (fc)^{-1/3}$  (voir Tableau VI-1). La distance de corrélation varie également (selon les mesures effectuées par El Brahmī<sup>7</sup> pour les mêmes copolymères,  $\xi = 2\pi/q^*$  varie entre  $210 \text{ \AA}$  ( $f=0.07$ ) et  $140 \text{ \AA}$  ( $f=0.27$ )).

Pour appréhender la sensibilité de l'ajustement à la valeur de  $l_p$ , nous avons tracé en

Figure VI-7 les valeurs du modèle pour  $a = L/Nw$  constant et  $l_p \sim (fc)^{-1/2}$  (en gardant  $l_p=160\text{\AA}$  pour le plus faible taux de charge). On voit qu'il est alors impossible de compenser la variation imposée pour  $l_p$  par une modification de  $L$ . Il y a donc unicité de l'ajustement.

f	fc (M/l)	$\kappa_{DH}^{-1}$ (Å)	$d_{interions}$ (Å)
0.067	$0.938 \times 10^{-2}$	44.5	56
0.092	$1.298 \times 10^{-2}$	38	51
0.159	$2.226 \times 10^{-2}$	29	42
0.281	$3.934 \times 10^{-2}$	22	35
0.395	$5.53 \times 10^{-2}$	18	31

Tableau VI-1: Longueurs caractéristiques des différents échantillons. La concentration est  $c=0.14M$ .

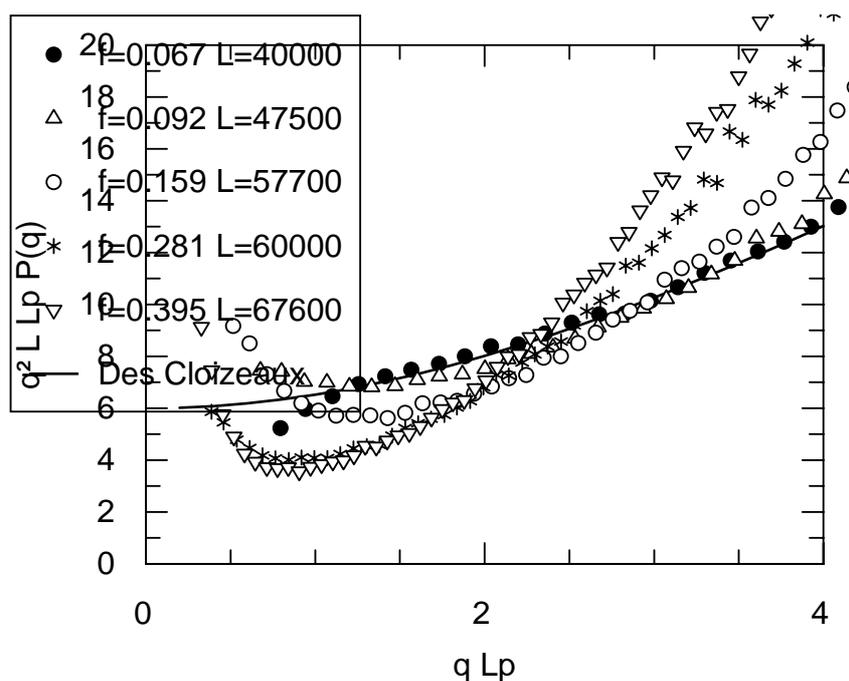


Fig. VI-7: Test de la sensibilité de l'ajustement au modèle de des Cloizeaux (série  $f$  variable). Pour l'échantillon  $f=0.067$ , les valeurs de  $L$  et  $l_p$  correspondent à celles obtenues fig VI-5. Pour les autres taux  $f$ , on a imposé  $l_p \sim (fc)^{-1/2}$ , soit respectivement 136, 104, 78 et 66 Å. Le seul paramètre pouvant varier est maintenant  $L$ . Hors faire varier  $L$  correspond à multiplier l'ordonnée des courbes par un facteur. Aucun facteur ne permettra de superposer l'ensemble des courbes.  $l_p$  ne peut donc pas varier.

On peut également s'étonner de la valeur même de  $l_p$ , 160Å, qui est grande par rapport à celles obtenues dans les chapitres précédents. Pour les plus faibles taux de charge, on pouvait en fait s'attendre à cette valeur, puisque la force ionique devient très

faible : suivant la loi  $l_p \sim I^{-1/3}$  obtenue pour le PSSNa en milieu aqueux, on doit avoir, pour  $f=0.067$ ,  $l_p=160\text{\AA}$ . En revanche pour les plus forts taux de charge, proches du seuil de condensation, la même loi donne des longueurs  $l_p$  plus petites ( $\sim 90\text{\AA}$  pour  $f=0.395$ ).

La figure VI-6 illustre schématiquement la conformation des chaînes selon les résultats obtenus:  $l_p$  reste constante tandis que  $L$  (donc  $a$ ) augmente avec  $f$ .

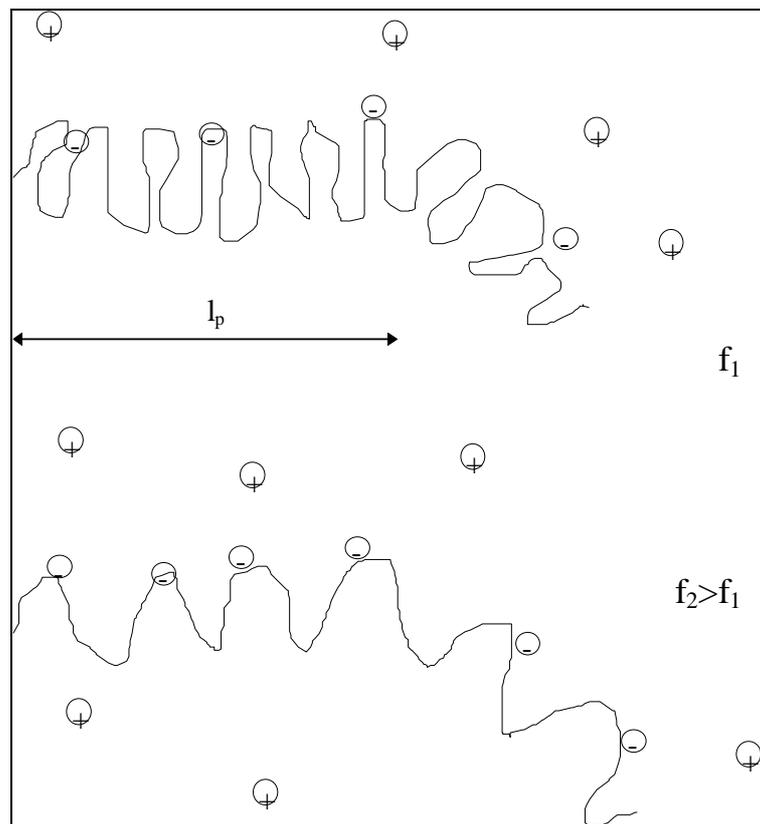


Fig. VI-6: Représentation schématique de l'augmentation du taux de charge le long des chaînes selon nos résultats obtenus par ajustement au modèle de des Cloizeaux. De haut en bas, le taux de charge augmente: la longueur étirée apparente (donc  $a$ ) augmente, mais la longueur de persistance reste constante (nous ne savons pas l'expliquer).

- Venons-en maintenant à la variation de  $L$ . Elle est tracée en Fig. VI-6 : l'ensemble des points s'ajuste par une variation en  $f^{0.26}$ . Mais il est assez net que  $L$  varie peu pour les deux plus forts taux de charge. Ceci pourrait être dû à leur proximité du seuil de Manning,  $f_{\text{Manning}}=0.36$  (en prenant pour le polyacrylamide<sup>8,9</sup>,  $a=2.56\text{\AA}$ ). En ignorant ces deux derniers points, on obtient  $L \sim f^{0.40}$  (Fig. VI-7).

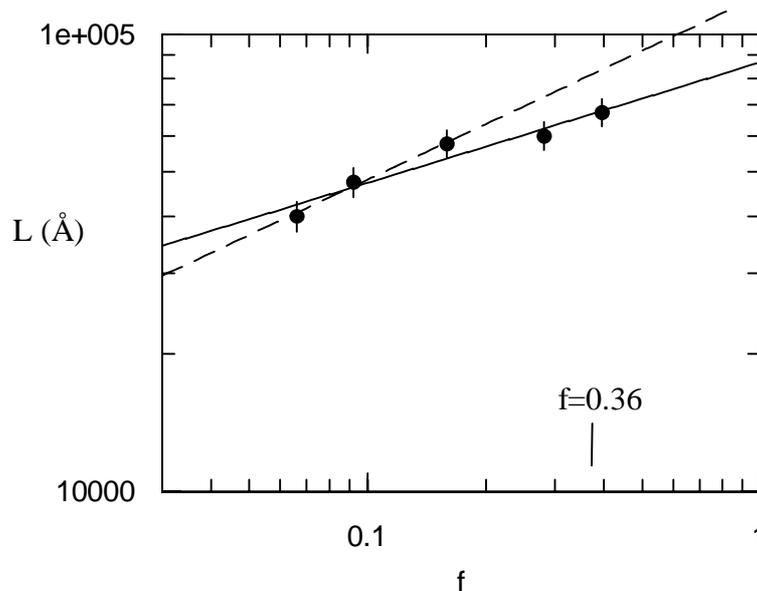


Fig. VI-7: Représentation logarithmique de la variation de  $L$  en fonction de  $f$ . Le trait plein correspond à un exposant  $f^{0.26}$ , le trait pointillé à  $f^{0.4}$ . Le seuil de condensation de Manning correspond à  $f=0.36$ .

Cette variation de  $L$  n'était pas observée dans le cas du PSSNa (chapitre III et référence 10). Elle peut trouver une origine, dans le cas du poly(AANa-co-AM): celle d'une variation du blob électrostatique  $\xi_e$ . Rappelons que lorsque les taux de charge sont faibles l'entropie d'agitation thermique peut dominer l'énergie de répulsion électrostatique, du moins en dessous d'une certaine taille  $\xi_e$ . Comme détaillé au Chapitre I, l'égalité entre les deux énergies libres se réécrit :

$$\xi_e \sim (gf)^2 l_B$$

(où  $g$  est le nombre de monomères par blob et  $l_B$  la longueur de Bjerrum), et si la statistique est Gaussienne:

$$\xi_e^2 \sim ga^2,$$

Si on suppose que la chaîne vermiforme est une chaîne de blobs électrostatiques<sup>11</sup>, alors:

$$L = (N/g)\xi_e \sim f^{2/3}.$$

Lorsque le taux de charge décroît, la chaîne se rétracte en longueur. Sa section latérale a la taille du blob,  $\xi_e$ . L'existence d'un blob électrostatique est possible pour ces faibles taux de charges lorsque les longueurs d'écran ne sont pas trop petites, ce qui est le cas ici (voir tableau VI-1).

Cette loi de variation ( $L \sim f^{2/3}$ ) est différente de celle que nous obtenons. En revanche, elle correspond aux résultats expérimentaux obtenus par El Brahmi dans son travail de thèse pour les mêmes copolymères: il obtenait une variation de  $q^*$  voisine de  $f^{1/3}$  (c'est également ce qui est prédit par Pfeuty<sup>12</sup>), et dans le modèle de réseau  $q^* \sim L^{1/2}$  donc  $L \sim f^{2/3}$ .

Si, à partir des valeurs  $q^*$  de El Brahmi et de nos valeurs de  $L$ , nous traçons  $q^*/L^{1/2}$ , nous n'obtenons pas une constante, puisque notre résultat expérimental,  $L \sim f^{0.4}$  a un exposant plus faible que le  $f^{2/3}$  prédit par la théorie (Fig. VI-8).

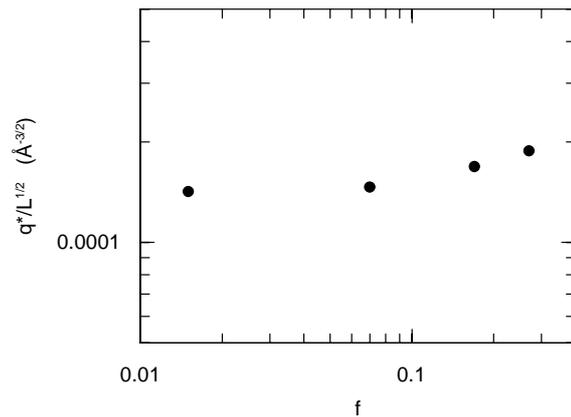


Fig. VI-8: Représentation logarithmique de  $q^*/L^{1/2}$  en fonction de  $f$  ( $q^*$  est issue de la référence 7, et  $L$  correspond à nos valeurs mesurées). Nous n'obtenons pas une valeur constante.

Observons maintenant, dans les paragraphes suivants, l'effet de la variation de la force ionique par le biais des deux autres paramètres, la concentration en chaînes  $c$  et la concentration en sel ajouté  $c_s$ .

## II-2- Effet de la concentration en chaînes.

La figure VI-2 (paragraphe précédent) montre les effets de la variation de  $c$  sur le facteur de forme de l'échantillon  $f=0.159$  dans la représentation de Kratky. Les courbes ont une allure très voisine quelle que soit la concentration, et se rejoignent aux grands angles. L'ajustement avec les valeurs pour une chaîne infinie montre que la conformation passe de  $L=50\,000 \text{ \AA}$  et  $l_p=130 \text{ \AA}$  à  $c=0.23\text{M}$  à  $L=57\,000 \text{ \AA}$  et  $l_p=160 \text{ \AA}$  aux plus faibles concentrations (Fig. VI-9). Lorsque  $c$  diminue, la longueur étirée apparente  $L$  ainsi que la longueur de persistance  $l_p$  augmentent un peu, jusqu'à rester constantes pour  $c \leq 0.17\text{M}$ .

Là encore, la quasi invariance de  $l_p$  est assez frappante.

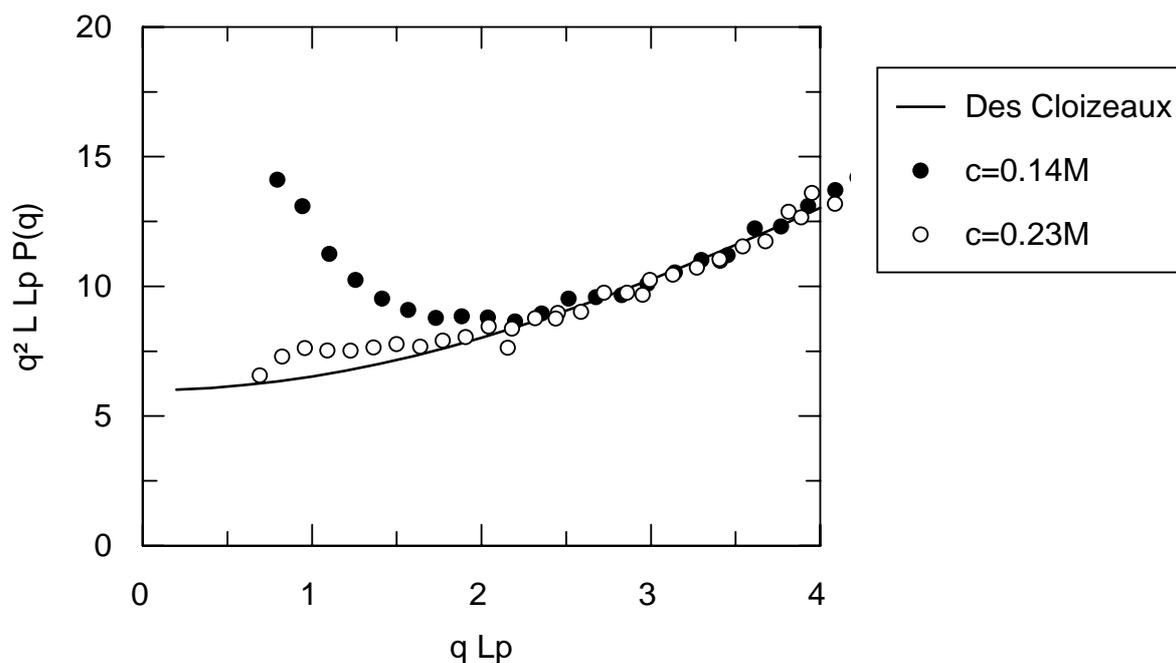


Fig. VI-9: Ajustement des échantillons  $f=0.159$  à différentes concentrations. Représentation universelle de des Cloizeaux (sans dimension).

### II-3- Effet du sel ajouté.

Après avoir mesuré le signal de la solution de polyion de taux de charge  $f=0.092$  ( $c=0.14 M$ ), nous y avons ajouté du sel, d'abord en quantité assez faible ( $0.033.M$ ) puis assez importante ( $0.45M$ ). Le signal est augmenté aux petits angles, tandis qu'il reste invariant dans le domaine des grands vecteurs de diffusion (Fig. VI-3). Les valeurs de  $L$  et  $l_p$  obtenues à l'aide des ajustements (Fig. VI-10) sont données dans le tableau VI-2.

On retrouve ici une absence de variation de  $l_p$ : alors que la force ionique devrait être fortement modifiée par l'ajout de sel. Le fait d'ajouter  $0.45M$  devrait faire passer  $I$  de  $fc \sim 0.14 \times 0.092 = 0.013M$  à  $I \sim (fc + 2c_s) = 0.013 \times 0.90 \sim 0.91M$ , soit un facteur 70 ;  $l_p$  varie alors d'environ 20%. On est bien loin d'une variation en  $(fc + 2c_s)^{-1/2}$  (on aurait à la plus forte force ionique  $l_p \sim 20\text{\AA}$ ) ni en  $(fc + 2c_s)^{-1/3}$  (on aurait  $l_p \sim 40\text{\AA}$ ).

En revanche, la longueur étirée  $L$  diminue notablement en présence de sel. Il semblerait que le blob électrostatique soit donc de plus en plus gros. Remarquons cependant que la notion de blob électrostatique n'a plus de sens lorsque la longueur d'écran devient égale ou inférieure à la taille du blob.

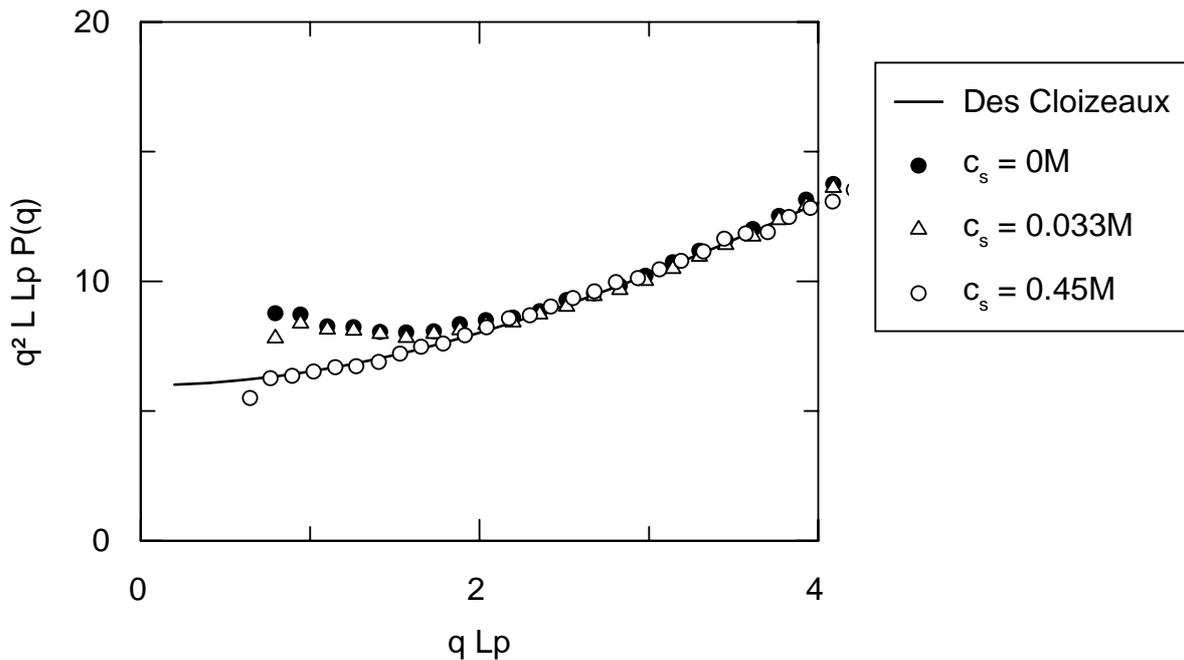


Fig. VI-10: Ajustement au modèle de des Cloizeaux des échantillons de taux de charge  $f=0.092$  à la concentration  $c=0.14M$ . Représentation sans dimension.

$c_s$ (M/l)	$l_p$ (Å)	$L$ (Å)
0	160	47500
0.033	160	38 000
0.45	130	30 000

Tableau VI-2: Variations de la longueur de persistance et de la longueur étirée en présence de sel ajouté sur l'échantillon  $f=0.092$  à la concentration  $c=0.14M$ .

A ce stade, on peut se demander si ces résultats étonnants sur la longueur de persistance ne pourraient pas provenir d'une trop faible quantité de bruit de fond soustraite, même si cela nous paraît peu probable. Nous allons donc considérer dans le paragraphe suivant, un peu technique, les effets d'une soustraction plus importante.

### III- SOUSTRACTION D'UN BRUIT DE FOND PLUS IMPORTANT.

#### III-1- Description des courbes.

Nous avons soustrait le bruit de fond par une autre méthode à partir de mesures faites aux plus grands angles. Nous déterminons alors le bruit de fond à soustraire comme égal au

signal aux plus grands  $q$  ( $q \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ ) du même échantillon (il varie de 6%, ce qui est un peu supérieur aux barres d'erreurs).

Le fait de soustraire une quantité plus forte mène à un aspect très différent des signaux en représentation de Kratky. Le plateau habituel aux petits vecteurs de diffusion  $q$  est peu modifié, mais il apparaît aussi un plateau aux grands angles dont la hauteur reste constante quand  $f$  varie (Fig. VI-11).

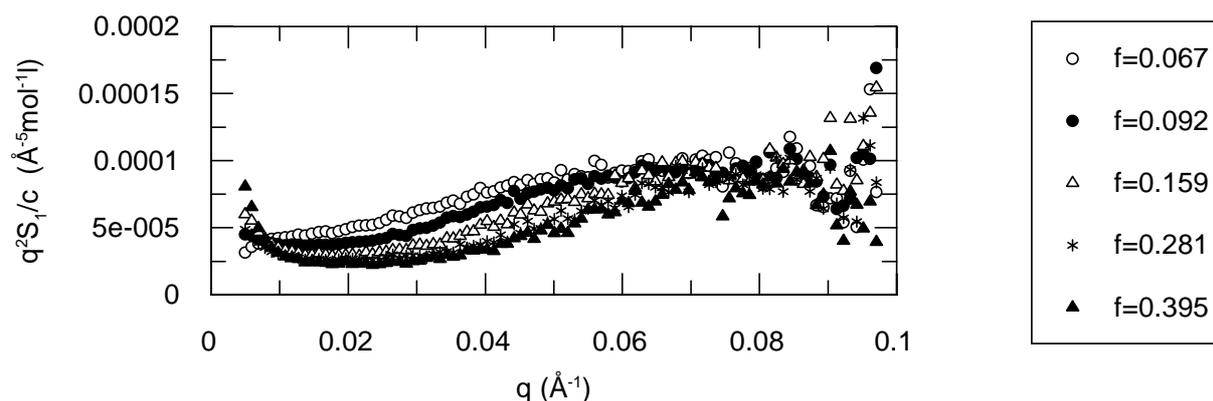


Fig. VI-11: Effets de la variation du taux de charge lorsque le bruit de fond est augmenté de 6%.

Les courbes peuvent ainsi se résumer au passage progressif de l'un à l'autre des plateaux. Plus le taux de charge est élevé, plus ce passage a lieu pour des grands  $q$ . La hauteur du plateau aux petits angles est également plus basse. Profitons de cette différence d'aspect pour proposer une description qualitative, sans faire immédiatement appel au modèle de chaîne vermiciforme:

- au dessous d'une certaine taille  $d$  (dépendant de  $f$ ), la chaîne est Gaussienne, donc  $S_1(q)/c$  est constant aux grands angles quel que soit  $f$ .
- au dessus de  $d$  (à des  $q$  plus faibles), la chaîne adopte également une conformation Gaussienne, mais avec une densité plus faible (plateau moins élevé que celui des grands angles). La hauteur de ce plateau diminue également avec  $f$ . Dans notre analyse du paragraphe précédent, ceci se traduisait par une augmentation du produit  $L \cdot l_p$ .

En fait, les facteurs de forme sont assez voisins de ceux d'une chaîne que l'on étire (direction parallèle). L'élongation résultante, visible aux petits  $q$ , serait d'autant plus prononcée que le taux de charge est grand. Aux plus grands  $q$ , au-dessus de  $1/d$ , il y a perte de cette déformation et retour à une configuration non déformée.

Reste à relier d aux grandeurs qui devraient jouer un rôle dans ces systèmes. La première qui vient à l'esprit est la taille  $\xi_e$  du blob électrostatique. Mais l'on pense également à la longueur de persistance de la chaîne, aux plus petits angles. C'est le paramètre que nous avons cherché à caractériser au paragraphe précédent. Nous allons proposer la même analyse ci-dessous. Il n'en faut pas moins garder à l'esprit qu'il sera difficile d'extraire deux paramètres à la fois ( $\xi_e$  et  $l_p$ ) à partir de courbes dont la variation avec  $q$  reste très progressive.

Avant de passer au paragraphe suivant, résumons qualitativement l'interprétation du signal observé. Il peut être grossièrement schématisé par 3 zones en partant des petits angles (Fig. VI-12): on trouve un domaine gaussien (à grande échelle), un domaine étiré (caractérisé par  $l_p$  à l'échelle intermédiaire), et, en dessous du blob électrostatique, un domaine soit gaussien, soit gonflé (volume exclu). Mais dans ce dernier domaine l'imprecision du signal obtenu ne nous permet pas de trancher.

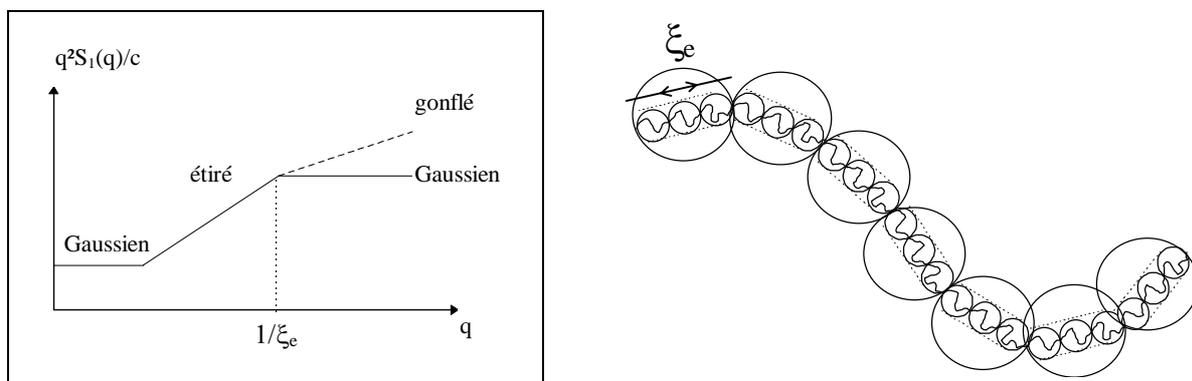


Fig. VI-12: A gauche: représentation schématique dans la représentation de Kratky d'un facteur de forme correspondant au modèle de droite. A petite échelle la chaîne est gonflée ou gaussienne, puis étirée avant d'être à nouveau gaussienne.

### III-2- Modèle de chaîne à longueur de persistance.

Nous reprenons donc les ajustements au modèle de des Cloizeaux. Les valeurs obtenues pour les plus forts taux de charge sont données figure VI-13.

La densité linéique obtenue pour le plus fort taux de charge ( $f=0.395$ ), correspond à une longueur étirée  $L=150000$ , soit proche de la longueur totale  $L=170000$  avec  $a=2.56\text{\AA}$  et  $N_w=66700$ . Cela signifie qu'il n'y a quasiment plus de blob électrostatique. La longueur de persistance augmente légèrement avec  $f$ , ce qui va à l'encontre des idées habituelles des effets d'écran électrostatiques ( $l_p$  décroît avec la force ionique).

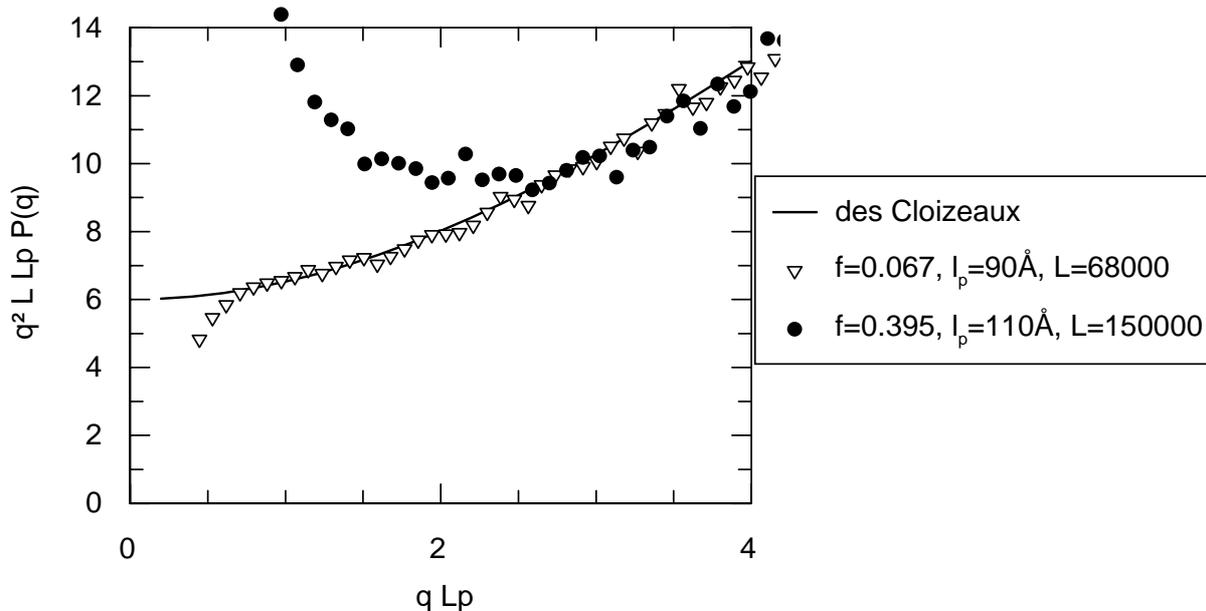


Fig. VI-13: Ajustement au modèle de des Cloizeaux des spectres des deux taux de charges extrêmes une fois les spectres ramenés à intensité nulle pour  $q \sim 0.4\text{\AA}^{-1}$ . Représentation sans dimension

#### IV- DISCUSSION

Nous pouvons distinguer deux régions dans le domaine de  $q$  exploré.

La première région correspond aux petits  $q$  ; elle donne des résultats reproductibles, en présence ou en l'absence d'agrégats visibles, ces résultats sont peu sensibles à une imprécision éventuelle sur le bruit de fond. Le plateau obtenu en représentation de Kratky (premier plateau) met en évidence un allongement variable de la chaîne, qui s'atténue lorsque le taux de charge diminue. Pour une analyse plus précise, nous devons utiliser la hauteur de ce plateau, en valeur absolue (il n'y a malheureusement pas de vérification possible par mesure de la masse et du rayon de giration). Il reste de toute façon la possibilité de comparaisons relatives entre plusieurs mesures, qui semblent cohérentes.

La deuxième région correspond aux plus grands  $q$ . Il y est difficile d'analyser ce signal avec un modèle de chaîne vermiforme, et l'on est tenté d'incriminer la soustraction du bruit de fond, qui modifie sensiblement les spectres à ces grandes valeurs de  $q$ .

A partir d'une soustraction standard; l'ajustement au modèle mène en effet à une valeur constante de la longueur de persistance, ce qui semble peu physique. La solution de l'ajustement est pourtant unique, et les valeurs de la longueur totale étirée confirment bien une contraction progressive quand  $f$  décroît. Aux plus grands  $q$ , la variation parabolique de  $q^2 S_1(q)$  n'est pas physique.

La modification du bruit de fond ne permet pas non plus une analyse satisfaisante.  $l_p$  croît légèrement avec  $f$ . Pourtant, il est étonnant que la hauteur du plateau aux grands angles corresponde à celle prévue pour une chaîne gaussienne<sup>1</sup>.

Il est en fait possible que le modèle de chaîne vermiforme soit ici inadapté. Il est particulièrement surprenant qu'un ajout important de sel ne supprime pas plus les effets d'extension de la chaîne<sup>2</sup>. Il est nécessaire d'examiner l'ajustement à d'autres modèles: soit celui de la chaîne à volume exclu (en dessous d'une certaine taille déterminée par l'interpénétration des chaînes), soit celui de l'étirement mécanique.

Il est clair que cette étude a souffert d'un manque de temps, et devrait être menée plus loin.

---

<sup>1</sup> Nous pouvons évaluer la hauteur du plateau pour une chaîne de PAM en solvant theta à partir du coefficient  $C_\infty = L^2 / N_{\text{liens}} l_{\text{liens}}^2 = 14.8$ ; avec  $l = 1.54$  (Polymer Handbook). On en déduit  $Rg^2/M = C_\infty l^2 / 3 m_{\text{mono}} = 0.164$  (soit  $Rg = 0.4.M^{1/2}$ ; à partir de  $C_\infty = 9.8$  pour le polystyrène, toujours avec  $l=1.54$ , on obtient  $Rg = 0.272.M^{1/2}$  très voisin de la valeur obtenue par DNPA). Puisque  $q^2 S_1(q)/c$ , en  $\text{Å}^{-2} \text{Å}^{-3}(\text{mole/l})^{-1}$ , vaut  $6.10^{-4}$ .  $N. q^2 P(q) = 6.10^{-4} . N. 2/Rg^2$  on déduit un plateau de  $6 \cdot 10^{-4} . N. 2/ 0,164 (N. m_{\text{mono}}) = 6 \cdot 10^{-4} . 2/(0.164 m_{\text{mono}}) = 0.0012/(0,164 . 71) = 1.03 \cdot 10^{-4}$  valeur qui se situe légèrement au-dessus de nos données. La valeur absolue des hauteurs de plateau est donc satisfaisante, et en accord avec un allongement, ou un gonflement des chaînes.

<sup>2</sup> Des effets voisins ont cependant été par l'équipe de Mme J. François (Communication privée) : le degré d'expansion de chaînes de polymères de structure chimique voisine semblait peu affecté par un fort ajout de sel. Des effets d'adsorption avaient été envisagés.



hydrophile.

**RESUME:**

Des solutions de très longues chaînes de PAANa/PAM ont étudiées en contraste moyen nul. Le fait que ce contraste soit plus faible que pour le PSSNa a été compensé par un faisceau plus puissant (ILL). Mais plusieurs difficultés demeurent: le rapport signal sur bruit est plus faible, des agrégats importants apparaissent pour des mélanges de PAANa/PAM hydrogénés et deutériés récents, et le rayon de giration et la masse ne sont pas accessibles pour de si longues chaînes. Le fait que l'on mesure bien  $S_1(q)$  est donc plus difficile à contrôler.

Le taux de charge  $f$  est varié dans une large gamme située en dessous du seuil de condensation de Manning. Les longueurs de persistance semblent plus grandes que celles mesurées pour le PSSNa: il faut alors utiliser le modèle de des Cloizeaux, aux petits angles. Alors que  $l_p$  ne varie pas avec  $f$ , la densité linéaire doit être au contraire prise comme un paramètre variable: la chaîne se contracte lorsque le taux de charge décroît, ce qui peut s'interpréter par la croissance de blobs électrostatiques.

Lorsque la concentration en chaînes est plus grande (d'un facteur 2 seulement), ou lorsque du sel est ajouté, une décroissance de la longueur de persistance commence à apparaître, comme attendu, mais elle reste limitée. On peut y voir le signe que le modèle de chaîne vermiforme est inadapté. C'est de toute façon le cas aux moyens vecteurs de diffusion  $q$ , où l'expansion de la chaîne semble plus progressive que pour une chaîne à longueur de persistance. Des tentatives de modification du bruit de fond sont proposées.

Elles mènent à la même conclusion: les chaînes se contractent progressivement lorsque le taux de charge décroît, mais pas par une simple modification de la longueur de persistance. Il existe vraisemblablement une augmentation de la taille des blobs électrostatiques. Dans le but de différencier quantitativement ces deux grandeurs (en fonction de  $f$  par exemple), d'autres modèles conformationnels (volume exclu, étirement) devraient être étudiés.

**REFERENCES DU CHAPITRE VI.**

- <sup>1</sup> A. Moussaïd, F. Schössler, J.P. Munch, S.J. Candau, *J. Phys. II France*, **3**, 573 (1993).
- <sup>2</sup> N. Boudenne, thèse (Strasbourg 1994).
- <sup>3</sup> R. Klucker, thèse (Strasbourg 1996).
- <sup>4</sup> W.M. Kulicke, R. Kniewske, *J. Prog. Polymer Science*, **8**, 373 (1982).
- <sup>5</sup> J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **6**, 403 (1973).
- <sup>6</sup> P. Sharp, V.A. Bloomfield, *Biopolymers*, **6**, 1201(1968).
- <sup>7</sup> K. El Brahmî, thèse (Strasbourg 1993).
- <sup>8</sup> W.F. Reed, S. Ghosh, G. Medjahdi, J. François, *Macromolecules*, **24**, 6189 (1991).
- <sup>9</sup> K. El Brahmî, M. Rawiso, J. François, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1531 (1993).
- <sup>10</sup> M.N. Spiteri, F. Boue, A. Lapp, J.P. Cotton, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5218 (1996).
- <sup>11</sup> J.F. Joanny, J.L. Barrat, *Advances in chemical Physics*, vol. XCIV, (1996).
- <sup>12</sup> P. Pfeuty, *J. Phys. Paris, Colloq.*, **39**, 139 (1978).

