

N° d'ordre : 2739

# THÈSE

*Présentée à*

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

*Par* **Delphine MOINARD**

*Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : **POLYMÈRES**

\*\*\*\*\*

**LES POLYÉLECTROLYTES EN ÉTOILE :  
Synthèse et étude par diffusion de rayonnement et  
rhéologie**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 14/11/2003

Après avis de :

**C. ROCHAS**  
**M. BALLAUFF**

Directeur de Recherche, Université Joseph Fourier Grenoble1 - Grenoble  
Professeur, Université de Bayreuth - Bayreuth

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

**Y. GNANOU**  
**M. BALLAUFF**  
**C. ROCHAS**  
**R. BORSALI**  
**F. CARMONA**

Directeur de Recherches, Université Bordeaux1  
Professeur, Université de Bayreuth  
Directeur de Recherches, Université Grenoble1  
Directeur de Recherches, Université Bordeaux1  
Professeur, Université Bordeaux1

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur



Ce manuscrit rassemble les résultats de trois années de recherche au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques LCPO (Pessac, Bordeaux 1). Durant cette période, j'ai rencontré de nombreuses personnalités et je tiens tout spécialement à remercier :

- Yves Gnanou, Directeur de Recherche Bordeaux1, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de thèse
- Redouane Borsali, Directeur de Recherche Bordeaux1, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et pour sa disponibilité, sa gentillesse tout au long de ces trois années
- Cyrille Rochas, Directeur de Recherche Grenoble1 et Matthias Ballauff, Professeur à Bayreuth, pour avoir accepté la charge de rapporteur.  
Merci à Cyrille pour sa patience, sa disponibilité et son aide durant les jours de manips à l'ESRF (plutôt éprouvants !!)  
Merci au Professeur M. Ballauff pour ses conseils concernant le traitement des données de diffusion anormale des rayons X
- François Carmona pour avoir accepté de lire ce travail et de participer au jury de thèse.

Je leur exprime à tous ma profonde reconnaissance.

Je n'oublie pas non plus l'ensemble des membres du LCPO et en particulier Daniel, Manu, Sébastien, Stéphane, Eric, Sophie, Nicole.

Enfin les thésards avec lesquels j'ai partagé de nombreux moments de complicité. Un grand merci à :

Fred (courage pour le 19), Cédric dit encore Papy Dever, mari de la célèbre Gaëlle *Devers*!!. Cyrille et Claire. Merci à vous tous pour tous ces fous rires, les week-ends et nos fabuleuses vacances. Cyrille, Claire, à vous de préparer les prochaines !!

Juju mon alter ego langue de vipère, pas besoin d'épiloguer pour se comprendre !! Pat et Tom (l'homme aux blagues), mes machos préférés. Continuez à « bouger votre corps ! »

Pierre et Damien, mes collègues moniteurs.

Céline et plus récemment Jérôme, mes collègues de bureau.

I sa, deuxième alter ego langue de vipère et très bonne danseuse de salsa !!

Et puis les anciens qui sont déjà partis : Arnaud (que du malheur) et Damien (l'exilé de l'IECB).

Bonne chance et bon courage à tous!!



# SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
<b>Partie Bibliographique.....</b>	<b>9</b>
<b>I. Définition et classification des polyélectrolytes .....</b>	<b>11</b>
<b>II. Quelques concepts théoriques généraux.....</b>	<b>14</b>
II.1. La condensation des contre ions.....	14
II.2. La longueur de persistance.....	17
II.3. Quelques points de vue théoriques.....	20
<b>III. Etudes de polyélectrolytes linéaires.....</b>	<b>25</b>
III.1. Les techniques de diffusion.....	25
III.1.1. La diffusion statique (ou diffusion élastique) .....	26
III.1.1.1. <i>Le pic de diffusion</i> .....	27
III.1.1.2. <i>Conformation des chaînes</i> .....	37
III.1.2. La diffusion dynamique (ou diffusion quasi-élastique) .....	39
III.1.2.1. <i>Le mode rapide dit "Fast Mode"</i> .....	41
III.1.2.2. <i>Le mode lent dit "Slow Mode"</i> .....	44
III.2. Les propriétés viscosimétriques .....	49
<b>IV. Les polyélectrolytes en étoile .....</b>	<b>55</b>
IV.1. Les études théoriques .....	56
IV.2. Les études expérimentales.....	59
<b>Synthèse de polyélectrolytes en étoile .....</b>	<b>65</b>
<b>I. Méthode et stratégie de synthèse des étoiles .....</b>	<b>67</b>
I.1. La méthode convergente ou méthode « arm first » (les branches en premier) ....	67
I.2. La méthode divergente dite « core first » (le cœur en premier).....	68
I.3. La méthode dite « in-out » .....	69
<b>II. Les techniques de synthèse de polymères en étoile.....</b>	<b>69</b>
II.1. Les polymérisations ioniques .....	69
II.1.1. Polymérisation radicalaire contrôlée.....	71
<b>III. La polymérisation radicalaire.....</b>	<b>72</b>
III.1. Principe de la polymérisation radicalaire .....	72
III.2. De la polymérisation radicalaire conventionnelle à la polymérisation radicalaire contrôlée .....	73

III.3.	Méthodes de contrôle de polymérisation radicalaire.....	75
III.4.	La polymérisation radicalaire par transfert d'atome .....	77
<b>IV.</b>	<b>Synthèse de Polyélectrolyte en étoile .....</b>	<b>78</b>
IV.1.	Choix du système .....	78
IV.2.	Synthèse des étoiles de poly(acrylate de tertio-butyle).....	80
IV.2.1.	Vérification du caractère contrôlé du système .....	80
IV.2.2.	Synthèse d'étoile de polyacrylate de tertio-butyle à 4 et 6 branches.....	83
IV.2.3.	De l'étoile neutre PtBuA à l'étoile polyélectrolyte.....	85
IV.2.3.1.	<i>Hydrolyse</i> .....	86
IV.2.3.2.	<i>Neutralisation</i> .....	87

## **Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile ..... 91**

### **I. Introduction aux phénomènes de diffusion ..... 93**

### **II. Étude des solutions de polyélectrolytes par diffusion de lumière..... 96**

II.1.	Quelques rappels .....	96
II.1.1.	La diffusion statique de la lumière.....	96
II.1.2.	La diffusion dynamique de la lumière.....	98
II.2.	Étude par diffusion statique de la lumière.....	100
II.3.	Étude par diffusion dynamique de la lumière .....	106
II.3.1.	Étude des deux modes de relaxation .....	108
II.3.1.1.	<i>Influence de l'angle de diffusion</i> .....	108
II.3.1.2.	<i>Influence de la force ionique</i> .....	109
II.3.1.3.	<i>Influence de la concentration en polymère Cp et du DP</i> .....	111
II.3.1.4.	<i>Influence de l'architecture</i> .....	113
II.3.2.	Étude du mode rapide en solution diluée : détermination du rayon hydrodynamique Rh .....	116
II.3.3.	Étude du mode rapide en régime semi-dilué.....	121

### **III. Étude des solutions de polyélectrolyte par diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles ..... 122**

III.1.	Étude par diffusion de neutrons aux petits angles.....	123
III.2.	Étude du pic de diffusion par diffusion de rayons X aux petits angles.....	126
III.2.1.	Influence de Cp et de la masse molaire sur le pic de diffusion.....	127
III.2.2.	Influence de l'addition d'un simple électrolyte sur le pic de diffusion.....	130
III.2.3.	Comparaison des différents systèmes .....	133
III.2.3.1.	<i>Influence de l'architecture sur le pic de diffusion</i> .....	133
III.2.3.2.	<i>Influence du contre-ion</i> .....	134
III.3.	Étude des solutions de polyélectrolytes par diffusion anormale de rayons X aux petits angles.....	137
III.3.1.	Vérification du taux de Rb des échantillons PARbL et PARb4-3 .....	138
III.3.2.	Détermination de la contribution des contre-ions concernant l'intensité diffusée .....	141
III.4.	Détermination de la longueur de persistance par diffusion de RX aux petits angles .....	149

<b>IV. Étude viscosimétrique des solutions de polyélectrolytes en étoile.....</b>	<b>151</b>
IV.1. Quelques généralités .....	151
IV.2. Étude viscosimétrique de solutions de polyélectrolytes en étoile en régime dilué .....	153
IV.2.1. Étude viscosimétrique de PSSNa sans sel ajouté (régime dilué) .....	154
IV.2.2. Étude viscosimétrique des solutions polyélectrolytes linéaires sans sel ajouté (régime dilué) .....	156
IV.2.3. Étude des solutions de polyélectrolytes en étoile sans sel ajouté (régime dilué) .....	157
IV.2.3.1. Influence de la force ionique .....	157
IV.2.3.2. Influence de la masse molaire (du DP) .....	158
IV.2.3.3. Influence de l'architecture .....	160
IV.2.3.4. Influence du contre-ion .....	162
IV.3. Étude viscosimétrique en régime dilué de solutions de polyélectrolytes en présence de sel .....	166
IV.3.1. Détermination de la fonctionnalité des systèmes à partir de $[\eta]$ .....	168
IV.4. Tests de viscoélasticité de solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté en régime concentré .....	169

<b>Conclusion.....</b>	<b>173</b>
------------------------	------------

<b>Partie annexe : Techniques expérimentales.....</b>	<b>179</b>
-------------------------------------------------------	------------

<b>I. Synthèse .....</b>	<b>181</b>
I.1. Synthèse des étoiles de polyacrylate de tertio-butyle PtBuA.....	181
I.2. Hydrolyse des étoiles de PtBuA.....	182
I.3. Neutralisation des étoiles de PAA.....	182
<b>II. Techniques d'analyse et de caractérisation.....</b>	<b>183</b>
II.1. Chromatographie d'exclusion stérique CES.....	183
II.2. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN.....	184
II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRFT.....	184
II.4. Analyses élémentaires .....	184
II.5. La diffusion de lumière .....	184
II.5.1. Diffusion statique de la lumière .....	185
II.5.2. Diffusion dynamique de la lumière .....	186
II.6. Diffusion de rayons X aux petits angles.....	186
II.6.1. Diffusion Classique .....	186
II.6.2. Diffusion anormale .....	187
II.7. Diffusion de neutrons aux petits angles .....	188
II.8. Mesures viscosimétriques .....	188

<b>Bibliographie .....</b>	<b>191</b>
----------------------------	------------



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



**D**évelopper de nouveaux systèmes est l'un des objectifs majeurs dans l'étude de structures macromoléculaires, afin de mettre en évidence et d'exploiter de nouvelles propriétés.

De nombreux chercheurs se sont alors intéressés à des polymères présentant des caractéristiques originales comme notamment les polyélectrolytes, terme défini par Ray Fuoss il y a plus de cinquante ans <sup>[1]</sup> pour "des substances de hautes masses moléculaires qui sont aussi des électrolytes". Dès 1929, Hermann Staudinger, pionnier en sciences des polymères, synthétisait l'un des premiers systèmes polyélectrolytes : le poly(acide acrylique), noté PAA <sup>[2]</sup>. Depuis, les travaux concernant les polymères chargés naturels (comme les protéines ou l'ADN) et synthétiques (comme le poly(styrène sulfonate) PSSNa) se multiplient.

Ces structures macromoléculaires possèdent des groupements électriquement chargés, à l'origine d'interactions inter- et intramoléculaires complexes. Les répulsions électrostatiques qui en résultent, confèrent au matériau des propriétés souvent décrites dans la littérature comme "anormales, particulières, extraordinaires" pour indiquer des différences notables de comportement vis-à-vis des polymères neutres. Ces propriétés qui sont à l'origine de nombreuses applications industrielles (dans le domaine des cosmétiques ou encore lors du traitement des boues) suscitent l'intérêt des chercheurs. Cependant, la compréhension de ces systèmes complexes reste limitée notamment sur le plan fondamental et certaines controverses demeurent <sup>[3]</sup>. Cette situation peut s'expliquer par le fait que la plupart des travaux effectués jusqu'à ce jour, ne concernent que des polyélectrolytes présentant une architecture linéaire. En effet, si de nombreuses études expérimentales ont été réalisées sur des systèmes linéaires, les recherches concernant des systèmes avec une architecture plus complexe, comme les étoiles par exemple, demeurent très rares d'un point de vue pratique.

Pourtant, les architectures étoilées représentent les formes les plus élémentaires de polymères ramifiés puisqu'elles ne comportent qu'un seul point de ramification par macromolécule contrairement aux polymères greffés, hyperbranchés et aux dendrimères. Ces structures permettent ainsi d'être utilisées comme modèle de polymères ramifiés tant d'un point de vue

## *Introduction générale*

théorique que pratique. Les phénomènes induits par la présence de ramification ont pu ainsi être mis en évidence tant en masse qu'en solution pour des polymères neutres présentant cette structure étoilée [4].

En dépit de leurs propriétés spécifiques, au niveau, par exemple, de leur comportement rhéologique, les polymères en étoile n'ont fait l'objet que d'un nombre très limité d'applications jusqu'à présent. Des difficultés de synthèse et plus particulièrement de mise en œuvre contraignante sont à l'origine de cette situation qui semble ne pouvoir qu'évoluer étant donné les propriétés incontestables de ce type d'architecture.

L'idée maîtresse de ce travail repose ainsi sur l'idée de combiner deux facteurs fondamentaux du point de vue des propriétés qui en découlent : l'aspect électrolyte et l'aspect architectural. Notre étude s'est donc portée sur un système polyélectrolyte particulier, de type polyacrylate, présentant une architecture en étoile. Afin d'écarter toutes similitudes avec des systèmes en étoile denses, c'est-à-dire possédant un très grand nombre de branches et présentant plutôt une géométrie sphérique, des étoiles de fonctionnalité réduite sont l'objet de notre étude. Nous avons choisi d'étudier des étoiles avec quatre et six branches de polyacrylate en présence de différents contre-ions. Ces ions, de signe opposé à celui des charges présentes sur les chaînes de polymères, se déplacent plus ou moins librement dans la solution et permettent ainsi de remplir la condition d'électroneutralité. La recherche expérimentale que nous avons alors débutée il y a trois ans, a pour objectif de "découvrir" et de comprendre le comportement de ces systèmes polyélectrolytes en étoile en solution, tout en le comparant à des systèmes plus classiques de polyélectrolytes linéaires.

Après avoir, dans un premier temps, dressé le bilan des travaux effectués jusqu'à ce jour sur les polyélectrolytes, d'un point de vue théorique et expérimental, la synthèse de ces systèmes sera détaillée. Nous évoquerons les moyens mis en œuvre, la technique de polymérisation ainsi que les modifications chimiques, qui ont permis d'aboutir à des étoiles polyélectrolytes de polyacrylate.

La troisième partie de ce mémoire sera consacrée à l'objectif même de notre travail, c'est-à-dire l'étude du comportement en solution des étoiles polyélectrolytes. Nous développerons successivement les résultats obtenus par des expériences de diffusion de lumière, de rayons X et de rhéologie. Les conclusions de ce travail résumant les principales avancées dans le domaine seront suivies d'une partie annexe de techniques expérimentales qui regroupera toutes les techniques utilisées ainsi que les modes opératoires mis en place.

# **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**



Hermann Staudinger fut l'un des pionniers dans le domaine des polymères et des polyélectrolytes puisque dès 1929, il synthétisa le poly(acide acrylique) PAA [2]. Une dizaine d'années plus tard, un de ses étudiants Werner Kern publiait une série d'articles traitant des changements de comportement du PAA lors de sa neutralisation [5, 6]. Les articles de Kern furent les premiers à décrire quelques caractéristiques essentielles des macromolécules chargées comme notamment une augmentation importante de la viscosité au cours de la neutralisation du PAA.

Après la seconde guerre mondiale, Kuhn et ses collaborateurs [7] ont tenté de déterminer les concepts théoriques pouvant expliquer le comportement de ce type de macromolécules. En 1952, la première revue portant sur la thématique des polyélectrolytes apparaît dans *Annual Review of Physical Chemistry*. Depuis, les polyélectrolytes font l'objet d'un grand nombre de travaux. Différents aspects ont été traités d'un point de vue théorique et certaines notions spécifiques ont été introduites comme notamment le concept de condensation des contre-ions (appelée condensation de Manning). Simultanément, le développement et la mise en place de techniques expérimentales comme par exemple la diffusion de lumière, de neutrons et de rayons X aux petits angles ou encore les mesures de viscosité ont permis d'étudier ces systèmes qui possèdent, du fait des charges présentes sur les chaînes de polymères, des propriétés intéressantes, différentes de celles des polymères neutres. Avant de détailler quelques concepts généraux et de faire un point sur les travaux menés jusqu'à ce jour, aussi bien sur les systèmes linéaires que sur les systèmes présentant des architectures plus complexes comme les étoiles, il est important de définir dans un premier temps ce qu'est un polyélectrolyte.

## I. DÉFINITION ET CLASSIFICATION DES POLYÉLECTROLYTES

Les polyélectrolytes peuvent être définis comme des macromolécules chargées possédant un nombre important de groupes ionisables : ces groupes se dissocient en solution complètement ou partiellement selon la polarité du milieu pour donner des polyions (polyanions ou polycations). A chaque groupe ionisé est alors associé un contre-ion de signe opposé qui se déplace plus ou moins librement dans la solution et qui permet de remplir la condition d'électroneutralité du système. La Figure 1 représente de façon schématique un polyélectrolyte en solution.

## Partie Bibliographique

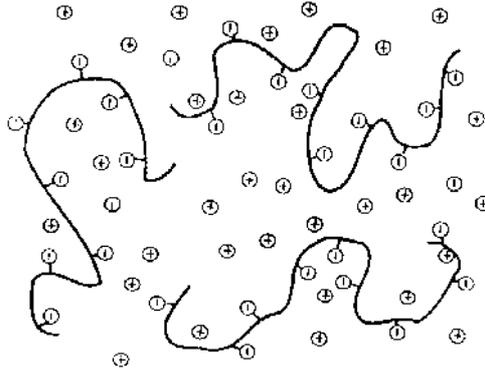


Figure 1: Représentation schématique d'un polyélectrolyte (anionique) en solution

Dans la réalité, les contre-ions ont tendance à s'accumuler dans le voisinage immédiat du polyion alors que les co-ions, qui sont les ions de même charge que celle portée par le polyion, y sont globalement exclus.

Les solutions de polyélectrolytes se comportent différemment des solutions de polymères non chargés ou d'électrolytes de faible masse molaire. L'origine de ces particularités résulte de la combinaison des propriétés dues aux chaînes de polymère proprement dites et de celles dues aux interactions entre charges. Ainsi, les polyélectrolytes présentent des propriétés spécifiques, que nous détaillerons ultérieurement, qui sont dues essentiellement aux interactions électrostatiques présentes dans le milieu, provenant des charges portées par le polyion. Nous pouvons alors distinguer des interactions intramoléculaires, c'est-à-dire des interactions à l'intérieur d'une même molécule (conformation de la chaîne, condensation des contre-ions) mais aussi des interactions intermoléculaires qui sont des interactions coulombiennes entre polyions.

Les polyélectrolytes peuvent être qualifiés de fort ou de faible. Un polyélectrolyte fortement chargé voit tous ces groupes ionisables se dissocier lors de sa solubilisation dans un solvant alors que ceux d'un polyélectrolyte faiblement chargé ne se dissocient que lors d'une neutralisation (lors d'un changement de pH notamment). Typiquement, le poly(styrène sulfonate) noté PSSNa ainsi que le poly(acide méthacrylique) peuvent être pris respectivement comme exemple de polyélectrolyte fort et faible.

Selon leur origine, deux types de polyélectrolytes sont généralement distingués : les polyélectrolytes naturels (les polysaccharides, l'ADN...) et les polyélectrolytes synthétiques (comme le PSSNa, le poly(acide acrylique) PAA...). La plupart des macromolécules biologiques (protéines, polysaccharides, acides nucléiques, ADN) sont en effet des polyélectrolytes puisque, de part leurs fonctions biologiques, elles interagissent continuellement entre elles et avec d'autres ions présents dans tous les corps vivants. L'ADN

est notamment l'un des polymères les plus fortement chargés présentant une charge négative tous les 3 Å (c'est à dire tous les  $3 \cdot 10^{-10}$  mètres) environ. La compréhension des phénomènes touchant à ces polyélectrolytes biologiques est devenue un enjeu important dans le domaine scientifique, pouvant entraîner à long terme des répercussions au niveau de la recherche médicale. C'est pourquoi, les études menées sur les polyélectrolytes en solution aqueuse occupent une place prédominante puisque ce sont des conditions proches de celles rencontrées dans les corps vivants. De ce fait, les travaux réalisés en milieu organique sont plus rares. Cette situation peut aussi s'expliquer par le fait que les polyélectrolytes, avec une densité de charge importante, sont difficilement solubles dans les solvants organiques. Pourtant, les études sur les polyélectrolytes en milieu non aqueux permettent d'aider à comprendre de façon plus générale le comportement de ces macromolécules chargées. En effet, les solvants organiques présentent des constantes diélectriques différentes de celle de l'eau, ce qui entraîne des modifications au niveau des interactions électrostatiques. De plus, malgré le fait que l'eau soit très accessible, elle reste un solvant assez complexe qui se dissocie en ions ( $H^+$  et  $OH^-$ ) pouvant affecter le comportement en solution des polyélectrolytes. De notre côté, nous avons choisi d'étudier des polyélectrolytes en milieu aqueux afin notamment de pouvoir plus facilement les comparer à des travaux préalablement réalisés. Nous allons donc, dans ce mémoire, nous focaliser sur les travaux réalisés en solution aqueuse.

Outre leurs origines, les polyélectrolytes peuvent être classés d'un point de vue architectural. Cette classification, qui est la plus largement utilisée, distingue quatre types de polyélectrolytes:

- les polyélectrolytes flexibles où les chaînes de polymères peuvent se replier facilement comme le PSSNa, le poly(acide méthacrylique) PMA, le poly(acide acrylique) PAA, les polypeptides (poly-L-lysine)
- les polyélectrolytes semi-rigides dits de type "*worm like*" où les chaînes présentent une certaine rigidité comme certains polysaccharides naturels (xanthane, succyloglucane...)
- les polyélectrolytes rigides dits de type "*rod like*" pouvant être représentés schématiquement sous forme de cylindre, les fragments d'ADN avec une longueur inférieure à 50nm (puisque au dessus de celle-ci, l'ADN est de type semi-rigide) constituent le système polyélectrolyte le plus représentatif de cette catégorie mais nous pouvons aussi citer les whiskers (microcristaux de cellulose)
- les polyélectrolytes globulaires dont la forme et la conformation sont peu sensibles au milieu environnant comme par exemple les particules de latex, les colloïdes minéraux ou encore certaines protéines compactes (l'héparine).

Depuis plus de 50 ans, les propriétés de ces différents types de polyélectrolytes en solution sont étudiées. Pourtant, l'origine de ces dernières soulèvent toujours un grand nombre de questions. Avec l'avènement de nouvelles techniques expérimentales pouvant être appliquées à l'étude de ce type de système ainsi qu'avec le développement de nouveaux concepts théoriques, les travaux sur les polyélectrolytes ont de nouveau suscité l'engouement des scientifiques. Ainsi, dans ce chapitre, nous allons présenter quelques concepts théoriques généraux avant de faire le point sur les travaux menés jusqu'à ce jour sur les polyélectrolytes en milieu aqueux. Une partie importante sera consacrée aux études sur les polyélectrolytes linéaires qui représentent quasiment la totalité des travaux effectués puis nous nous attarderons sur les travaux portant sur les polyélectrolytes présentant une architecture plus complexe comme les polyélectrolytes en étoile qui constituent l'objet de ce travail.

## II. QUELQUES CONCEPTS THÉORIQUES GÉNÉRAUX

### II.1. LA CONDENSATION DES CONTRE IONS

De part leur structure chimique, les polyélectrolytes devraient présenter un certain nombre de charges provenant de la dissociation du contre-ion et du polyion (appelé aussi macroion) lors de la solubilisation du système. Pourtant, dans la plupart des cas, cette configuration ne peut être obtenue. Si la densité de charge dépasse un certain seuil, les contre-ions se condensent sur la surface du polyion et réduisent alors la charge totale de celui-ci. Pour caractériser la charge du polyion, la notion de degré de neutralisation (ou taux de charge) a été introduite. Cette grandeur, notée  $\alpha$ , se définit comme le rapport du nombre de groupe réellement ionisé (en tenant compte du phénomène de condensation que nous allons décrire) sur le nombre total de groupes ionisables.

Le concept de condensation des contre-ions, introduit au Japon par Imai et Onishi [8], puis décrit par Oosawa [9], fut ensuite longuement discuté par Manning [10, 11]. Le nom de ce dernier est d'ailleurs souvent associé à ce phénomène puisque la condensation des contre-ions est régulièrement mentionnée sous le terme "condensation de Manning".

Le modèle développé par Manning dans le cas de polymère chargé, de type "*worm like*" infiniment long, tente de comprendre et de quantifier ce phénomène de condensation. Il permet aussi de calculer théoriquement la charge réelle du polyion, appelée aussi charge réduite (ou charge effective), en tenant compte de ce phénomène. Suivant ce modèle, les

contre-ions se condensent lorsque la distance entre les charges portées par le polyion atteint une certaine limite, déterminée par la constante diélectrique du solvant. Ainsi, la théorie de Manning dite aussi de Oosawa-Manning définit le paramètre  $\zeta = \frac{l_B}{b}$  où  $b$  représente la distance moyenne entre les charges du polyion (provenant de la dissociation) et où  $l_B$  est la longueur de Bjerrum, dépendante de la constante diélectrique du milieu :

$$l_B = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon k T} \text{ avec } e : \text{ charge électrique élémentaire, } \epsilon_0 : \text{ permittivité du vide, } \epsilon :$$

constante diélectrique du milieu,  $kT$ : le facteur d'énergie de Boltzman.

Lorsque ce paramètre  $\zeta$  atteint la valeur critique  $\zeta_{\text{crit}} = Z^{-1}$  où  $Z$  est la valence du contre-ion (c'est-à-dire  $\zeta_{\text{crit}} = 1, 1/2, 1/3$  pour, respectivement, des contre-ions monovalents, divalents et trivalents), les contre-ions ont tendance à se condenser. En considérant des contre-ions monovalents ( $Z=1$ ), le phénomène de condensation est prédominant lorsque  $\zeta > 1$  et n'existe pas pour  $\zeta < 1$ . La distance minimale entre 2 charges provenant de la dissociation entre le contre-ion et le polyion est atteinte lorsque  $\zeta=1$ , c'est-à-dire pour  $b=l_B$ .

La théorie de Manning doit être employée avec précaution lorsqu'elle est appliquée à des polyélectrolytes linéaires réels (c'est-à-dire de longueur finie) et à des polyélectrolytes présentant une structure plus complexe. Pour des systèmes polyélectrolytes réels, où l'hypothèse d'une conformation cylindrique ne correspond pas tout à fait à la réalité (même si les répulsions électrostatiques tendent à étirer les chaînes), l'utilisation quantitative de la théorie de condensation peut être remise en question. En effet, pour déterminer la longueur de Bjerrum, il est nécessaire de connaître la constante diélectrique du milieu  $\epsilon$ . Or, si l'on considère un polyélectrolyte relativement flexible, les forces coulombiennes agissent dans des régions où l'on devrait prendre en compte l'influence des segments de polymère pour déterminer la constante diélectrique exacte du milieu et ne pas considérer la constante diélectrique du solvant pur.

Différentes équipes de chercheurs ont tenté d'améliorer cette théorie [12-14] en étudiant l'influence de la force ionique ou les affinités chimiques spécifiques entre le contre-ion et le polyion. Notons cependant que la théorie de Manning ainsi que celles qui en dérivent, ne décrivent pas de manière rigoureuse l'état des contre-ions condensés. La présence de liaisons entre le contre-ion condensé et le polyion, ainsi que la présence de contre-ions regroupés en un nuage ionique dans le voisinage très proche de la chaîne de polyion, sont les hypothèses les plus probables concernant le lien entre les polyions et les contre-ions se condensant.

Des simulations ainsi que des travaux expérimentaux ont permis de tester la théorie de Manning. Remarquons que la condensation des contre-ions est un phénomène indirectement mis en évidence de manière expérimentale par la diminution de la charge effective du polyion. Zimm et Le Bret <sup>[15]</sup> ont ainsi testé ce modèle par des simulations de type Monte Carlo. Ils ont montré qu'un polyélectrolyte avec une géométrie sphérique présente un phénomène de condensation des contre-ions moins important qu'un polyélectrolyte linéaire. De plus leurs travaux ont permis de conclure que le phénomène de condensation dépend de la concentration en polymère  $C_p$ , et qu'il est d'autant plus important lorsque l'on se rapproche de la concentration de recouvrement des chaînes ( $C_p^*$ ). Parallèlement à ces simulations, des études expérimentales <sup>[16]</sup> montrent une diminution réelle de la charge effective des polyélectrolytes étudiés. Elles vérifient ainsi l'existence du phénomène de condensation puisque la réduction de la mobilité des contre-ions, déterminée par des mesures électrophorétiques, a été observée à  $\zeta=1$  <sup>[17]</sup>.

La condensation des contre-ions est un phénomène important qui joue un rôle non négligeable et qui influence le comportement des chaînes de polyelectrolytes en solution. En effet, d'après la définition du paramètre  $\zeta$  (lié à la température puisque  $l_B$  est proportionnelle à  $T^{-1}$ ), le phénomène de condensation est de plus en plus prononcé lorsque la température diminue. Cette condensation accrue peut engendrer l'effondrement des chaînes sur elles-mêmes ("*collapse*") <sup>[18]</sup>. La condensation des contre-ions dépend aussi fortement du solvant puisque  $\zeta$  est lié à la constante diélectrique du milieu. En tenant compte de ces dépendances, Schiessel et Pincus <sup>[19]</sup> ont construit des diagrammes d'état de polyélectrolyte en solution en fonction de la qualité du solvant mais aussi de la température. Ils ont aussi étudié l'influence de la force ionique et de la concentration des chaînes afin d'établir les lois d'échelle permettant de relier la longueur totale d'un polyélectrolyte à des paramètres tels que le degré de polymérisation DP et la longueur de Bjerrum  $l_B$  <sup>[20]</sup>.

Pour résumer, le phénomène de condensation des contre-ions existe lorsque  $\zeta > 1$ , c'est-à-dire lorsque la distance entre deux sites du polyion portant des charges atteint une certaine limite, qui est égale, pour des contre-ions monovalents, à la longueur de Bjerrum  $l_B$ . Si la distance entre les sites est inférieure à  $l_B$ , tous les contre-ions ne peuvent se dissocier librement et certains se condensent sur les chaînes du polyion. Par exemple, dans l'eau à 25°C, la distance minimale entre 2 charges provenant de la dissociation contre-ion / polyion est d'environ 7 Å (valeur de la longueur de Bjerrum associée). Lorsque le phénomène de condensation est présent, une fraction de monomères chargés égale à  $1 - \frac{b}{l_B}$  (dans le cas de contre-ions

monovalents) est complètement neutralisée. La plupart des polyélectrolytes synthétiques, avec un squelette vinylique, présentent un monomère dont la taille est de l'ordre de 2,5 Å. En conséquence, la limite à partir de laquelle les contre-ions se condensent est atteinte si plus de un monomère sur trois est chargé. Dans ce cas, la densité de charge effective est de l'ordre de 0,35. Rappelons enfin qu'il est difficile d'imaginer le comportement exact des contre-ions condensés puisque le statut de ces derniers n'est pas réellement connu.

## **II.2. LA LONGUEUR DE PERSISTANCE**

Connaître la conformation des chaînes dans le cas de polymères linéaires chargés se révèle être un problème plus complexe que pour les polymères neutres puisque les interactions électrostatiques présentes dans les systèmes polyélectrolytes ont une grande influence. Un des paramètres permettant de déterminer la conformation d'une chaîne de polymère est la longueur de persistance  $L_p$ . Cette longueur mesure la distance sur laquelle une chaîne de polymère suit la même direction, elle reflète donc la rigidité de la chaîne. Dans le cas particulier des polyélectrolytes, cette longueur de persistance ne peut être déterminée comme pour les polymères neutres du fait des charges présentes qui tendent à étirer les chaînes. Ainsi, pour caractériser la conformation d'un polyélectrolyte linéaire, la notion de longueur de persistance électrostatique a été introduite dès 1977. Indépendamment, Odijk <sup>[21]</sup> ainsi que Skolnick et Fixman <sup>[22]</sup> présentèrent des théories très similaires pour prendre en considération la contribution des interactions électrostatiques sur la rigidité de la chaîne. Dans leurs modèles respectifs, communément appelé le modèle OSF, la longueur de persistance dite électrostatique, qui tient compte de l'étirement des chaînes dû aux interactions électrostatiques, contribue à la longueur de persistance totale. Cette dernière est alors définie comme la somme de deux termes. L'un est relatif à la rigidité propre de la chaîne sans tenir compte des charges : la longueur de persistance intrinsèque du polymère  $L_p$  ; l'autre prend en considération la rigidité de la chaîne due aux interactions électrostatiques : la longueur de persistance électrostatique  $L_e$ .

$$L_t = L_p + L_e \text{ avec } L_e = \frac{l_B}{4 K^2 b^2}$$

où  $l_B$  : la longueur de Bjerrum

$K^{-1}$ : la longueur de Debye Hückel dénommée aussi longueur d'écran de Debye. Cette longueur, introduite par Debye Hückel, est un paramètre mettant en évidence la thermodynamique des électrolytes. Pour une solution de polyélectrolytes de concentration

molaires  $C_M$  ayant un taux de charge (fraction d'unité de monomère chargé)  $\alpha$ , en présence de sel monovalent à une concentration molaire en sel  $C_{sel}$ ,  $K^2$  est alors donné par  $K^2 = 4 \pi l_B (\alpha C_M + 2 C_{sel}) N_A = 8 \pi N_A l_B I$  avec  $N_A$  : la constante d'Avogadro,  $I$  : la force ionique ( $I = \frac{1}{2} (\alpha C_M + 2 C_{sel})$ ).

$b$  : la distance entre les sites du polyion porteurs de contre-ions .

L'expression de  $Le$  ci-dessus a été définie sans prendre en considération le phénomène de condensation des contre-ions (qui a pour conséquence de réduire la densité de charge du polymère considéré). Pour tenir compte de ce phénomène, Odijk et Houwaart [23] modifièrent l'expression de la longueur de persistance électrostatique en combinant les équations de  $Le$  et

de  $\zeta$  :  $Le = \frac{\zeta^2}{4 K^2 l_B}$ . Lorsque la densité de charge atteint sa limite, c'est-à-dire lorsque  $\zeta \geq 1$ ,

Odijk [24] a montré que la longueur de persistance pouvait s'écrire plus simplement sous la forme :  $Le = \frac{1}{4 K^2 l_B}$ .

Les relations données ci-dessus ont été validées lorsque  $L_p$  est plus grande que la longueur de Bjerrum (ce qui est vrai pour la plupart des chaînes de polyélectrolytes). Odijk [21], qui suggéra dans un premier temps la condition  $Le < L_p$ , se ravisa deux ans plus tard dans un papier théorique [24] où il explique que les relations sont valables pour  $Le > L_p$  et pour une longueur de persistance totale supérieure à la longueur de Debye Hückel, condition définie sous le terme "*local stiffness approximation*" par Skolnick et Fixman [22]. Concernant la dépendance de cette longueur de persistance électrostatique en fonction de la force ionique  $I$ , la théorie OSF prédit pour des solutions de force ionique importante, une variation en  $I^{-1}$  alors que la plupart des résultats expérimentaux ne confirment pas cette relation et montrent plutôt une relation en  $I^{-1/2}$  [25]. S'appuyant sur la théorie OSF, Fixman [26] et Le Bret [27] développèrent indépendamment, un modèle plus sophistiqué. Ces deux modèles similaires ne peuvent être présentés sous forme d'expressions analytiques et donnent une longueur de persistance électrostatique en fonction notamment du rayon ionique, de la densité de charge linéaire et du paramètre de Debye Hückel. Ces modèles présentent quelques variations vis-à-vis des résultats prévus par la théorie OSF. En effet, si les longueurs de persistance électrostatiques prévues sont quasiment identiques à faible force ionique quelle que soit la théorie considérée, les points de vue divergent à force ionique plus importante. Dans ce domaine, la dépendance de  $Le$  en fonction de la force ionique  $I$  est différente de celle prédite par la théorie OSF puisque cette fois, la théorie annonce une variation en  $I^{-1/4}$  pour des concentrations en sel de

l'ordre de 1 molaire. Dans le cas particulier de l'ADN, les valeurs calculées par le modèle de Le Bret sont proches des valeurs expérimentales déterminées par Borovoch [28] et ses collaborateurs dans un milieu à forte force ionique et par Hagerman [29] dans un domaine de faible force ionique. De même, Tricot [25] montra une meilleure concordance des résultats expérimentaux et théoriques avec le modèle de Le Bret et Fixman qu'avec celui OSF en ce qui concerne des polyélectrolytes flexibles tels que le poly(styrène sulfonate) PSSNa et le poly(acrylate de sodium) PANa.

Concernant la dépendance de la longueur de persistance en fonction du degré d'ionisation (ou taux de charge), des controverses demeurent. Muroga et al. [30] affirment à travers des travaux réalisés sur le polyacide acrylique PAA et le poly(acide méthacrylique) PMA que la longueur de persistance est quasiment indépendante du degré d'ionisation. Ils trouvent seulement une légère dépendance de l'étirement de la chaîne pour des forces ioniques comprises entre 0,01 et 0,1 M. De leur côté, Plestil et ses collaborateurs [31, 32] ont observé une augmentation de la longueur de persistance pour un taux de charge  $\alpha$  supérieur à 0,2. En utilisant des mesures de diffusion de neutrons et de rayons X, ils observent que la longueur de persistance d'une chaîne de poly(acide méthacrylique) passe de 0,8 nm pour un degré d'ionisation faible ( $\alpha < 0,2$ ) à 1,2 nm pour des degrés de ionisation plus importants ( $0,2 \leq \alpha \leq 0,5$ ).

Barrat et Joanny [33] ont aussi discuté la théorie OSF. Leurs travaux prennent en compte l'effet de fluctuation de la configuration de la chaîne polyélectrolyte sur le calcul de la composante électrostatique de la longueur de persistance. Ces fluctuations doivent en effet jouer un rôle non négligeable en ce qui concerne la rigidité du système. Ils ont ainsi montré que les équations de la théorie OSF sont correctes et applicables dans le cas de polyélectrolytes dont les chaînes sont rigides et ne conviennent pas aux polyélectrolytes avec des chaînes flexibles (c'est-à-dire lorsque la longueur de persistance est très inférieure à la longueur totale de la chaîne). Leurs résultats indiquent pour les polyélectrolytes flexibles que  $L_e$  est proportionnelle à  $K^{-1}$ , c'est-à-dire à  $I^{-1/2}$ , comme observé pour différents systèmes polyélectrolytes [25]. Ha [34] et ses collaborateurs sont arrivés à travers leurs travaux aux mêmes conclusions.

Plus récemment [35], le concept de longueur de persistance a été repris et une nouvelle terminologie a été introduite pour illustrer les différentes longueurs de persistance que l'on peut séparer selon la manière dont elles sont exprimées théoriquement. Les auteurs de ce travail, ont ainsi pu distinguer quatre types de longueurs. Les trois premières sont basées sur la notion d'orientation. La longueur de persistance représente la distance entre laquelle deux monomères non consécutifs (se trouvant à l'extrémité du tronçon de chaîne observé)

présentent une orientation totalement indépendante (non corrélée). La dernière définition se base, quant à elle, sur la notion de distance. La longueur de persistance représente alors la distance à partir de laquelle il n'est plus possible de calculer la distance entre deux monomères non consécutifs simplement à partir des données relatives propres à ce monomère (c'est-à-dire sa longueur et l'angle formé entre 2 monomères).

Pour conclure, notons que différentes méthodes permettent la détermination expérimentale de la longueur de persistance. Comme nous le verrons un peu plus loin dans ce mémoire, des mesures de diffusion de lumière [36, 37], de neutrons [38, 39] et de rayons X [30] ainsi que des mesures de viscosité ont été principalement utilisées pour extraire la longueur de persistance de systèmes polyélectrolytes même si certaines simulations [40] ou mesures de biréfringence [41] ont aussi été mises à profit.

### **II.3. QUELQUES POINTS DE VUE THÉORIQUES**

L'existence de groupements chargés sur les chaînes de polymères sont à l'origine d'interactions inter et intramoléculaires différentes de celles des polymères neutres. Ces interactions, plus fortes et agissant à plus grande échelle que celles des polymères non chargés, ont une importance considérable sur les propriétés des solutions de polyélectrolytes. Les interactions intramoléculaires, qui agissent aussi bien à courte qu'à longue portée, sont directement liées et affectées par la nature électrostatique des systèmes polyélectrolytes. Les interactions à courte portée contribuent à l'étirement de la chaîne et jouent ainsi sur la longueur de persistance alors que les interactions à longue portée contribuent aux effets de volume exclu (dans un bon solvant) et influencent aussi les interactions intermoléculaires. Dans tous les cas, la force des interactions électrostatiques peut être atténuée par l'ajout d'un simple électrolyte, ce qui entraîne alors un effet d'écrantage dû aux ions présents dans la solution. Cependant une trop forte concentration en sel ajouté peut affecter la qualité du solvant. Par exemple, une solution avec une concentration en sel NaCl égale à 4,17M à 25°C est identifiée comme étant un solvant  $\theta$  pour le poly(styrène sulfonate) PSSNa. De même, une solution aqueuse à une concentration en sel NaBr de 1,5M et à 15°C est un solvant  $\theta$  pour le poly(acrylate de sodium) PANa. Avec des concentrations en sel nécessaires à écranter les interactions électrostatiques (sans atteindre les conditions  $\theta$ ), le comportement des solutions de polyélectrolytes est tout à fait comparable à celui des solutions de polymères neutres, relativement bien connu.

Dans le domaine des très faibles forces ioniques, des phénomènes spécifiques apparaissent pour les solutions de polyélectrolytes. La plupart des résultats expérimentaux obtenus par différentes techniques dans ces conditions ont alors été qualifiés de surprenants, d'anormaux, d'exceptionnels ou encore d'extraordinaires indiquant ainsi une différence de comportement non ou mal expliquée vis-à-vis de celui des polymères neutres. Nous reviendrons dans les chapitres suivants sur ces phénomènes atypiques mais nous pouvons d'ores et déjà citer l'apparition d'un maximum électrostatique pour l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde ou encore la présence d'un maximum pour la viscosité réduite à de très faibles concentrations en polymère.

Différents modèles théoriques ont tenté d'expliquer ces phénomènes en interprétant les résultats expérimentaux. Dès 1954, Lifson et Katchalsky <sup>[42]</sup> proposent un modèle où les polyélectrolytes sont représentés sous forme de cylindres uniformément chargés ayant tendance à se repousser du fait des fortes interactions électrostatiques et s'arrangeant alors parallèlement les uns aux autres pour former une structure hexagonale. Ce modèle se révèle cependant incapable de fournir des explications sur le comportement des solutions de polyélectrolytes à fortes concentrations. De Gennes et ses collaborateurs <sup>[43]</sup> étudièrent alors le comportement des solutions de polyélectrolytes en fonction de la concentration en polymère  $C_p$ . Ils détaillèrent un modèle pour les polyélectrolytes flexibles à faible force ionique. Leurs résultats mettent en évidence différents régimes de concentration ainsi que leurs concentrations critiques. Aux plus faibles concentrations (en régime dilué), les différentes chaînes de polyions ne peuvent pas s'interpénétrer et sont relativement éloignées les unes des autres. Les chaînes sont alors relativement étirées et orientées aléatoirement du fait des interactions intermoléculaires faibles (puisque les molécules sont éloignées). A des concentrations légèrement plus élevées, les chaînes ne s'interpénètrent toujours pas mais, du fait de leurs rapprochements, les interactions électrostatiques entre polyions deviennent de plus en plus importantes. De Gennes et ses collaborateurs prédisent alors que les polyions s'organisent en structure périodique tridimensionnelle. Ce domaine de concentration a alors été défini par les auteurs comme un régime dilué ordonné et explique la dépendance en  $1/3$  de la position du maximum de l'intensité diffusée observé en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$ . En augmentant encore la concentration, les différentes chaînes s'interpénètrent, c'est le régime semi-dilué. Dans ces conditions, une longueur de corrélation caractéristique, notée  $\xi$ , est introduite comme dans le cas des solutions de polymères neutres en régime semi-dilué. La seule différence réside dans le fait que pour les macromolécules chargées, il n'y a pas de contact direct, réel entre les chaînes de part l'existence des

interactions électrostatiques répulsives. Dans ce domaine de concentration, de Gennes propose plusieurs arrangements possibles entre les chaînes : une structure hexagonale de cylindres rigides, une structure cubique et une phase isotrope où les chaînes sont enchevêtrées et donc partiellement flexibles. La dernière proposition s'est révélée la plus probable, la structure isotrope indique alors que dans ce régime, il n'y a pas d'orientation privilégiée des chaînes de polyion. Dans ce modèle, chaque chaîne est alors représentée comme une succession de segments connectés entre eux et aléatoirement orientés. Si l'on considère un seul segment, les effets électrostatiques dominent et induisent une conformation étirée alors qu'entre les différents segments, les interactions sont complètement écrantées. La distance moyenne entre deux proches voisins semble alors être directement fonction de  $C_p^{1/2}$ . L'addition d'un simple électrolyte provoque quel que soit le régime considéré (dilué ou semi-dilué) la transition du système d'un état "ordonné" à "désordonné".

Le modèle isotropique de de Gennes a été repris par Odijk [24] qui propose de nouvelles relations se basant sur le concept de longueur de persistance. Ce concept, développé précédemment (II.2), traite de l'influence des interactions électrostatiques de système polyélectrolytes sur la rigidité locale des chaînes de polyion. Odijk recalcula alors les concentrations de transition entre les régimes dilués et semi-dilués et en introduisit une nouvelle, située entre le régime semi-dilué ordonné et un régime semi-dilué désordonné apparaissant à de très fortes concentrations en polymères.

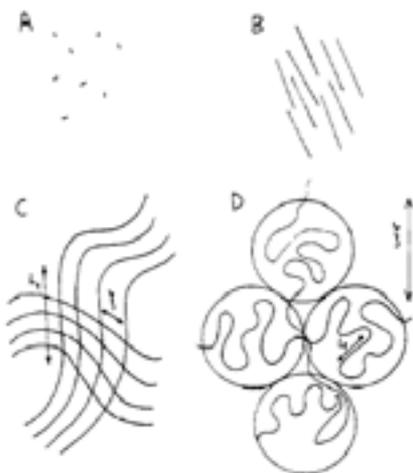


Figure 2: Représentation des régimes de concentration définis par Odijk.[24]

Région A : régime très dilué où les interactions entre polyions sont négligeables  $C_p < C_p^*$

Région B : limite entre régime dilué et semi-dilué où les polyions interagissent fortement

Régime C : régime semi-dilué  $C_p > C_p^*$

Régime D : régime concentré  $C_p^* < C_p < C_p^{**}$

Ainsi Odijk distingue deux concentrations critiques  $C_p^*$  et  $C_p^{**}$ . La première  $C_p^*$  est la concentration à laquelle les chaînes s'interpénètrent et commencent à former un réseau tridimensionnelle tandis que la seconde  $C_p^{**}$  est la concentration à laquelle le réseau commence à s'effondrer sur lui-même. Lorsque  $C_p^* < C_p < C_p^{**}$ , les chaînes peuvent être

représentées comme une chaîne idéale constituées de *blobs* avec une dimension moyenne  $\xi$ , chaque *blob* étant une chaîne de type "worm like" avec son volume exclu (voir Figure 2).

Pour chaque domaine de concentration, Odijk a déterminé des lois d'échelle pour  $\xi$  et pour la longueur des chaînes présentes (distance entre le premier et le dernier monomère de la chaîne). L'étude d'Odijk est la première approche quantitative qui aborde le domaine complexe des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté ("*salt free solution*") se basant sur des propriétés microscopiques comme notamment la longueur de contour, la densité de charge, la longueur de persistance. Dans le but de tester ces prédictions théoriques quantitatives, de nombreuses études ont été menées sans parvenir précisément à les vérifier. Se basant sur l'approche de Odijk et celle de Le Bret <sup>[27]</sup> sur la longueur de persistance, Kaji et ses collaborateurs <sup>[44]</sup> ont proposé, quant à eux, un diagramme de phase pour les solutions aqueuses de polyélectrolytes sans sel ajouté en fonction du degré de polymérisation  $N$  (ou  $DP$ ) et de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$ , où les régimes dilués et semi-dilués sont divisés en différents sous régimes que nous ne détaillerons pas ici.

Une autre approche du modèle isotropique a été présentée par Witten et Pincus <sup>[45]</sup>. Ils accentuent le rôle de l'écrantage du polyion dans une solution semi-diluée de chaînes interpénétrées. La longueur de persistance du polymère chargé est alors influencée non seulement par l'écrantage dû aux contre ions mais aussi dû aux autres polyions. D'autres modèles ont tenté de trouver des explications aux différents phénomènes observés expérimentalement. Ainsi le modèle d'Ise <sup>[46, 47]</sup> a été élaboré à partir d'observations microscopiques sur des particules de latex chargées. Des domaines ordonnés et désordonnés semblent coexister au sein d'une même solution. Certaines particules s'ordonnent alors que le reste de la solution est désordonné, chaque particule peut circuler librement d'un domaine à l'autre et, cependant, l'ordre tridimensionnel est présent dans la solution. Cet ordre est considéré comme responsable de l'apparition du maximum visible lors de l'étude de l'intensité diffusée. Dans le cas de polyélectrolytes flexibles linéaires qui, souvent, ne présentent pas des dimensions suffisantes pour des observations microscopiques directes, l'auteur suppose l'existence de chaînes avec une conformation assez compacte formant une structure similaire. Il imagine donc des pelotes isolées, créant un ordre tridimensionnel, qui coexistent avec des régions où les chaînes sont désordonnées. Le mécanisme de formation des domaines proposés par le modèle d'Ise ("*two-state three-dimensional model*") suppose que les interactions attractives entre les polyions l'emportent sur les interactions répulsives. Une idée similaire a aussi été proposée par Schmitz <sup>[48]</sup> où les interactions attractives trouvent leur origine dans la dynamique des contre-ions. La distribution des contre-ions autour du polyion n'est pas tout à

fait symétrique et uniforme, ce qui entraîne des interactions à longue portée entre les différents dipôles. Les contre-ions diffusent très rapidement et sont alors capables de se "partager" entre différents polyions dans l'intervalle de temps nécessaire à la relaxation des chaînes. En d'autres termes, un contre-ion est partagé simultanément par différents polyions ce qui entraîne une dynamique non totalement indépendante entre les polyions. Le concept de domaines présents à l'intérieur d'une même solution a aussi été utilisé pour interpréter les résultats d'expériences de diffusion dynamique de la lumière qui montrent l'existence d'un mode diffusif très lent pour des solutions de polyélectrolytes de faibles forces ioniques.

Enfin, nous pouvons citer le modèle plus récent de "collier de perles" ("*necklace model*") introduit par Dobrynin et ses collaborateurs [49]. Ce modèle tente de décrire la configuration des polyélectrolytes dans des solvants de qualité médiocre et notamment les configurations des polyélectrolytes dans l'eau. En effet, l'eau est un solvant de basse qualité pour la plupart des polyélectrolytes synthétiques puisque ces derniers présentent un squelette à caractère hydrophobe. Cette structure consiste en des segments de chaînes fortement étirés, formant alors la chaînette du collier, entre lesquels il existe des paquets de chaînes complètement repliés sur elles mêmes constituant les perles (voir Figure 3).

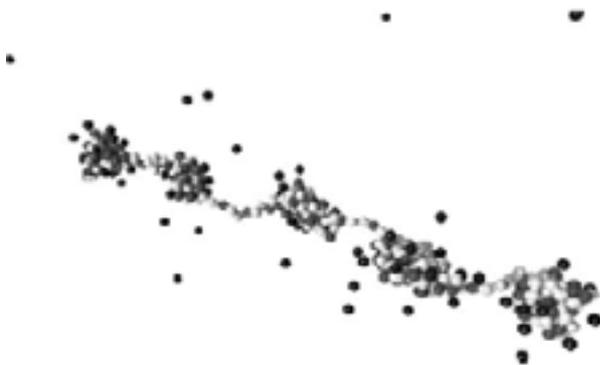


Figure 3 : Représentation de la conformation en collier de perle (Simulation effectuée par Limbach et Holm [50])

Ce modèle élaboré pour le régime dilué a été repris par Dobrynin et al. [51] pour l'étendre au régime semi-dilué en étudiant notamment les effets de cette configuration sur les propriétés statiques et dynamiques des solutions semi-diluées sans sel ajouté. Deux régimes sont distingués, l'un contrôlé par les "perles", l'autre par les segments étirés entre ces perles. Chaque régime dépend alors de la concentration en polymère qui entraîne des répulsions plus ou moins fortes entre les "perles". Les auteurs affirment que cette configuration n'est stable qu'en dessous du phénomène de condensation des contre-ions, ce qui a aussi été affirmé dans d'autres travaux [52]. De récentes simulations [50] en régime dilué tentent d'analyser cette

conformation de "collier de perles". Jusqu'à présent, des études expérimentales n'ont pu confirmé totalement ce modèle mais certaines semblent donner quelques indications en sa faveur [53].

### III. ETUDES DE POLYÉLECTROLYTES LINÉAIRES

Après avoir traité quelques concepts théoriques dans le chapitre précédent, nous allons présenter les résultats d'études expérimentales menées sur les polyélectrolytes linéaires, qui représentent la quasi-totalité des travaux effectués dans ce domaine. Les travaux que nous allons exposer, ne constituent pas une liste exhaustive mais donnent néanmoins une vue générale des avancées dans le domaine des polyélectrolytes. La plupart des résultats proviennent essentiellement d'expériences de diffusion de rayonnement (lumière, neutrons, rayons X) ainsi que de mesures de viscosité et ont pour principal objectif une meilleure compréhension du comportement de ces systèmes chargés complexes du fait des nombreuses espèces présentes simultanément (polyions, contre-ions et co-ions)

#### III.1. LES TECHNIQUES DE DIFFUSION

Depuis une trentaine d'années, les techniques de diffusion ont largement collaboré à l'étude des polyélectrolytes en solution. D'après le modèle isotropique de de Gennes, l'intensité diffusée  $I(q)$  reflète les interactions intramoléculaires mais aussi intermoléculaires et s'exprime de manière générale :  $I(q) \approx P(q)S(q)$  où  $P(q)$  est le facteur de forme et est déterminé par la taille et la forme des particules alors que  $S(q)$ , le facteur de structure, est relié aux interactions intermoléculaires et dépend notamment de la concentration en polymère et de la force ionique. Les techniques de diffusion permettent alors de comprendre le comportement de polymères (chargés ou non) en solution et de déterminer leurs structures. Ainsi, de nombreuses expériences de diffusion de lumière, de rayons X et de neutrons aux petits angles ont été réalisées. Ces techniques sont applicables car les vecteurs d'onde  $q$  (définis ci-dessous) accessibles peuvent être reliés, grâce à la loi de Bragg, à des distances du même ordre de grandeur que des distances caractéristiques rencontrées dans les systèmes polyélectrolytes.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_0} n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{ avec } \lambda_0 : \text{la longueur d'onde du faisceau incident}$$

$n$  : l'indice de réfraction du milieu

$\theta$  : l'angle de diffusion.

Deux types de diffusion peuvent être distingués : la diffusion statique et la diffusion dynamique. De façon imagée, la première est une photographie alors que la seconde est un court métrage. La diffusion statique est basée sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée par les objets en solution alors que la diffusion dynamique traite de l'évolution de l'intensité diffusée dans le temps et prend donc en considération les fluctuations temporelles dues aux mouvements de ces objets. La diffusion statique (qualifiée aussi de diffusion élastique) est utilisée pour calculer des paramètres tels que la masse molaire, le second coefficient au viriel ou encore le rayon de giration ainsi que pour déterminer la structure, la conformation des systèmes. La diffusion dynamique (dite aussi diffusion quasi-élastique) permet, comme son nom l'indique, d'étudier la dynamique des systèmes en mesurant les temps de relaxation des objets présents permettant de remonter aux coefficients de diffusion et aux rayons hydrodynamiques (correspondant au volume total déplacé lors du mouvement des objets). La combinaison des deux techniques permet alors d'avoir une vue générale de l'état du système et constitue donc une voie incontournable dans l'étude fondamentale des macromolécules et à fortiori des macromolécules chargées. Nous allons dans ce qui suit, présenter des résultats de diffusion statique aussi bien de diffusion de lumière que de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles puis nous nous pencherons sur les expériences de diffusion dynamique réalisée pour ces systèmes chargés par diffusion de lumière.

### **III.1.1. LA DIFFUSION STATIQUE (OU DIFFUSION ÉLASTIQUE)**

La diffusion statique permet d'obtenir des informations sur la structure des polyélectrolytes en solution mais aussi sur la conformation des systèmes étudiés. Cette technique a permis de mettre en évidence, pour des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté, l'existence d'un maximum de l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ , c'est-à-dire en fonction du vecteur d'onde  $q$ . Ce maximum apparaissant à un certain vecteur d'onde noté  $q_{\max}$ , est typique des solutions de polyélectrolytes puisque pour un polymère neutre, l'intensité diffusée est une courbe monotone décroissante en fonction de  $q$ .

La diffusion statique permet aussi d'obtenir des informations sur la conformation des chaînes. Cependant, nous pouvons remarquer dès à présent qu'il y a peu d'études réalisées sur la conformation des chaînes, aussi bien par diffusion statique que dynamique, vis à vis des investigations menées pour étudier plus particulièrement la structure et l'arrangement des chaînes polyélectrolytes en solution.

Dressons à présent un bilan des travaux effectués sur les polyélectrolytes linéaires par diffusion statique en détaillant successivement les études menées sur le pic de diffusion et sur la conformation des chaînes de polyélectrolytes par diffusion de lumière, de neutrons et de rayons X aux petits angles.

### **III.1.1.1. Le pic de diffusion**

Les expériences de diffusion statique menées sur les solutions de polyélectrolytes à très faible force ionique montrent l'existence d'un large pic, appelé quelquefois pic de Coulomb. De nombreuses études se sont intéressées à la variation de ce pic en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$ . Deux interprétations concernant ce maximum peuvent être distinguées. L'une est basée sur le modèle isotropique de de Gennes et explique l'existence du pic comme la conséquence d'un volume exclu électrostatique (appelé aussi trou de corrélation électrostatique), c'est-à-dire une région de l'espace autour de laquelle une chaîne de polymère chargé ne peut être en présence d'une autre chaîne. La seconde interprétation repose sur l'idée d'un ordre tridimensionnel des chaînes polyélectrolytes dans la solution. Les interactions électrostatiques imposent une distance préférentielle entre les chaînes polyélectrolytes et mènent à une "pseudo-organisation" caractérisée par un arrangement cubique des chaînes en régime dilué et à un arrangement cylindrique ou hexagonale dans le domaine semi-dilué. Le maximum de l'intensité diffusée a été largement étudié. L'influence de nombreux paramètres intrinsèques au système (tels que la concentration en polyélectrolyte, la concentration en sel ajouté, le taux de charge) a été mise en évidence ainsi que l'influence de paramètres externes comme la température ou la mise sous cisaillement du système.

#### **III.1.1.1.a. Effet de la concentration en polyélectrolyte $C_p$**

Des expériences réalisées en utilisant la diffusion de lumière, de rayons X et de neutrons ont mis en évidence un pic apparaissant à un vecteur d'onde  $q_{\max}$  pour des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté comme le montre la courbe d'intensité diffusée typique représentée Figure 4.

En 1976 <sup>[54]</sup>, des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles effectuées sur des échantillons de poly(acide méthacrylique) PMA ( $M \approx 13\,000$  g/mol) montre l'existence d'un maximum de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde, phénomène déjà observé dans les années 50 sur des polyélectrolytes naturels (comme l'ADN par exemple) <sup>[55]</sup>.

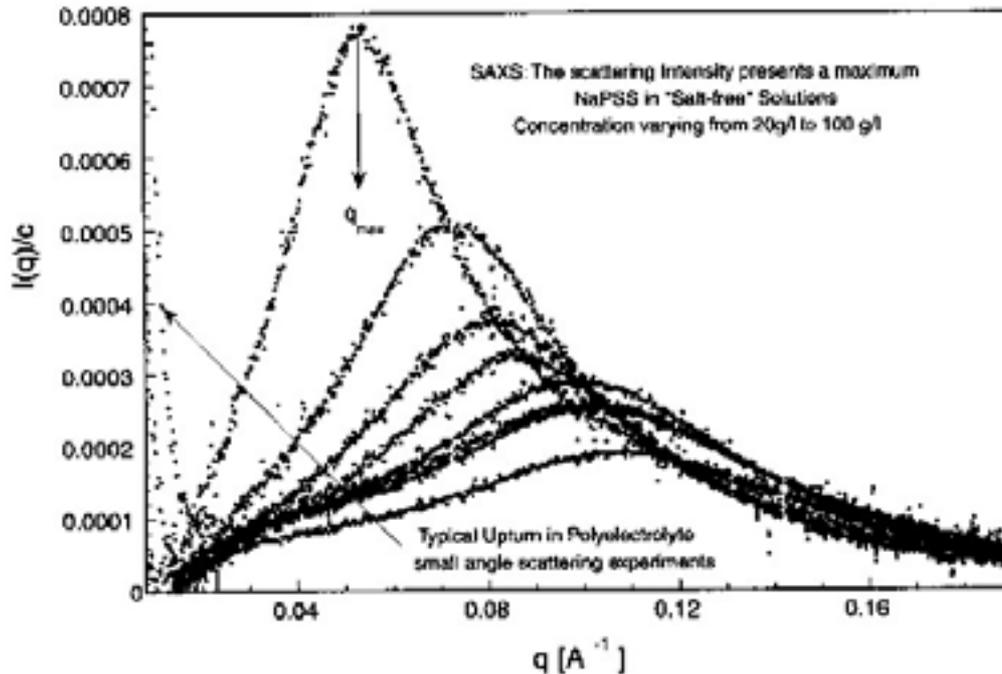


Figure 4 : Courbes de l'intensité diffusée (normalisées par la concentration en polyélectrolyte) en fonction de  $q$  pour des solutions sans sel ajouté de PSSNa à différentes concentrations. (le pic se déplace vers des valeurs de  $q$  de plus en plus grandes lorsque la concentration augmente) [59]

En 1979, des études menées sur le poly(styrène sulfonate) PSSNa par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles [56] ont aussi montré la présence d'un large pic. Il apparaît alors que la position de ce maximum se déplace vers des valeurs de  $q$  plus grandes lorsque la concentration en polyélectrolyte augmente. Dans le domaine de concentration étudié, la position du maximum  $q_{max}$  varie avec la concentration en polyélectrolyte  $C_p$  en  $C_p^{1/2}$ . Pour espérer suivre et retrouver ce pic en diffusion de lumière, Drifford et Dalbiez [57] ont étudié ce polyélectrolyte à squelette flexible avec une masse molaire importante (de l'ordre de 800 000 g/mol) et à des concentrations se situant approximativement à la transition des régimes dilué/semi-dilué. Un pic large a ainsi été observé à des plus petits vecteurs d'onde et avec des concentrations plus faibles par diffusion de lumière, avec un profil très analogue à celui obtenu par diffusion des neutrons. Dans le domaine de concentration étudié, la variation de la position du pic est en accord avec les résultats précédents obtenus par diffusion des neutrons. Krause et ses collaborateurs [58] ont observé lors de leurs travaux sur des échantillons de PSSNa de masse molaire 354 000g/mol, que le maximum de l'intensité diffusée observé par diffusion de lumière variait en  $C_p^{0,36}$  dans le régime de concentration étudié. De nombreux travaux ont ainsi été menés sur le PSSNa [59, 60] et ce système est probablement aujourd'hui le système polyélectrolyte synthétique le plus étudié.

Grâce notamment à ces études, il est maintenant bien connu que  $q_{\max}$  varie en  $C_p^{1/3}$  en régime dilué alors qu'en régime semi-dilué  $q_{\max}$  varie en  $C_p^{1/2}$ . Ces relations ont été largement étudiées et vérifiées avec de nombreux systèmes polyélectrolytes flexibles mais aussi de type semi-rigide [59, 61, 62] ou rigide [59, 63, 64]. Le coefficient 1/3 qui caractérise alors le régime dilué peut être relié à un arrangement uniforme ou cubique des chaînes de polyélectrolytes en solution. Le coefficient 1/2 est caractéristique du régime semi-dilué et est en accord avec la notion de volume exclu électrostatique introduit dans le modèle isotropique de de Gennes mais est aussi expliqué par un arrangement hexagonal ou cylindrique des chaînes de polyélectrolyte en solution [65].

Un autre phénomène est visible sur les courbes de diffusion de  $I(q)$ . Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4, une remontée importante de l'intensité diffusée existe aux très faibles valeurs de  $q$ . Cette remontée aux petits angles ("*upturn*") a été observée pour de nombreux systèmes polyélectrolytes [62, 66-68] sans que l'on détermine précisément sa signification physique. Ise et ses collaborateurs [67] étudièrent ce phénomène lors de leurs travaux sur le PSSNa par diffusion de neutrons aux petits angles. Ils constatent que la remontée aux petits angles est d'autant plus importante que la concentration en polyélectrolyte est élevée. Ils relient cette remontée à la formation d'agrégats qui s'organiseraient en solution. Plus récemment, Pecora et Borsali [63] ont aussi étudié ce phénomène lors d'expérience de diffusion de neutrons sur des solutions d'ADN à différentes concentrations en sel. Ils traitent le phénomène en analysant les données par la méthode de Guinier qui consiste à tracer  $\ln I(q)$  en fonction du carré du vecteur d'onde  $q^2$  et permet d'obtenir le rayon de giration des molécules en présence. Cette étude montre que la détermination de taille à des faibles vecteurs d'onde peut être fortement affectée par la remontée aux petits angles et qu'il est donc important de la prendre en considération en sachant distinguer les tailles des agrégats de celles des macromolécules individuelles que l'on souhaite déterminer.

Une fois avoir étudié l'influence de la concentration en polyélectrolyte sur la position du pic observé, les chercheurs ont tenté de comprendre quelle était l'origine de ce pic. Les études menées sur des solutions de polyélectrolyte en présence de sel ont permis de répondre à cette question.

#### III.1.1.1.b. Effet de l'ajout d'un simple électrolyte

L'addition d'un simple électrolyte (comme NaCl par exemple) à une solution de polyélectrolyte écrante les interactions électrostatiques. De nombreuses études menées sur les

différents types de polyélectrolytes ont montré la disparition progressive du maximum de l'intensité diffusée lorsque la concentration en sel  $C_{sel}$  augmente [60, 61, 65, 69]. La Figure 5 représente le comportement typique d'une solution de polyélectrolyte en fonction de la concentration en sel.

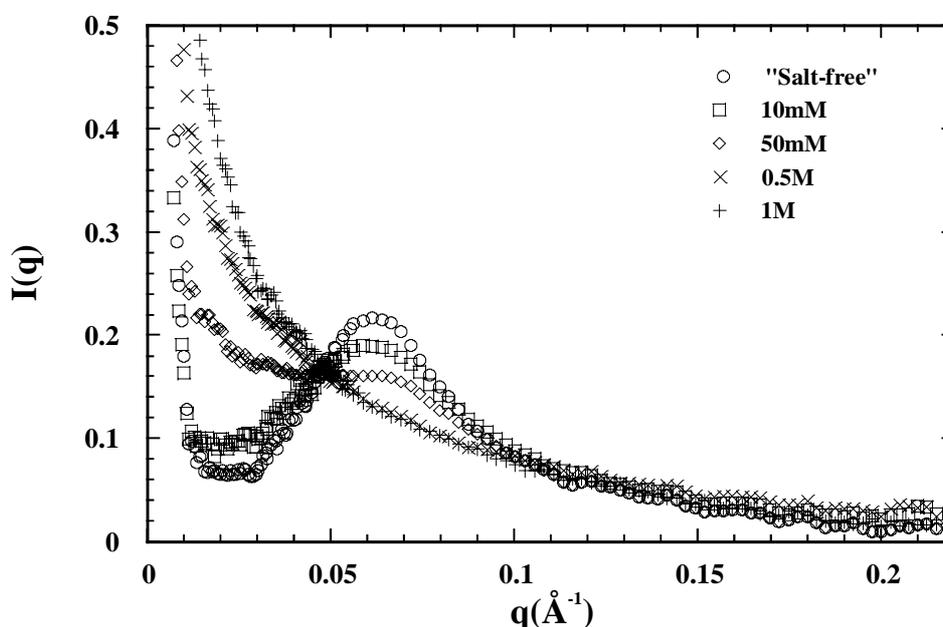


Figure 5 : Effet de la concentration en sel (exprimée en mM) sur les courbes de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  par des solutions d'ADN à une concentration en polyélectrolyte constante ( $M_w = 2,92 \cdot 10^3$  et  $C_p = 42$  mg/ml). [63]

Lorsque la concentration en sel ajouté permet d'écranter totalement les interactions électrostatiques, le profil de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde devient alors comparable à celui d'un polymère neutre. D'après ces résultats, il apparaît alors clairement que la nature du pic est d'origine électrostatique puisque, lorsque ce type d'interactions est écranter, le pic disparaît. Sur la Figure 5 typique, nous pouvons observer que la région, où le domaine de vecteur d'onde est inférieur à  $q_{max}$ , est très sensible à la concentration en sel alors que lorsque  $q > q_{max}$ , l'intensité diffusée est la même que l'on soit ou non en présence de sel. Même si l'influence du sel sur les solutions de polyélectrolytes a été et est toujours largement étudiée, certaines controverses demeurent. Si le point commun de toutes ces études est la disparition progressive du pic avec l'ajout de sel, les controverses ont pour principal objet la position du maximum d'intensité. S'il est clair que l'amplitude du pic diminue petit à petit lorsque la concentration en sel augmente, la position de celui-ci semble ou non rester constante. Lors de l'étude de solution de poly(acrylate de sodium) PANa [47], de poly(styrène sulfonate) PSSNa [70] ou encore de poly-L-lysine PLL [71] menées par diffusion de rayons X aux petits angles, la position du pic semble se décaler vers des plus petits vecteurs d'onde. Ce

résultat a aussi été observé lors d'études plus récentes sur du PSSNa <sup>[60]</sup> par diffusion de rayons X. Des travaux similaires réalisés avec le même type de polymères semblent, quant à eux, indiquer que l'amplitude du pic diminue bien avec l'ajout de sel mais que sa position reste constante comme lors d'études menées sur le PSSNa <sup>[56]</sup> par diffusion de neutrons aux petits angles, sur le succinogluconate <sup>[61]</sup> ou sur l'ADN <sup>[63]</sup>.

Ainsi l'effet de sel sur la position du pic de diffusion n'est pas totalement expliqué puisque des systèmes variés ou au contraire très similaires (voire identiques), montrent des comportements différents menant ainsi à diverses interprétations. Cependant, dans les exemples proposés ci-dessus, le déplacement du pic vers des plus faibles valeurs de  $q$  est relativement faible lorsque la concentration en sel augmente et pourrait, selon les auteurs, être considérée comme globalement constant. Néanmoins, la variation peut dans certains cas être plus flagrante. Pour montrer l'importance et la complexité de ce phénomène, intéressons nous au cas de l'ADN (polyélectrolyte rigide). Alors que Wang et Bloomfield <sup>[64]</sup> montrent, pour un échantillon, une variation conséquente du position du pic avec l'ajout de sel, Borsali et al. <sup>[63]</sup> ne confirment pas cette tendance et montrent que la position du maximum reste inchangée. La seule différence entre les deux systèmes semble être la longueur de contour de l'échantillon d'ADN en question. Les derniers auteurs ne proposent pas d'explication sur le fait que la position du pic dépendrait de la concentration en sel lorsque la longueur de contour est comparable à la longueur de persistance <sup>[64]</sup> alors que pour des longueurs plus importantes, la position du pic serait indépendante du sel. D'autres expériences réalisées sur l'ADN <sup>[72]</sup> montrent aussi une légère variation du pic en fonction de l'ajout de sel mais cette fois ci vers des valeurs du vecteur d'onde plus importantes, résultats en parfaite contradiction avec ceux de Wang et Bloomfield.

En conséquence, malgré la quantité de travaux réalisés sur des solutions de polyélectrolytes en présence de sel, il est difficile de tirer clairement un bilan. Les controverses demeurent et les interprétations diffèrent selon les systèmes. Si la discussion portant sur le déplacement ou non du maximum observé dans la courbe d'intensité est un point non résolu pour le moment, un autre phénomène reste sans réponse. En observant les courbes de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour différentes concentrations en sel, il apparaît que toutes les courbes se croisent à une même valeur de  $q$ . A ce point appelé "point isobestique", visible sur la Figure 5, l'intensité semble indépendante de la concentration en sel. Le point isobestique est rencontré pour de nombreux systèmes mais n'apparaît pas à la même valeur de  $q$  selon les systèmes. Jusqu'à présent, aucun modèle théorique ne peut expliquer l'origine de ce phénomène qui est donc visible pour bon nombre de polyélectrolytes étudiés. Des calculs

théoriques [73] concernant l'intensité diffusée par des particules chargées cylindriques montrent l'existence d'un tel point mais ne mentionnent aucune raison à ce phénomène. Plus récemment, ce point a été discuté longuement par Nishida et ses collaborateurs [60]. Ils présentent une explication qualitative du phénomène lors de leurs études sur du PSSNa (de masse 70 000 g/mol environ) par diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles. Leurs travaux tentent de montrer que l'analyse de  $I(q)$  est insuffisante et qu'il est préférable de séparer l'intensité totale en distinguant les fonctions de diffusion inter et intramoléculaires. A la valeur de  $q$  du point isobestique, la contribution intramoléculaire est identique quelle que soit la concentration en sel. L'hypothèse d'une origine intramoléculaire à ce phénomène semble donc à écarter et les auteurs déduisent ainsi que son origine serait de nature intermoléculaire. Ils proposent l'explication suivante. L'addition de sel écrante les interactions électrostatiques ce qui a pour conséquence un rapprochement entre les chaînes et une fluctuation plus importante concernant la distance entre ces dernières. Ceci entraîne respectivement une augmentation de l'intensité diffusée pour le domaine des faibles vecteurs d'onde ainsi qu'une diminution de l'intensité du maximum. Un point d'intersection apparaît donc entre  $q=0$  et la position du vecteur d'onde pour laquelle l'intensité montre un pic ( $q_{\max}$ ) si l'on considère deux forces ioniques différentes. Nishida et ses collaborateurs ajoutent que les autres courbes d'intensité avec des forces ioniques différentes doivent se croiser environ à la même valeur de  $q$ . Les auteurs proposent une explication concernant l'intersection de deux courbes mais ne peuvent pas expliquer pourquoi toutes les autres se coupent à la même valeur de  $q$  pour un système considéré et différentes concentrations en sel.

Grâce aux études de solutions polyélectrolytes en présence de sel, la nature du pic s'est révélée d'origine électrostatique. Le pic reflète une distance préférentielle entre les chaînes polyélectrolytes imposée par les interactions présentes qui mènent ainsi à certains types d'arrangement en solution.

#### III.1.1.1.c. Effet du taux de charge

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'ajout de sel dans une solution de polyélectrolytes écrante les interactions électrostatiques et mènent progressivement au même comportement qu'un polymère neutre. Intuitivement, nous pouvons imaginer que diminuer le taux de charge mène au même comportement que l'ajout de sel. Bien que ces deux paramètres, ajout de sel et diminution du taux de charge, aient le même effet sur les propriétés des solutions de

polyélectrolyte, la conformation des chaînes n'est pas la même selon le chemin adopté pour diminuer les interactions électrostatiques.

Des études menées sur différents polyélectrolytes ont révélé une dépendance de la position du pic en fonction du taux de charge [65, 74, 75]. L'exemple présenté Figure 6 traite de l'influence du taux de charge sur la position du maximum d'intensité observé lors de l'étude d'un polysaccharide naturel : le succinoglycane SG.

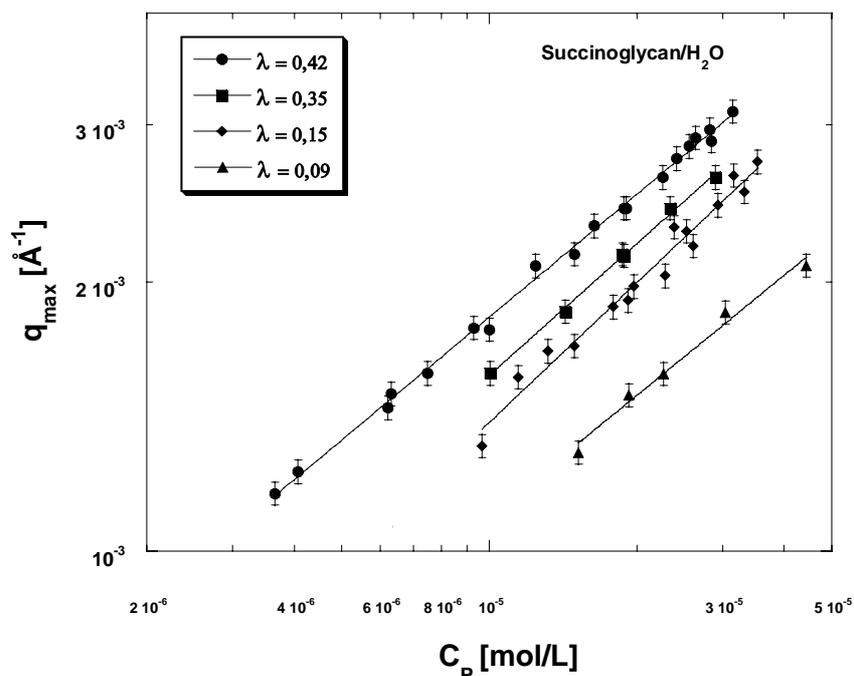


Figure 6 : Variation de  $q_{\max}$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte pour deux taux de charge différents [59]

Comme le montre cette figure,  $q_{\max}$  se déplace vers le domaine des petits vecteurs d'onde lorsque le taux de charge décroît pour une même concentration en polymère. Pour le domaine de concentration étudié lors des expériences sur le SG, le concept de trou de corrélation électrostatique prédit une dépendance de  $q_{\max}$  en fonction de  $C_p^{1/2}$  mais ne permet pas d'expliquer la variation de  $q_{\max}$  avec le taux de charge. L'interprétation introduite par de Gennes [43] tente d'expliquer ce phénomène. En régime semi-dilué sans sel ajouté, les polyélectrolytes flexibles se comportent comme des chaînes présentant une certaine rigidité lorsque le taux de charge est important alors que pour des taux de charge très faibles, leur comportement est proche d'une pelote statistique (proche du comportement d'un polymère neutre). Il est donc naturel de considérer qu'un polyélectrolyte avec une densité de charge comprise entre ces deux extrêmes, présente une conformation intermédiaire. Lorsque la densité de charge décroît, la flexibilité du polyion n'augmente pas de façon continue mais les

chaînes s'organisent en "blobs" au dessous d'un certain taux de charge. Ce type de conformation des chaînes a été modélisé par de Gennes et al. [43] puis par Pfeuty [76] et Khokhlov [77]. Selon ce modèle, la variation de  $q_{\max}$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte mais aussi en fonction du taux de charge  $\alpha$  peut s'écrire, en régime semi-dilué, sous la forme  $q_{\max} \sim \alpha^{1/3} C_p^{1/2}$  [75, 78]. Cependant, il est important de noter que cette relation a été établie sans prendre en compte le phénomène de condensation des contre-ions et que cette équation est donc valable lorsque la distance entre deux charges portées par le monomère est supérieure à la longueur de Bjerrum (voir chapitre condensation des contre-ions **II.1**). Lorsque le phénomène de condensation apparaît, et lorsque la densité de charge effective devient alors constante, la position du maximum ne dépend plus du taux de charge [78]. Ainsi Nishida et ses collaborateurs [78] ont montré en étudiant un alcool polyvinylique partiellement estérifié ( $M \approx 142\,000$  g/mol et  $I_p \approx 1,9$ ), que  $q_{\max}$  est dépendant du taux de charge jusqu'au moment où la condensation apparaît. Pour le cas de l'étude du SG précédemment évoqué, la distance moyenne entre monomères chargés est largement supérieure à la distance limite à partir de laquelle il y a condensation des contre-ions. La dépendance de  $q_{\max}$  en fonction du taux de charge est donc dans les deux cas, visible lorsque les contre-ions ne sont pas condensés sur la chaîne. Cependant, les travaux menés par Essafi et al. [79] ne semblent pas à première vue conforter ces résultats. Ces derniers ont étudié par diffusion de rayons X aux petits angles des solutions aqueuses de PSSNa en régime semi-dilué avec différentes fractions de monomères chargés au dessus de la limite pour laquelle il y a condensation des contre-ions. Parallèlement, ils observent aussi le comportement d'un autre polyélectrolyte noté AMAMPS obtenu par copolymérisation d'acrylamide avec de l'acide propane méthyle sulfonique à différents taux de charge. La différence essentielle entre ces deux polyélectrolytes est la nature du squelette qui est hydrophobe pour le PSSNa et hydrophile pour l'AMAMPS. Les deux types de polyélectrolytes présentent dans le régime de concentrations étudié une dépendance de  $q_{\max}$  en fonction de  $C_p^{1/2}$ , typique du régime semi-dilué. Concernant la variation de  $q_{\max}$  en fonction du taux de charge à  $C_p$  constant, les deux polyélectrolytes présentent des résultats différents. Dans les deux cas, le phénomène de condensation des contre-ions est prédominant, cependant la position du pic est indépendante du taux de charge pour l'AMAMPS alors qu'elle varie en ce qui concerne le PSSNa, ce qui semble ainsi contredire les travaux de Nishida et al. [78]. De plus, si l'on s'intéresse à l'intensité du pic, elle décroît lorsque  $\alpha$  augmente pour le PSSNa alors qu'elle croît pour l'AMAMPS. Rappelons que le contraste dans une expérience de diffusion de rayons X est principalement dû aux contre-ions et devrait en conséquence être sensible aux nombres de ceux-ci condensés sur la chaîne. D'après cela, une augmentation de  $I(q)$  est donc

attendue lorsque  $\alpha$  augmente comme dans le cas de l'AMAMPS. Les auteurs discutent alors les résultats observés en terme, non pas essentiellement de taux de charge, mais en terme de qualité du solvant puisque le PSSNa a un squelette hydrophobe alors que l'AMAMPS a un squelette hydrophile. Si le taux de charge est identique pour deux systèmes différents, à une même concentration en polyélectrolyte  $C_p$ , l'hydrophobicité du squelette est un paramètre important en ce qui concerne la position du maximum d'intensité diffusée. Plus la qualité du solvant est bonne pour un système donné, plus le pic est déplacé vers les grandes valeurs de  $q$  et plus son intensité est faible à  $C_p$  et taux de charge équivalents. Ce phénomène est donc observé dans l'étude de Essafi et ses collaborateurs [79]. Puisque le PSSNa présente un caractère hydrophobe, l'eau constitue alors un solvant de moins bonne qualité que dans le cas où le squelette est hydrophile. En conséquence, ces résultats ne contredisent pas les travaux évoqués précédemment puisque la dépendance de  $q_{\max}$  observé pour le PSSNa à différents taux de charge ne s'explique pas simplement par la seule variation du taux de charge mais par ses conséquences sur l'évolution de la qualité du solvant.

L'influence du taux de charge sur le pic de diffusion a donc été étudiée et les principaux résultats résident dans le fait que lorsque le taux de charge augmente et que les contre-ions ne se condensent pas sur la chaîne, la position du pic se déplace vers les plus grandes valeurs de  $q$ . Lorsque la limite de condensation est atteinte,  $q_{\max}$  est indépendant du taux de charge et le déplacement du pic observé, pour certains systèmes dans ces conditions, doit être relié à la qualité du solvant qui évolue vis-à-vis des chaînes polyélectrolytes au fur et à mesure de la variation du taux de charge.

#### III.1.1.1.d. Effet de la température et du cisaillement

Le changement de température d'une solution de polyélectrolyte entraîne une modification au niveau de la qualité du solvant et peut donc entraîner une modification de la conformation des chaînes, influant alors sur la position du pic d'intensité. Très brièvement, nous allons faire référence à différentes études menées pour observer l'influence de ce paramètre. En 1994, des travaux réalisés sur le succinoglucone [61] en solution aqueuse montrent une très faible dépendance du pic selon la température (variant de 12°C à 50°C), un léger élargissement du pic et une faible diminution de son intensité lors de l'augmentation de température sont visibles. Ceci s'explique notamment par une légère augmentation du mouvement entre les chaînes. La même année, l'étude de solutions de PSSNa en régime semi-dilué [80] par diffusion de neutrons aux petits angles révèle un comportement similaire puisque l'élévation de

température ne produit pas d'effet important sur le pic de diffusion. Les mêmes observations ont aussi été faites en étudiant l'ADN, un polyélectrolyte rigide, entre 5°C et 45°C [63]. Cependant, les auteurs de cette dernière étude ont montré que la région la plus influencée par la température semblait se trouver au niveau des très faibles valeurs de  $q$  où la remontée au niveau de l'intensité ("upturn") est visible. Contrairement aux résultats précédents, des expériences de neutrons menées sur des solutions de xanthane entre 20°C et 80°C montrent une influence importante de la température [62]. Dans ce cas, le changement de la position du pic avec la température s'explique comme étant la conséquence d'un changement de conformation de ce polyélectrolyte qui passe d'un état ordonné (structure en hélice) à désordonné (structure de type "worm like") en augmentant la température comme cela a été vérifié par microscopie électronique.

Dans le but de montrer l'influence du cisaillement, nous allons prendre l'exemple de l'étude de deux polysaccharides en solution : le Na-hyaluronate et le xanthane [68]. Le xanthane présente un pic de diffusion bien défini en solution sans sel ajouté variant en  $C_p^{1/2}$  en régime semi-dilué. Pour le Na-hyaluronate, l'observation du pic est très difficile et un large pic de très faible intensité rend la détermination de la position de  $q_{\max}$  quasiment impossible. L'application d'un cisaillement a permis de mettre en évidence plus distinctement la position du pic pour les échantillons de Na-hyaluronate mais aussi de voir apparaître un second pic à des vecteurs d'onde  $q$  plus grands pour le xanthane, comme le montre la Figure 7.

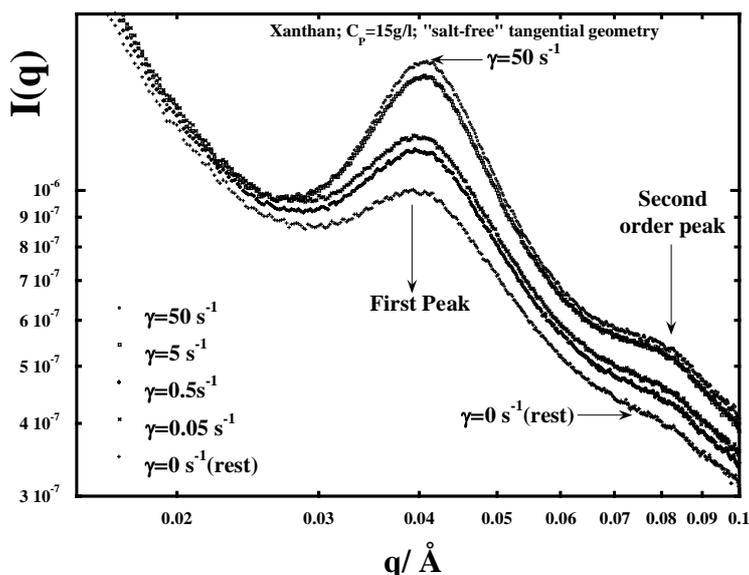


Figure 7 : Intensité diffusée en fonction de  $q$  pour une solution de xanthane à  $C_p=15g/l$  pour différents taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$  entre 0 et  $50 s^{-1}$ )

Ces résultats indiquent une augmentation de l'ordre lorsque le taux de cisaillement augmente et correspond à l'alignement des chaînes de polymères selon la direction de cisaillement. Cette étude a aussi révélé un développement progressif d'une structure anisotrope lorsque le système est cisailé et l'apparition d'un ordre à plus grande échelle s'illustrant par l'apparition du second pic dans le cas du xanthane.

### **III.1.1.2. Conformation des chaînes**

La diffusion statique et plus particulièrement la diffusion statique de la lumière permet de déterminer, sous certaines conditions, des paramètres importants à la caractérisation des systèmes et éventuellement le facteur de forme  $P(q)$ . Pour les polymères neutres, des mesures de l'intensité diffusée pour différentes concentrations en polymères (appartenant au régime dilué) et à différents angles permettent de construire le diagramme de Zimm <sup>[81]</sup> et d'accéder ainsi à la masse molaire du polymère, à son rayon de giration  $R_g$  ou encore au second coefficient du viriel  $A_2$ . Nous avons vu que l'ajout d'une certaine quantité de sel permet d'écranter les interactions électrostatiques des polyélectrolytes en solution qui présentent alors un comportement tout à fait similaire aux polymères neutres. En conséquence, il est possible de déterminer, en présence de sel, la masse molaire,  $R_g$  et  $A_2$  par le même type de diagramme <sup>[36, 82]</sup> pour les systèmes polyélectrolytes. Cependant, il est important de garder à l'esprit que même si le comportement est très proche des polymères neutres, les systèmes polyélectrolytes sont beaucoup plus complexes (même en présence de sel) du fait des composants multiples intervenant (polyions, contre-ions, co-ions). En conséquence, l'interprétation des résultats doit être faite avec prudence.

La mesure du rayon de giration est particulièrement intéressante dans le cas de polyélectrolytes flexibles. En effet, la conformation des chaînes est déterminée par les interactions entre segments voisins mais aussi avec les autres segments du même polymère ou d'une chaîne à proximité. Le premier type d'interaction entraîne alors une rigidité locale de la chaîne alors que le second type est décrit sous le terme de volume exclu. En absence d'effet de volume exclu (polyions flexibles dans un solvant  $\theta$  ou polyions rigides), le rayon de giration est qualifié de "non perturbé" et la rigidité locale de la chaîne s'exprime en terme de longueur de persistance constituée d'une partie intrinsèque et d'une partie électrostatique. Si des effets de volume exclu sont présents, le rayon de giration est dit "perturbé" et s'exprime généralement en fonction du rayon non perturbé corrigé d'un facteur dit facteur d'expansion. Pour évaluer précisément la longueur de persistance à partir du rayon de giration, ce facteur

doit être connu. S'il est négligé, on parle alors de longueur de persistance apparente  $Lt'$ . Le principal aspect concernant la conformation des polyions discuté en diffusion de lumière est la dépendance de celle-ci en fonction de la concentration en sel ajouté. D'après Reed [36], il est possible de déterminer la longueur de persistance apparente  $Lt'$  à partir des pentes des courbes de l'intensité diffusée en fonction de  $q^2$  pour différentes concentrations en sel  $C_{sel}$  à une concentration en polyélectrolyte constante grâce à la relation  $Lt' = \frac{6m}{b} \frac{d[Kc/I(q)]}{dq^2}$  où  $m$  est la masse du monomère et  $b$  la distance entre deux monomères. En traçant ensuite les longueurs de persistance ainsi obtenues en fonction de l'inverse de la racine carré de la concentration en sel ( $C_{sel}^{-1/2}$ ), puisque la longueur de persistance varie pour la plupart des polyélectrolytes selon cette loi d'échelle, la longueur de persistance non perturbée peut alors être déterminée par extrapolation (lorsque  $C_{sel}^{-1/2}$  tend vers 0) [36, 83]. Cependant, il est important de noter que les résultats ainsi obtenus sont déduits en faisant un certain nombre d'hypothèse : la pente de l'intensité diffusée en fonction de  $q^2$  est considérée comme indépendante de la concentration en dessous de la concentration d'enchevêtrement  $Cp^*$  et, aucune extrapolation de la pente à concentration nulle n'est effectuée. De plus, l'effet de la polydispersité des chaînes n'est, en aucun cas, considéré et les mesures de l'intensité diffusée sont souvent réalisées pour des angles supérieurs à  $45^\circ$  (du fait de poussières, difficiles à éliminer en milieu aqueux, qui empêchent de réaliser des mesures jusqu'à  $20^\circ$ ).

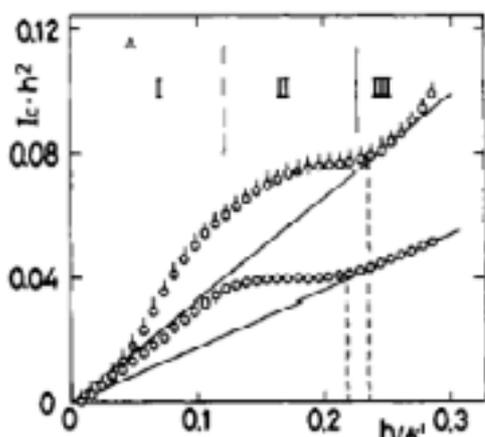


Figure 8: Représentation de Kratky pour un échantillon de poly(acrylate de sodium) à deux  $Cp$  différents et à forte force ionique (dans le formalisme de Muroga et al. [30]  $h$  est le vecteur d'onde)

D'autre part, la longueur de persistance peut aussi être déterminée à partir de mesures de diffusion de rayons X pour des solutions à fortes concentrations en sel par la méthode graphique de Kratky consistant à tracer  $q^2 I(q)$  en fonction de  $q$ . Ce type de graphique détermine pour des polymères flexibles trois régions distinctes (voir Figure 8) appelées

respectivement région de Guinier (région I), de Debye (région II), et celle dite cylindrique (plus communément appelée "rod region", région III).

Pour les polymères totalement flexibles, la région III n'existe pas et  $Iq^2$  est constant, caractérisant une conformation de type pelote statistique. Pour les polymères caractérisés par une longueur de persistance ou pour les polymères semi-rigides, il y a une cassure lors du passage de la région II à la région III. A la valeur de la cassure  $q$  (notée  $q_{lim}$ ), peut alors être reliée une longueur de persistance de la chaîne par la relation  $Lt = \frac{A}{q_{lim}}$  où  $A$  est une valeur

égale à 1,9 selon Krattky [84] et Koyama [85] ou égale à 2,9 selon Burchard [86] et Kajiwara. Muroga et ses collaborateurs [30] ont déterminé à partir de cette méthode la longueur de persistance de poly(acrylate de sodium) (13Å) et de poly(méthacrylate de sodium) (9Å). Les auteurs concluent que la longueur de persistance est globalement indépendante du taux de charge, de la masse molaire et de la concentration en sel et en polyions. Ces résultats concernant la variation de  $Lt$  avec le taux de charge sont en contradiction avec des études menées par diffusion de lumière [36] mais aussi par diffusion de neutrons [39, 71]. Concernant la détermination de la position de la limite entre les régions II et III, elle peut être difficilement distinguable ce qui entraîne alors une incertitude au niveau de la longueur de persistance. De plus  $q_{lim}$ , qui peut varier en fonction de la concentration en polyélectrolyte, est souvent déterminé à partir de concentration supérieure à  $Cp^*$ , souvent nécessaire à l'obtention d'une intensité diffusée assez importante pour analyser les informations. Plestil et ses collaborateurs [32] ont montré, la dépendance de la longueur de persistance en fonction du taux de charge. Signalons que Förster et Schmidt ont résumé les travaux sur la conformation des chaînes par diffusion statique dans une revue publiée en 1995 où tous les travaux évoqués ci-dessus sont détaillés [74].

La diffusion statique permet de déterminer la structure des polyélectrolytes en solution en étudiant le pic de l'intensité diffusée et permet aussi d'obtenir des informations sur la conformation des chaînes ( $Lt$ ). Cependant, malgré le nombre assez important de travaux expérimentaux, les résultats de diffusion statique sont sujets à de multiples controverses. Il apparaît donc essentiel de poursuivre les investigations dans ce domaine.

### III.1.2. LA DIFFUSION DYNAMIQUE (OU DIFFUSION QUASI-ÉLASTIQUE)

Les solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté, ou à faible force ionique, montrent un comportement atypique qui n'est, jusqu'à présent, pas totalement expliqué. La plupart des

mesures par diffusion dynamique de la lumière effectuées sur de telles solutions font apparaître deux modes de relaxation : un mode dit rapide et un mode qualifié de lent. Dès 1978, Lin et ses collaborateurs [87] observèrent ce type de comportement en étudiant la poly(L-lysine) PLL, un polyélectrolyte fortement chargé. Pour une concentration en polyélectrolyte constante, la force ionique a été modifiée. A faible force ionique, deux modes de relaxation sont apparus alors qu'à des forces ioniques plus importantes, un seul mode est visible. Les auteurs différencient alors pour les solutions de polyélectrolytes étudiées deux régimes : le régime "ordinaire" et le régime "extraordinaire", caractérisés respectivement par un et deux modes de relaxation. Ce comportement fut au début des années 1980 sujet à de nombreuses controverses. Grüner et ses collaborateurs [88] ainsi que Koene et Mandel [89] ne reportent pas l'existence simultanée de ces deux modes lors de leurs travaux sur des solutions de poly(styrène sulfonate) PSSNa. Les premiers auteurs reportent l'existence d'un seul mode dans la gamme de concentrations étudiées (du régime dilué au régime concentré) tandis que les seconds observent dans le régime semi-dilué l'existence d'un mode lent aux plus faibles concentrations en polyélectrolyte  $C_p$  puis d'un seul mode rapide à des concentrations plus élevées. Pourtant, l'existence simultanée des deux modes a ensuite été largement mise en évidence pour des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté dans un large domaine de concentration. En étudiant des solutions de PSSNa ( $M_w \approx 100\ 000$  g/mol) en régime semi-dilué, Drifford et Dalbiez [90, 91] reportent l'existence simultanée d'un mode rapide et d'un mode lent à partir d'une certaine concentration  $C_p$ , concentration de transition que les auteurs attribuent à la concentration critique  $C_{p^{**}}$  définie par Odijk [24].

D'autre part, Sedlak et ses collaborateurs [92] ont étudié des polyacides méthacryliques de masses molaires égales à 30 000 et 400 000 g/mol en régime semi-dilué avec différents degrés de neutralisation, c'est à dire différents taux de charge. Dans tous les cas étudiés, deux temps de relaxation sont observables. Le mode rapide est relié à la diffusion des chaînes individuelles alors que le mode lent est attribué à l'existence d'agrégats dans les solutions. Schmidt lors de ses travaux sur la poly-2-vinyle pyridine quaternisée et sur une gamme de concentration étendue, montre, quant à lui, l'existence simultanée des 2 modes de relaxation seulement en régime semi-dilué [93]. Puisque les deux modes existent, Schmidt conclut que des agrégats formés dans ces solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté sont à l'origine du mode lent observé.

Ainsi de nombreuses solutions de polyélectrolytes en régime dilué et semi-dilué ont été étudiées par diffusion dynamique de la lumière. Généralement, en régime dilué, les fonctions d'autocorrélations mesurées (donnant accès aux temps de relaxation et aux coefficients de

diffusion) sont décrites par une exponentielle, c'est-à-dire par un seul coefficient de diffusion, même si certaines études menées, notamment par Sedlak et Amis sur des solutions de PSSNa<sup>[94]</sup>, ont révélé aussi la présence d'un mode lent en régime dilué. Contrairement au régime dilué où les chaînes individuelles peuvent être distinguées, le régime semi-dilué caractérisé par l'enchevêtrement de ces dernières est, quant à lui, associé à deux modes de relaxation (Figure 9).

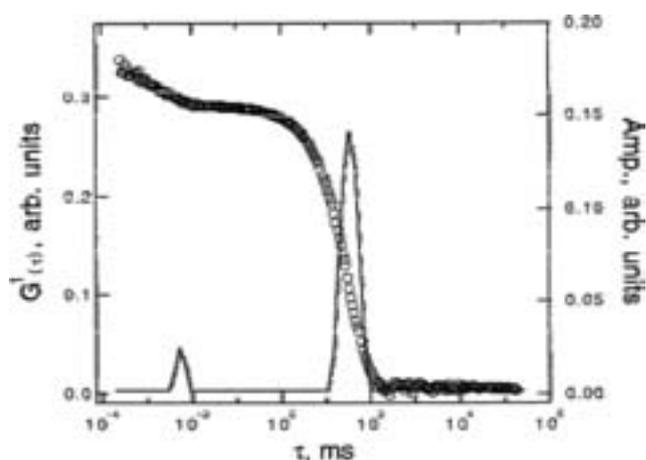


Figure 9: Fonction de corrélation et spectre de relaxation associé (méthode de Contin) obtenus par diffusion dynamique de la lumière. Mesure réalisée à  $\theta=45^\circ$  pour un échantillon de poly-2-vinyle pyridine quaternisée (polyélectrolyte fort)<sup>[95]</sup>.

Le mode rapide semble le plus facile à comprendre et, comme nous allons le voir, est décrit comme le mouvement de translation des chaînes de polyélectrolytes individuelles. Le mode lent, quant à lui, semble beaucoup plus difficile à expliquer. De nombreux chercheurs ont étudié l'influence de certains paramètres tels que la concentration en polyélectrolyte, en sel ou encore l'influence de la masse molaire dans le but de mieux comprendre l'origine de ces modes.

### III.1.2.1. Le mode rapide dit "Fast Mode"

La dépendance du mode rapide, et plus particulièrement du coefficient de diffusion  $D_f$  associé à ce mode, a été étudiée en fonction de l'angle de diffusion (c'est à dire en fonction du vecteur d'onde  $q$ ). Förster et al. <sup>[96]</sup> distinguent deux zones concernant le comportement du coefficient de diffusion  $D_f$  associé au mode rapide en fonction du vecteur d'onde  $q$ . A moyennes et fortes concentrations en polyélectrolytes,  $D_f$  est indépendant de  $q^2$  tandis que pour de très faibles concentrations (régime dilué),  $D_f$  présente une légère pente négative en fonction de  $q^2$ . Sedlak

et Amis [94] en étudiant le PSSNa montrent, quant à eux, que  $D_f$  est constant en fonction de l'angle de diffusion.

La dépendance de  $D_f$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$ , de la masse molaire et de la concentration en sel ajouté a plus particulièrement été étudiée. Förster et al. [96] distinguent trois régimes de concentration. En régime dilué, un seul coefficient indépendant de la concentration et légèrement dépendant de la masse molaire est observé. Un régime de transition apparaît ensuite où un second mode apparaît progressivement puis en régime semi-dilué, le coefficient de diffusion  $D_f$  associé au mode rapide est indépendant aussi bien vis-à-vis de la concentration en polymère que vis-à-vis de la masse molaire. Parallèlement, les auteurs ont aussi cherché à déterminer le rôle de la force ionique sur  $D_f$ . A fortes et à faibles concentrations en sel,  $D_f$  est indépendant de la force ionique. Entre ces deux extrêmes, un régime de transition existe. Les auteurs affirment alors que les différents régimes concernant les coefficients de diffusion sont principalement déterminés par le rapport  $\beta$  de la concentration en polymère et de la concentration en sel et ne dépendent pas exclusivement de la force ionique absolue du milieu. Le mode rapide semble alors apparaître dans le régime de transition où la concentration en polymère est du même ordre de grandeur que la concentration en sel, et devient ensuite indépendant de  $\beta$  et de la masse molaire pour des concentrations  $C_p$  plus importantes.

Tanahatoc et Kuil [97, 98], quelques années plus tard, ont écrit une série d'articles traitant de l'influence de la masse molaire ainsi que de la concentration sur la dynamique des solutions de polyélectrolytes. Leurs résultats obtenus pour du PSSNa concernant  $D_f$  peuvent être résumés de la façon suivante. En régime dilué, le seul coefficient de diffusion observé dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la concentration en polyélectrolyte. En régime semi-dilué  $D_f$  devient indépendant de la masse molaire mais semble toujours dépendre de  $C_p$  puisque  $D_f$  varie en  $C_p^{0,72}$  ce qui semble rejoindre les expériences de Koene et Mandel [99] et la théorie de Odijk [24]. Enfin, à des concentrations  $C_p$  plus importantes  $D_f$  est toujours indépendant de  $M$  mais devient aussi indépendant de la concentration. Tanahatoc et Kuil étudièrent aussi l'influence de la force ionique et montrèrent que  $D_f$  diminue lorsque la concentration en sel augmente. Leurs travaux montrent aussi qu'en augmentant la concentration en sel, la dépendance de  $D_f$  en fonction de  $C_p$  voit son exposant augmenter. Ces résultats confirment ceux de Smits et ses collaborateurs [100] qui ont étudié un polyélectrolyte fortement chargé (le polyéthylèneimine), mais sont en contradiction avec ceux de Koene [101] qui affirment que la relation entre  $D_f$  et  $C_p$  est indépendante de la force ionique. Récemment, Sedlak [102] dressa un bilan de ces multiples travaux et résuma les résultats importants

concernant  $D_f$ . Le mode rapide trouve son origine dans le phénomène de diffusion des polyions qui diffusent plus vite que leurs équivalents neutres du fait des interactions électrostatiques entre les chaînes dans la solution.

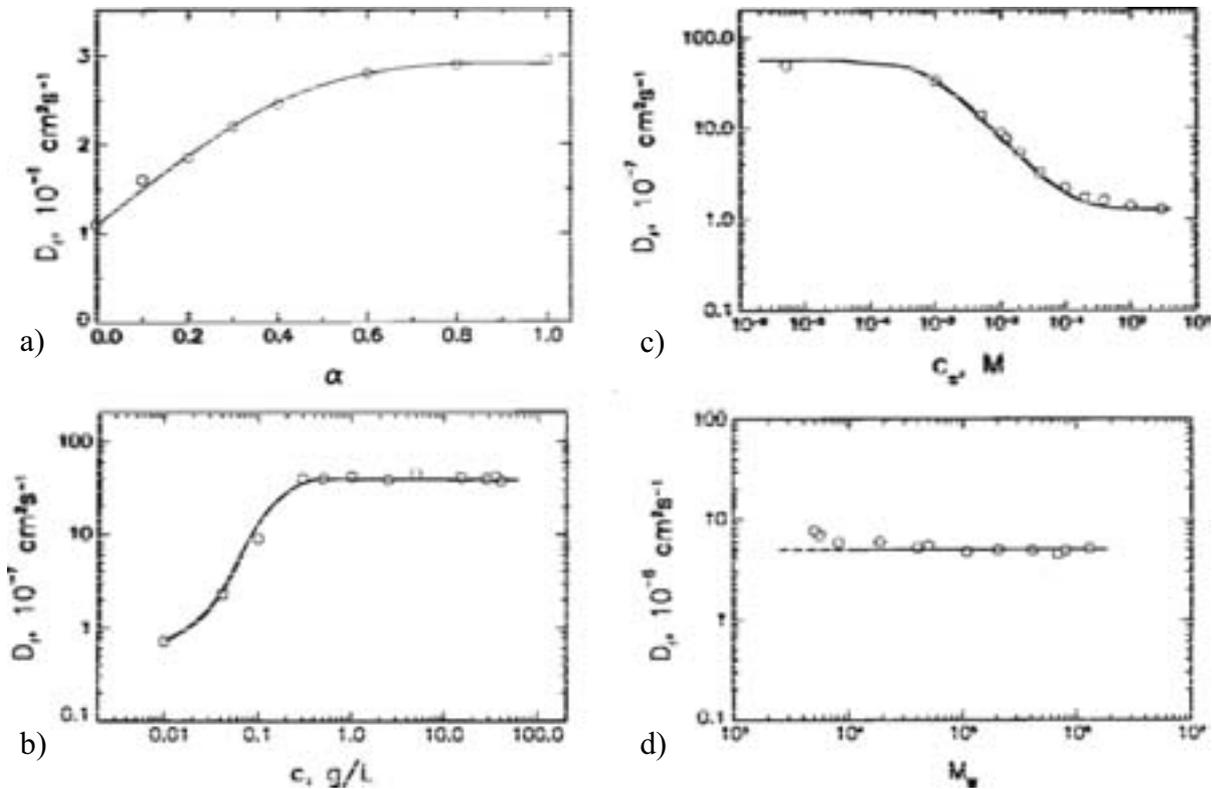


Figure 10: Evolution du coefficient de diffusion  $D_f$  associé au mode rapide (données de Sedlak [102]) a) en fonction du degré de neutralisation  $\alpha$  b) en fonction de la concentration en polyélectrolyte (exprimée en g/L) c) en fonction de la concentration en sel ajouté (exprimée en mol/l) d) en fonction de la masse molaire.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 10,  $D_f$  dépend de la charge effective du polyion mais aussi de la concentration en sel ajouté qui écrante les interactions électrostatiques.  $D_f$  dépend aussi de la concentration en polymère [94] même si comme nous le voyons sur la Figure 10 b, un plateau est rapidement atteint. Des valeurs assez importantes de  $D_f$  sont atteintes à des concentrations en polymères élevées tandis que des valeurs plus classiques (proches de celles rencontrées pour les polymères neutres) sont obtenues lorsque les interactions électrostatiques sont plus faibles (c'est-à-dire pour des concentrations assez faibles).  $D_f$  est aussi indépendant de la masse molaire (pour des solutions concentrées sans sel ajouté). Ce résultat semble indiquer que  $D_f$  n'est pas affecté par l'hydrodynamique des chaînes.

Si l'unique coefficient de diffusion peut être relié en régime dilué à la dynamique des chaînes individuelles, l'interprétation du mode rapide qui apparaît en régime semi-dilué est moins

évidente. Dans ce régime, les auteurs ont interprété ce mode de diffusion rapide comme la conséquence de la diffusion couplée polyion/contre-ion [94, 103] ou comme le résultat de la fluctuation des segments de chaînes de polymères de l'enchevêtrement formé dans ce régime [96] par analogie avec des mesures de diffusion dynamique de la lumière sur un gel de poly(acide acrylique) PAA réticulé présentant des comportements similaires [104].

Deux concepts théoriques, que nous ne détaillerons pas ici, décrivent la diffusion des polyions caractérisée par ce mode rapide. Les théories de "*mode-mode coupling*" ("mode couplé") [87, 105] expliquent ce phénomène de diffusion comme la conséquence des mouvements des polyions couplés à ceux des contre-ions beaucoup plus rapides notamment du fait de leurs plus petites tailles. Les polyions et les contre-ions sont des espèces chargées qui créent un champ électrostatique fluctuant du fait de la mobilité des espèces en solution et qui influencent donc considérablement la dynamique des solutions en comparaison des systèmes neutres. Le second concept théorique capable d'expliquer qualitativement ce phénomène de diffusion rapide des polyions est le concept de particules browniennes interagissant [106] où le mouvement brownien classique des particules est accéléré du fait des interactions électrostatiques entre les différentes chaînes de polyions présentes.

### III.1.2.2. Le mode lent dit "Slow Mode"

Le mode lent est un phénomène fréquemment rapporté lors de l'étude de solutions de polymères neutres à de fortes concentrations du fait d'une qualité de solvant de plus en plus médiocre lors de l'augmentation de la concentration en polymère. Les polyélectrolytes présentent aussi un mode lent à des faibles forces ioniques. L'interprétation générale de ce mode repose sur l'existence d'agrégats ou de domaines formés par les chaînes polyélectrolytes. En effet, la dépendance en fonction de l'angle de diffusion du coefficient de diffusion  $D_s$  associé à ce mode lent [48, 94, 96], révèle la formation de tels édifices puisque d'après la théorie de la diffusion de la lumière, il est bien connu que seules des particules de taille importante provoquent de telles dépendances angulaires. Les chaînes de polymères libres ne peuvent donc pas être à l'origine de ce phénomène. En se basant sur la dimension de ces domaines et sur celle des chaînes individuelles pouvant être calculées à partir des coefficients de diffusion  $D$  par la loi de Stokes Einstein ( $D = \frac{kT}{6\pi\eta R}$  avec  $k$  la constante de Boltzman,  $\eta$  la viscosité de la solution et  $R$  le rayon de la particule), il apparaît clairement que les objets correspondant au mode lent sont des édifices composés de multiples chaînes. Notons aussi que ces "édifices formés" doivent présenter un certain contraste pour être

visibles par diffusion de lumière, c'est-à-dire un plus faible (ou plus fort) indice de réfraction que le reste de la solution puisque, dans le cas de la diffusion de lumière, le contraste est fonction de l'indice de réfraction. La nature de ces domaines a été l'objet de nombreux travaux expérimentaux durant ces dernières années. Le comportement de ce mode lent a en effet été étudié en fonction de différents paramètres tels que la concentration en polyélectrolyte, la masse molaire, la force ionique, la densité de charge [92], et même en fonction de la constante diélectrique du solvant [107].  $D_s$  tout comme  $D_f$  dépend de la concentration en polyélectrolyte mais contrairement à  $D_f$ ,  $D_s$  diminue lorsque  $C_p$  augmente et ne semble pas atteindre un plateau aussi rapidement que  $D_f$  (voir Figure 11).

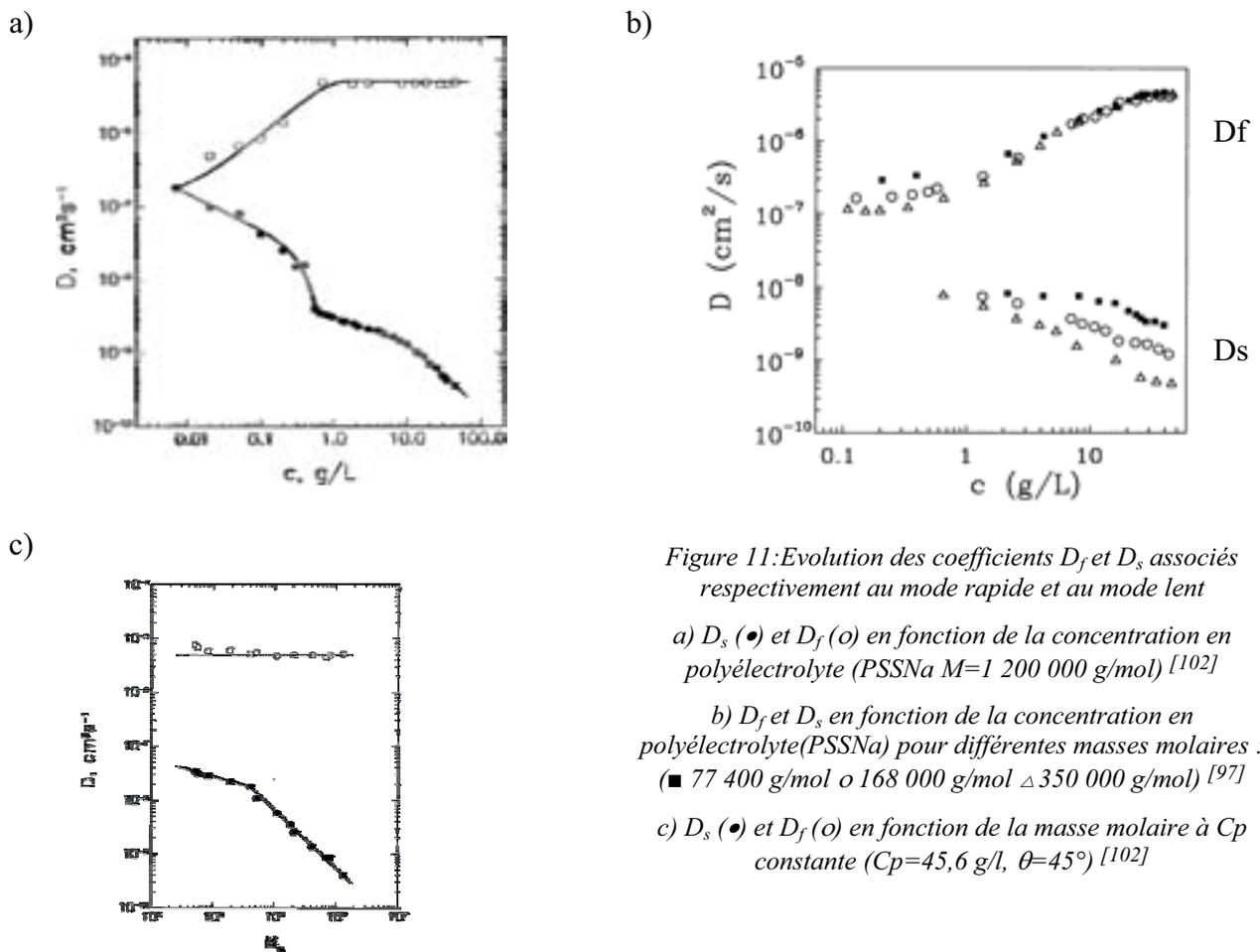


Figure 11: Evolution des coefficients  $D_f$  et  $D_s$  associés respectivement au mode rapide et au mode lent

a)  $D_s$  (●) et  $D_f$  (o) en fonction de la concentration en polyélectrolyte (PSSNa  $M=1\ 200\ 000$  g/mol) [102]

b)  $D_f$  et  $D_s$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte (PSSNa) pour différentes masses molaires : (■ 77 400 g/mol o 168 000 g/mol △ 350 000 g/mol) [97]

c)  $D_s$  (●) et  $D_f$  (o) en fonction de la masse molaire à  $C_p$  constante ( $C_p=45,6$  g/l,  $\theta=45^\circ$ ) [102]

Concernant l'influence de la masse molaire  $M$ ,  $D_s$  diminue lorsque  $M$  augmente. Comme l'a montré Sedlak, plus la masse molaire est importante, plus  $D_s$  diminue lorsque la concentration en polyélectrolyte augmente [102] (Figure 11 b). La taille des agrégats relatifs au mode lent dépend donc de  $C_p$  et de  $M$ . En augmentant la masse molaire, les agrégats deviennent plus grands et ce phénomène est d'autant plus prononcé lorsque  $C_p$  augmente. En diminuant la

concentration en polyélectrolyte, la dimension des agrégats diminue et si la concentration en polyélectrolyte est suffisamment faible, les agrégats semblent disparaître. L'influence de la force ionique a aussi été étudiée [96, 98].  $D_s$  apparaît à des concentrations en polyélectrolyte de plus en plus petites et diminue lorsque la concentration en sel augmente comme nous pouvons le voir sur la Figure 12.

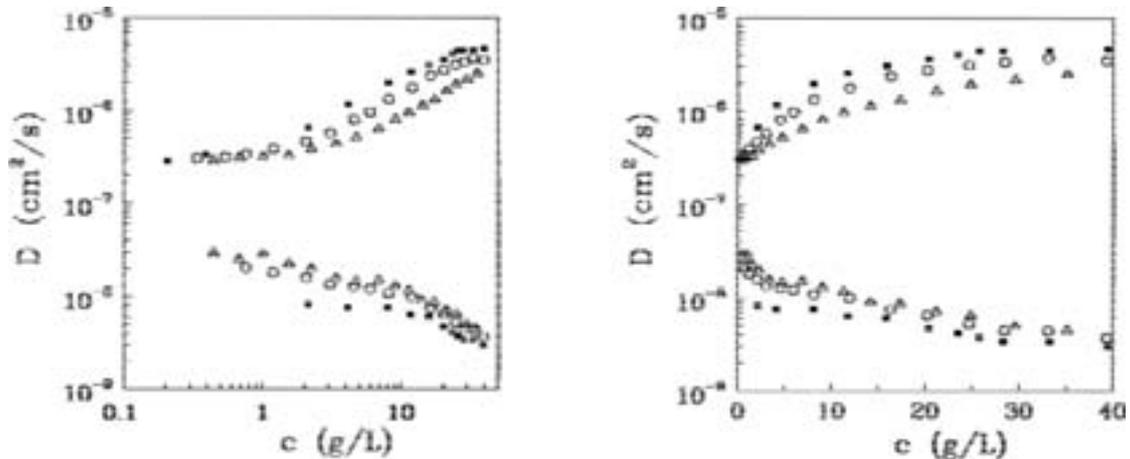


Figure 12: Evolution de  $D_f$  (courbes supérieures) et  $D_s$  (courbes inférieures) en fonction de la concentration en polyélectrolyte (PSSNa) pour différentes concentrations en sel (■ 0,01M ○ 0,02M △ 0,05M) [98]

$D_s$  dépend donc de la force ionique même si cette variation est moins marquée que pour  $D_f$ . Les auteurs ont ainsi montré que la taille des objets associés au mode lent augmente lorsque la concentration en sel diminue. Ainsi par les différents travaux menés, il apparaît que les structures (ou agrégats) à l'origine du mode lent sont dues aux interactions électrostatiques puisque le mode lent semble sensible aux paramètres d'interaction de charge tels que la force ionique et la concentration en polyélectrolyte. Tanahatoc et Kuil [108] ont confirmé par microscopie la présence d'agrégats dans les solutions de poly(styrène sulfonate) avec une force ionique faible en régime semi-dilué et concentré. Ils ont ainsi fourni la preuve directe de l'existence de ces amas de chaînes ainsi que leur variation en taille selon la concentration en polymère, la force ionique et confirment ainsi leur rôle dans l'apparition du mode lent. Jusqu'à présent, il est difficile d'expliquer clairement le mécanisme de formation de ces agrégats. En effet, les polyions sont porteurs de la même charge et en se basant sur cet argument très simple, on peut se demander comment cette agrégation peut exister. Cependant, cette image ne prend pas en compte les contre-ions de charge opposée qui semblent donc être à l'origine de ce phénomène. Rappelons qu'Ise [46, 47] a développé un modèle de structure des solutions de polyélectrolytes où des régions ordonnées et désordonnées cohabitent et où simultanément des

forces répulsives et attractives existent. Concernant le mécanisme de formation, Sedlak <sup>[109]</sup> a montré que les amas (ou agrégats) n'étaient pas la conséquence d'une faible solvation du système dans un solvant polaire alors que ces agrégats avaient souvent été reliés au mode de préparation des solutions <sup>[110]</sup>. Jusqu'à aujourd'hui, aucune étude n'a pu élucider complètement ces mécanismes de formation même si des articles théoriques tentent de déterminer les processus d'attraction entre des polyions <sup>[111-113]</sup>. Les recherches continuent donc et l'influence de paramètres extérieurs au système proprement dit, comme la filtration par exemple, est mise en évidence.

En effet, pour réaliser des mesures de diffusion de lumière, il est important de procéder à une étape de filtration des solutions pour éviter la présence d'impuretés qui aurait pour conséquence de perturber le signal de l'intensité diffusée. De nombreux travaux <sup>[114, 115]</sup> ont reporté la disparition du signal correspondant au mode lent après filtration des solutions avec des filtres présentant une taille de pores adéquate. Une fois la solution filtrée, les agrégats ne semblent pas réapparaître dans certaines études <sup>[110, 116]</sup> alors que dans d'autres travaux, un mode lent ressurgit progressivement <sup>[13]</sup>. De son côté, Sedlak <sup>[103]</sup> qui étudia l'effet de la filtration avec deux filtres différents (de 0,1 et 0,2  $\mu\text{m}$ ), montra que même avec le filtre présentant les plus petites tailles de pores, le mode lent était encore présent malgré une forte diminution de son amplitude. Ces résultats montrent que ces agrégats ne sont pas des "particules solides". En effet, si ces amas étaient solides, ils seraient complètement éliminés par filtration et leurs dimensions ne varieraient pas avec la concentration en polyélectrolyte et en sel. Le fait que les agrégats peuvent être détruits ou plus largement affectés par une opération mécanique, telle une filtration, suggère que ce sont des structures métastables (c'est-à-dire non à l'équilibre) avec, comme l'a montré Sedlak <sup>[102]</sup>, une durée de vie assez longue. Il affirme que ces agrégats peuvent naturellement et progressivement évoluer bien que le processus semble très lent. Cette modification se caractérise alors par une diminution progressive de l'amplitude du signal correspondant au mode lent. Sedlak continue à étudier ces phénomènes et récemment il a publié une série d'articles traitant de ces agrégats qu'il nomme des domaines de multimacroion <sup>[117]</sup>. Il s'est intéressé à la procédure de filtration et il a cherché à comprendre en détail comment celle-ci influençait les mesures réalisées en diffusion de lumière dynamique. Ainsi, il a étudié des solutions de PSSNa (préparées par dissolution des échantillons bruts lyophilisés) filtrées différemment <sup>[117]</sup>. Deux types de filtres ont été utilisés. Le premier est une membrane de polycarbonate, ce filtre est fin et présente des pores de géométrie cylindrique bien définis, équidistants les uns des autres. Le second est une membrane de polyvinylidène difluoride PVDF, ce filtre est plus épais et les pores sont, dans

ce cas, créés par les trous présents dans une matrice de type éponge. Sedlak a ainsi montré que lorsque la taille des pores diminue, l'amplitude du mode lent décroît et la dépendance angulaire est plus faible, signifiant que la taille des agrégats diminue. Il présente deux scénarii possibles concernant les effets du processus de filtration sur les domaines de multimacroions. La première possibilité est une certaine rigidité de ces domaines qui ne peuvent donc pas passer à travers les pores des filtres présentant une taille inférieure à la leur. La seconde possibilité est la division des domaines en sous domaines de plus petites tailles lors de leur passage à travers les pores du filtre. Dans les deux cas, les objets avec une taille plus grande que celles des pores du filtre ne survivent pas dans les solutions de polyélectrolytes après filtration. Enfin, Sedlak observe qu'après filtration, il n'y a pas de croissance ou de coalescence des petits domaines, phénomène observé dans des solutions de polyélectrolytes sans filtration. Son étude révèle l'importance d'une compréhension du processus de filtration, puisque celui-ci peut engendrer des modifications au niveau de la structure de ces multimacroions.

Sedlak s'est intéressé à la formation de ces domaines de multimacroions <sup>[117]</sup>. Il a montré qu'elle était possible dans des solutions de polyions dispersés de façon très homogène et qu'elle n'était pas seulement due à des conditions spécifiques durant le processus de dissolution du polymère. Sedlak a aussi étudié la stabilité des domaines dans le temps sur une période assez longue (de 3 à 37 mois)<sup>[117]</sup>. Ses résultats montrent que ces structures sont stables sur une longue période de temps. Au fur et à mesure des mois d'observation, l'amplitude du mode lent diminue mais les dimensions des objets associés à ce mode restent constantes. Il apparaît irréaliste que le nombre de domaines diminue avec le temps sans aucun changement en ce qui concerne la dimension de ceux-ci. Sedlak relie donc cette diminution de l'amplitude du mode lent à une diminution du contraste des polyions à l'intérieur et à l'extérieur des domaines.

Le mode lent qui apparaît pour les mesures de diffusion dynamique de la lumière est donc relié à l'existence de domaines de multimacroions appelé aussi agrégats dans les solutions de polyélectrolytes à faible force ionique en régime semi-dilué ou concentré. L'existence de ces domaines coïncide avec le modèle proposé par Ise et explique la remontée aux petits angles très importante observée lors des mesures de diffusion statique mettant en évidence le pic de l'intensité diffusée.

Comme nous venons de le voir, la combinaison des techniques de diffusion statique et dynamique permet d'obtenir de nombreuses informations concernant les solutions de

polyélectrolytes. Non seulement, la structure des chaînes est mise en valeur mais aussi les tailles caractéristiques propres au système peuvent ainsi être déterminées. La diffusion statique permet, entre autre, de remonter au rayon de giration mais aussi à la longueur de persistance alors que la diffusion dynamique permet de mesurer les temps de relaxation (c'est-à-dire les coefficients de diffusion) et d'accéder, en régime dilué, aux rayons hydrodynamiques des chaînes individuelles de polyélectrolytes grâce à l'équation de Stokes Einstein. Cependant, si ces techniques représentent une partie importante des travaux expérimentaux réalisés sur les polyélectrolytes, de nombreux chercheurs se sont aussi penchés sur le comportement viscosimétrique de ces solutions qui présentent des propriétés atypiques vis-à-vis des polymères neutres.

### **III.2. LES PROPRIÉTÉS VISCOSIMÉTRIQUES**

Dans ce paragraphe, nous ne traiterons pas les quelques études traitant des propriétés viscoélastiques des polyélectrolytes <sup>[118, 119]</sup> qui restent minoritaires en comparaison des études menées pour déterminer la viscosité des solutions de polyélectrolytes. Notons simplement que l'étude des propriétés viscoélastiques des solutions de polyélectrolytes consiste à observer les composantes  $G'$  et  $G''$  du module de cisaillement  $G^*$ , reflétant respectivement l'élasticité ainsi que la viscosité du matériau étudié. Ce type de mesure a été réalisé sur des polyélectrolytes d'origine synthétique ou biologique dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres sur le spectre de relaxation comme par exemple l'influence de la concentration en polymère <sup>[118]</sup>, de la concentration en sel et de la masse molaire <sup>[120]</sup>. Cependant, nous pouvons remarquer que les études sur les polyélectrolytes naturels diffèrent considérablement des polyélectrolytes synthétiques puisque, en effet, la plupart des polyélectrolytes naturels, de part leur fonction biologique, présentent souvent des structures secondaires (globulaires ou hélicoïdales). Dans ce mémoire, nous ne détaillerons pas ce type d'étude mais nous allons plutôt nous pencher sur les travaux traitant de la mesure de viscosité.

Dès le début des années 1930, Trommsdorf et Staudinger observèrent que la viscosité d'échantillon de poly(acide méthacrylique) dans l'eau pure augmente lorsque la concentration en polymère est réduite <sup>[74]</sup>. A la fin des années 1930, Kern, un étudiant de Staudinger, publie une série d'articles traitant du changement de comportement de poly(acide acrylique) durant sa neutralisation et décrit notamment une augmentation importante de la viscosité. Ce comportement concernant la viscosité est alors totalement différent de celui des polymères neutres pour lesquels la viscosité diminue lorsque la concentration diminue. Dès 1948, Fuoss

développe alors un modèle empirique <sup>[1]</sup> où la viscosité réduite est une fonction linéaire de l'inverse de la racine carré de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$  ( $\eta_{red} = \frac{A}{(1 + B C_p^{1/2})}$  avec A et B des constantes sans significations physiques). Certaines expériences réalisées à la même époque, comme notamment celle de Eisenberg et Pouyet <sup>[121]</sup>, viennent remettre en question ce formalisme. En effet, en mesurant la viscosité réduite à de très faibles concentrations  $C_p$ , ils mettent en évidence l'apparition d'un maximum. A cette époque, la nature de ce phénomène a été remise fortement en question par Darskus et ses collaborateurs <sup>[122]</sup> qui affirment que ce maximum est lié à la présence d'impuretés et qu'il peut être éliminé en prenant garde à la préparation des échantillons. Ainsi, dues aux difficultés expérimentales dans de tels domaines de concentration, la plupart des résultats montrant un maximum de la viscosité réduite ont été, à l'époque, considérés comme non représentatifs. Pourtant, quelques années plus tard, d'autres chercheurs <sup>[123-126]</sup> ont aussi montré l'existence du maximum concernant la viscosité réduite en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$ , comme notamment Cohen et ses collaborateurs <sup>[127]</sup>. Ces derniers étudièrent la viscosité réduite  $\eta_{red}$  d'échantillons de PSSNa présentant différentes masses molaires (entre 16 000 et 690 000 g/mol) et montrèrent pour des concentrations très diluées l'existence du maximum pour  $\eta_{red}$  en fonction de  $C_p$ . Ils mirent en évidence que la concentration au pic notée  $C_{p,max}$  est indépendante de la masse molaire pour leurs systèmes mais évolue en fonction de la concentration en sel ajouté. Ainsi, puisque la position du pic est sensible aux ions libres provenant de l'ajout de sel, l'origine du maximum observé semble être relié aux interactions électrostatiques. Un des inconvénients de cette étude repose sur le fait que les auteurs n'ont pas étudié la dépendance de leur mesure de viscosité en fonction du cisaillement (légèrement au dessous de 300 s<sup>-1</sup>). Les mesures pour les plus grandes masses molaires n'ont pas été réalisées dans le régime newtonien et sont donc des viscosités apparentes, comme l'ont fait remarquer Boris et Colby <sup>[128]</sup>. L'influence du taux de cisaillement a en effet été étudié et il apparaît que celle ci est particulièrement prononcée au maximum de la viscosité réduite <sup>[123, 129]</sup>. Parallèlement, des études menées sur des suspensions de sphères chargées <sup>[130]</sup> ont montré le même comportement concernant la viscosité réduite, c'est-à-dire l'apparition d'un maximum pour de très faibles concentrations. Ces expériences indiquent donc que le maximum observé n'a pas pour origine une transition au niveau de la conformation des objets. Plus récemment, une étude menée sur des polyélectrolytes sphériques (particules de PSSNa) <sup>[124]</sup> a montré l'importance des interactions intermoléculaires. En étudiant leur système, les auteurs ont aussi montré que le maximum dépendait de la masse molaire et qu'il se déplaçait vers des

concentrations massique (g/l) plus petites lors de la diminution de M. Cependant, lors de la représentation de ces mêmes données en fonction de la concentration molaire (mol/l), tous les maxima, quelle que soit la masse molaire considérée, apparaissent à la même position, comme l'avaient constaté Cohen et ses collaborateurs [127, 131]. Ainsi, dans cette représentation, le maximum semble indépendant de la masse molaire (Figure 13).

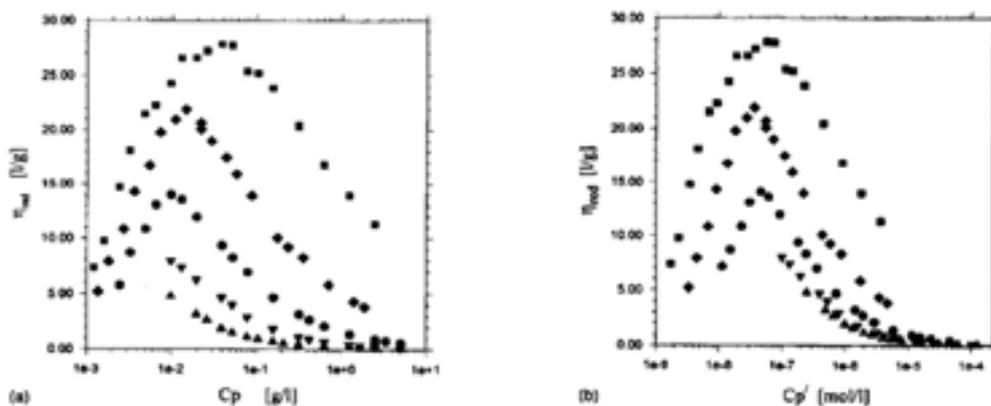


Figure 13 : Représentation de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  pour différentes masses molaires ( $\blacktriangle$ ) 61 kg/mol ( $\blacktriangledown$ ) 154 kg/mol ( $\bullet$ ) 338 kg/mol ( $\blacklozenge$ ) 630 kg/mol ( $\blacksquare$ ) 1 072 kg/mol. a) en fonction de la concentration massique en polyélectrolyte b) en fonction de la concentration molaire en polyélectrolyte.[124]

Le maximum observé dépend aussi fortement de la concentration en sel ajouté comme l'ont montré différentes équipes de chercheurs [65, 128, 132, 133]. La position ainsi que l'amplitude du maximum observé dépend de façon significative de la concentration en sel ajouté. En augmentant la concentration en sel, le maximum se déplace vers des valeurs plus grandes de  $C_p$  et parallèlement la valeur de  $\eta_{red}$  à ce maximum diminue (comme le montre la Figure 14 ci-dessous). Lorsque la concentration en sel devient plus importante, le maximum disparaît.

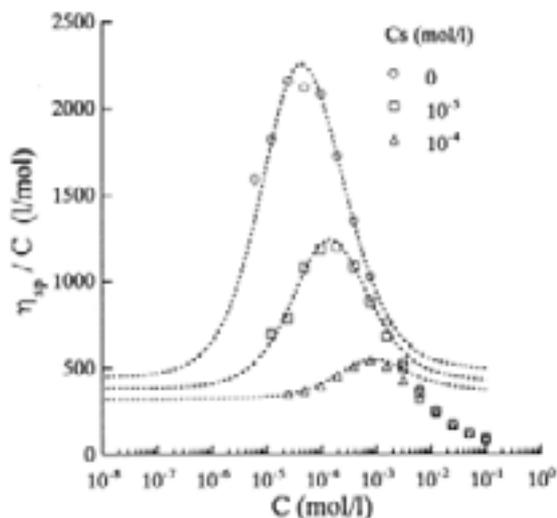


Figure 14 : Représentation de la viscosité réduite de polyalcool vinylique partiellement neutralisé en fonction de la concentration en polyélectrolyte pour différentes concentrations en sel. [133]

Ainsi, le comportement viscosimétrique semble être dominé par les interactions électrostatiques. L'électrostatique du système est perturbée par l'ajout de sel qui écrante peu à peu les interactions et qui entraîne progressivement la disparition du maximum. Cependant, lors de mesure de viscosité de solutions sans sel ajouté, différents facteurs (autres que l'ajout de sel) jouant sur la nature électrostatique du système doivent néanmoins être considérés. C'est le cas notamment de l'autodissociation de l'eau qui n'est pas négligeable pour les très faibles concentrations en polyélectrolytes. De même, des impuretés ioniques présentes aussi bien dans l'eau que dans le polymère peuvent influencer le comportement du maximum observé. Pour diminuer l'influence de ces facteurs, l'utilisation d'eau dé-ionisée et la dialyse des échantillons de polyélectrolytes sont préconisées. Un troisième facteur est la dissociation du CO<sub>2</sub> présent dans l'air qui introduit des ions carbonates dans les solutions. Yamanaka et ses collaborateurs [123] ont réalisé des mesures de viscosité sous une atmosphère nitrogénée. En comparant les résultats ainsi obtenus à ceux réalisés à l'air, ils ont trouvé que le maximum de la viscosité réduite apparaissait à des concentrations en polymère plus faibles et que la valeur de  $\eta_{red}$  à  $C_{p_{max}}$  était plus importante. Dans le même esprit, Vink [132] en comparant, pour un même taux de charge, la viscosité réduite du polystyrène sulfonique acide (PSSH) et du polystyrène sulfonate (PSSNa) montra que pour les échantillons de PSSNa, il pouvait y avoir des échanges entre les ions Na<sup>+</sup> du système et OH<sup>-</sup> de l'eau et qu'une petite quantité de NaOH se formait. Ainsi, le pic de la viscosité réduite est moins prononcé pour le système PSSNa, où la force ionique du milieu est légèrement plus importante que pour PSSH (acide fort).

Une méthode alternative, appliquée pour la première fois par Pals et Hermans [134], permet d'éliminer le problème qui résulte de la diminution de la force ionique de la solution pendant la dilution des solutions de polyélectrolyte. Cette méthode dite "isoionique" permet de maintenir une force ionique constante. Le principe consiste donc à diluer une solution de polyélectrolyte avec une solution (de simple électrolyte) dont la concentration est égale à la concentration ionique de la solution polyélectrolyte afin de préserver les mêmes interactions électrostatiques et la même conformation du système durant les dilutions. Dans ces conditions, le maximum n'apparaît pas et la viscosité réduite obtenue est une variation linéaire

en fonction de  $C_p$  en régime dilué ( $\frac{\eta_{sp}}{C_p} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C_p$  où  $k_H$  est le coefficient de Huggins et  $C_p$  la concentration en masse de polyélectrolyte) à partir de laquelle la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  peut être déduite par extrapolation à  $C_p$  nulle (ordonné à l'origine) [125, 135, 136].

Dans la littérature [137], l'augmentation de la viscosité réduite des solutions de polyélectrolytes lors de la dilution a souvent été décrite par le phénomène d'expansion des chaînes de polyions.

Cet effet s'explique globalement de la façon suivante : lorsque la concentration en polymère est importante, les forces répulsives électrostatiques intramoléculaires sont fortement écrantées par les contre-ions, ce qui entraîne que les chaînes de polyions présentent une conformation similaire aux polymères neutres. Lorsque la concentration en polymère diminue, l'effet d'écrantage des contre-ions devient de plus en plus faible, les chaînes de polyions s'expansent alors progressivement du fait de l'augmentation des forces répulsives intramoléculaires. En conséquence, la viscosité réduite des solutions de polyélectrolytes augmente en diluant. Des modèles théoriques ont tenté d'interpréter cette expansion des chaînes de polyélectrolytes en solutions. Plus particulièrement, deux approches que nous ne détaillerons pas ici mais qui sont développées dans la littérature [137], se distinguent : les modèles sphériques et les modèles de chaîne. Les premiers modèles reposent sur la description du potentiel électrostatique à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère équivalente contenant la chaîne de polymère. La seconde approche se base sur la description du polyion comme une chaîne flexible qui s'expande du fait des répulsions entre les charges de même signe le long de la chaîne. Les récents modèles de chaîne décrivent alors l'expansion des chaînes de polyélectrolytes en terme d'augmentation de la longueur de persistance électrostatique avec la densité de charge linéaire, la force ionique et la distribution des contre-ions. Pourtant cette notion d'expansion des chaînes ne peut expliquer parfaitement l'existence du maximum observé. En effet, d'après cette explication, la viscosité réduite devrait augmenter lors de la dilution et après avoir atteint l'expansion maximale, la viscosité réduite devrait être constante ou diminuer très légèrement. Une seconde explication introduite par Eisenberg et Pouyet [121], repose sur des interactions électrostatiques intermoléculaires entre polyions. Les auteurs observent que malgré la forte décroissance de la valeur du maximum lors de l'ajout de sel, la viscosité intrinsèque est relativement peu affectée par l'augmentation de la concentration en sel. Ils considèrent donc que cette observation est une preuve de la contribution à ce phénomène des interactions électrostatiques intermoléculaires. Des modèles théoriques ont tenté de quantifier les phénomènes observés concernant la viscosité en développant la première approche de Fuoss  $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_p} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C_p$ . Pendant environ 50 ans, cette relation a été utilisée puisque la plupart des données des expériences pouvaient être tracées selon celle-ci et extrapolées à concentration nulle pour déterminer la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ . Pourtant cette relation ne peut être appliquée à cause du maximum qui apparaît à très faible dilution et qui rend donc impossible l'extrapolation à concentration nulle. D'autres théories ont donc été développées. Ainsi Witten et Pincus [45] ont pris en compte la

longueur de persistance électrostatique et ont confirmé la loi de Fuoss ( $\eta_{red} \sim C_p^{-1/2}$ ) lorsque  $C_p \gg C_{sel}$ . Un second modèle a été proposé par Rabin <sup>[138]</sup> en s'inspirant de travaux de Hess et Klein <sup>[139]</sup>. Le modèle prévoit un maximum pour la viscosité réduite, la position  $C_{p_{max}}$  semble proportionnelle à la concentration en sel  $C_{sel}$  et est indépendante de la masse molaire. La valeur de  $\eta_{red}$  au maximum, quant à elle, est proportionnelle à  $M$  et diminue lors de l'augmentation de  $C_{sel}$ . Un troisième modèle basé aussi sur les travaux de Hess et Klein ("*mode mode coupling approach*") a été développé par Borsali et ses collaborateurs <sup>[140]</sup>. Ce modèle prédit la décroissance de la viscosité réduite avec l'ajout de sel, le déplacement du maximum observé vers des valeurs de  $C_p$  plus importantes et semble montrer que  $C_{p_{max}} \sim C_{sel}$ . Ce modèle met en évidence un déplacement du maximum vers les plus petites valeurs de  $C_p$  lors de l'augmentation de la fraction de monomère chargé ( $C_{p_{max}}$  varie alors comme l'inverse du carré de cette fraction). Une autre approche a été aussi présentée par Nishida et ses collaborateurs <sup>[126, 133]</sup> qui séparent les contributions inter et intramoléculaires ( $\eta_{inter}$  et  $\eta_{intra}$ ) et qui déterminent ainsi la viscosité réduite en extrapolant  $\eta_{intra}$  à concentration nulle. Nous pouvons aussi noter que certaines équipes se sont plus particulièrement penchées sur l'expression de la viscosité en fonction des différents paramètres évoqués précédemment ( $M$ ,  $C_p$ ,  $C_{sel}$ , taux de charge) en élaborant des lois d'échelle, comme notamment Dobrynin et al. <sup>[128, 141, 142]</sup>, que nous ne détaillerons pas ici.

Les mesures de viscosité peuvent permettre de déterminer la conformation des polyélectrolytes en solution en déterminant par exemple la longueur de persistance. D'après la théorie de Yamakawa-Fujii <sup>[143]</sup> développée pour des chaînes de type "*worm like*", il est possible de relier la viscosité intrinsèque à la longueur de persistance via une expression analytique faisant notamment intervenir la masse par unité de longueur et un paramètre  $\Phi$  qui est fonction de la longueur de contour et du diamètre de chaîne. Cette expression a ainsi été utilisée par de nombreux chercheurs pour déterminer la longueur de persistance. C'est le cas notamment de Tricot <sup>[25]</sup> qui détermina cette longueur à partir des données de viscosité pour différents poly(acides vinyliques) ou de Kitano et al. <sup>[144]</sup> qui déterminèrent la longueur de persistance du poly(acrylate de sodium). Plus récemment, ce concept a été utilisé pour mettre en évidence le rôle de la force ionique sur la conformation de polysaccharide <sup>[145]</sup> ou pour étudier l'effet du taux de charge sur la rigidité de la chaîne sur des échantillons de poly(acide acrylique) partiellement neutralisé en solutions aqueuses diluées <sup>[136]</sup>. De leur côté, Lin et Cheng <sup>[146]</sup> ont développé une méthode permettant d'estimer la conformation des chaînes de polyélectrolytes en régime semi-dilué. Ils se sont inspirés des lois d'échelle proposées par de

Genes [43]. Ils utilisent la double représentation logarithmique de la viscosité intrinsèque en fonction de la concentration en polymère et relient la pente de celle-ci à un coefficient donnant alors des informations sur la conformation.

Comme nous venons de le voir, les études sur les polyélectrolytes linéaires sont nombreuses et variées. Elles ont permis de mettre en évidence le comportement atypique de ces systèmes vis-à-vis des polymères neutres et tentent de déterminer les origines des phénomènes observés (pic de l'intensité diffusée, pic de la viscosité réduite). L'influence des interactions électrostatiques a clairement été démontrée mais d'autres travaux doivent encore être effectués pour améliorer la compréhension de ces systèmes qui représentent une part importante des objets macromoléculaires et que l'on trouve de manière abondante de façon naturelle. Cependant, comme nous allons le voir, dans le chapitre suivant, peu de polyélectrolytes possédant une architecture plus complexe comme une structure en étoile, ont été étudiés. Pourtant, l'étude de tels systèmes peut très vraisemblablement amener des informations complémentaires et essentielles.

## **IV. LES POLYÉLECTROLYTES EN ÉTOILE**

Bien que les propriétés des solutions de polyélectrolytes linéaires ne soient pas parfaitement comprises du point de vue de leurs origines, des polymères chargés présentant une architecture plus complexe, comme les polyélectrolytes ramifiés, attirent l'attention des chercheurs depuis quelques années. La combinaison des deux aspects, l'aspect architectural et l'aspect électrolyte, aussi bien que les différents types d'interactions présentes, à courte et à longue échelle, influencent le comportement au niveau de la statique et de la dynamique des systèmes. D'un point de vue théorique, les propriétés des polymères avec une architecture complexe sont différentes de celles de leur analogue linéaire du fait de la présence de points de ramification diminuant ainsi le degré de liberté des chaînes du système, comme cela a été montré avec les systèmes neutres [147, 148]. L'étude des propriétés des polymères branchés, comme les étoiles, a été réalisée aussi bien d'un point de vue théorique, avec l'élaboration de lois d'échelle [149, 150], que d'un point de vue pratique, où les lois d'échelle ont notamment pu être vérifiées [151, 152]. Un point essentiel est l'étirement des segments de chaînes des polymères branchés en comparaison des dimensions des chaînes de polymère linéaire équivalent dans une solution de même concentration. Cet étirement résulte des interactions répulsives intramoléculaires suffisamment importantes qui sont dues à la morphologie du système

(densité intramoléculaire en monomères importante) et qui sont d'autant plus grandes lorsque le degré de branchement augmente. Le système le plus simple pouvant représenter des polymères branchés est celui présentant une architecture étoilée puisque, dans ce cas, un seul point de ramification est présent. Dans ce qui suit, nous allons présenter les travaux réalisés sur ce type de polymère présentant une architecture complexe contrôlée et possédant l'aspect électrolyte. Plus particulièrement, nous allons décrire les études menées sur les polyélectrolytes en étoile. Les polyélectrolytes branchés sont peu connus et présentent pourtant un grand intérêt notamment du point de vue industriel. Les étoiles polyélectrolytes sont notamment un modèle simple pouvant donner des informations essentielles, elles peuvent par exemple schématiser le comportement de micelles sphériques qui présentent un fort potentiel en tant que système vecteur délivrant des solutions thérapeutiques ou autres.

Comme nous allons le voir, les investigations sur les polyélectrolytes branchés sont beaucoup moins nombreuses que pour les polyélectrolytes linéaires. De ce fait, ce chapitre consacré aux travaux réalisés sur les étoiles polyélectrolytes sera dissymétrique comparé au chapitre précédent. De plus, les deux thèmes qui vont y être développés et qui traitent respectivement d'études théoriques et expérimentales dans ce domaine ne sont pas équitables. Le chapitre suivant est en effet divisé en deux parties qui développent successivement des notions théoriques élaborées puis des travaux expérimentaux réalisés pour ce type de polymère. En effet, si de nombreux articles théoriques s'intéressent aux comportements des polyélectrolytes en étoile en étudiant certains aspects fondamentaux, comme la conformation des chaînes dans ce système, très peu d'articles traitent des polyélectrolytes en étoile d'un point de vue expérimental.

## **IV.1. LES ÉTUDES THÉORIQUES**

C'est Pincus en 1991 <sup>[153]</sup> qui réalisa l'un des premiers travaux sur une particule colloïde portant des chaînes greffées polyélectrolytes pouvant ainsi être assimilée à un système étoilé. L'auteur prédit alors que la force entre deux "étoiles" doit être dominée par les contributions entropiques des contre-ions. Plus récemment, Borisov <sup>[154]</sup> étudia ces systèmes et mit en place des lois d'échelle. Nous ne détaillerons pas ici les lois proprement dites mais nous allons plutôt dégager les idées essentielles de ces travaux. Borisov décrit alors la conformation de polyélectrolyte en étoile en régime dilué et semi-dilué sans sel ajouté en choisissant pour modèle une étoile faiblement chargée avec  $f$  branches. Il étudie l'influence du nombre de branches sur les dimensions de l'étoile. Le travail de Borisov permet de montrer une

différence notamment au niveau de la conformation du système en régime dilué et semi-dilué sans sel en fonction du nombre de branches de l'étoile. Les solutions d'étoile présentant un petit nombre de branches présentent une distribution des contre-ions relativement uniforme, homogène ; la dimension de l'étoile augmente donc avec le nombre de branches. Les solutions d'étoile polyélectrolyte présentant un nombre de branches important ne présentent pas la même distribution. Dans ce cas, la plupart des contre-ions se situent entre les branches des étoiles, c'est-à-dire au cœur de celle-ci dans une région nommée "*intra-étoile*". Les interactions coulombiennes entre les branches de l'étoile sont donc partiellement écrantées. La dimension de l'étoile ne peut pas autant croître avec  $f$  que dans le premier cas. Enfin, avec un nombre de branches encore plus important, l'étoile polyélectrolyte est quasiment dans un régime neutre puisque les interactions entre les branches sont complètement écrantées par les contre-ions, l'augmentation de la taille avec  $f$  résulte alors du volume exclu (non électrostatique). Borisov a aussi montré qu'une augmentation de la concentration des étoiles en solution entraînait une diminution de la taille des étoiles selon une loi de puissance en  $C_p^{-1/3}$  dans le domaine de concentrations modérées puis en  $C_p^{-1/4}$  à des concentrations plus fortes. Pour les étoiles avec un petit nombre de branches, la variation en  $C_p^{-1/2}$  est aussi prédite dans un certain domaine de concentration. Globalement les travaux de Borisov et Zhulina ont permis de mettre en évidence en régime dilué sans sel ajouté, trois sous régimes. Le régime polyélectrolyte pour des étoiles avec un nombre de branches faible. La taille des objets est alors déterminée par la combinaison des répulsions électrostatiques qui tendent à étirer les chaînes et par l'entropie du système qui empêche un allongement trop important des branches. Le régime osmotique pour des étoiles avec un nombre de branches plus important où la répartition des contre-ions n'est pas homogène puisque ces derniers se situent principalement dans l'espace "*intra-étoile*". La taille des systèmes est alors déterminée par la combinaison de la pression osmotique des contre-ions mais aussi de l'entropie du système. Enfin, les auteurs ont distingué le régime "*quasi-neutre*" pour un nombre de branches encore plus grand. Ce régime n'est pas dominé par l'électrostatique du système mais par les interactions stériques qui sont ici plus conséquentes. La taille des étoiles est alors déterminée par la combinaison des répulsions stériques entre les monomères et toujours du facteur entropique. Borisov et Zhulina <sup>[155]</sup> complètent alors cette étude en s'intéressant à présent aux solutions avec du sel ajouté et analysent l'effet de la force ionique sur les dimensions et la structure intrinsèque des étoiles de polyélectrolytes. Les auteurs ont montré que la taille des polyélectrolytes en étoile est moins sensible à la variation de force ionique que la taille des polyélectrolytes linéaires. En effet, du fait de la présence des contre-ions qui ont tendance à se

positionner au cœur du système (dans l'espace "intra-étoile"), les répulsions électrostatiques intramoléculaires sont déjà, en partie, écrantées par ceux-ci. L'addition de sel à une solution de polyélectrolytes en étoile faiblement chargés mais avec un nombre de branches important n'affecte quasiment pas la conformation des systèmes (jusqu'à un certain niveau). Lorsque la concentration en sel est importante, une légère diminution de la dimension des étoiles est observable. Plus le nombre de branches est grand, plus la concentration en sel nécessaire pour voir apparaître une certaine contraction de l'étoile doit être importante. Les résultats de Borisov et Zhulina diffèrent de ceux de Dann et Tirrell <sup>[156]</sup> qui considèrent le cas de chaînes de polyélectrolytes fortement chargées greffées sur une surface sphérique dans un régime où la force ionique est importante. Dann et Tirrell annoncent une dépendance de la dimension de l'étoile avec la concentration en sel plus faible que ne le prédisent Borisov et Zhulina. Cette différence de comportement s'explique notamment par le fait que Dann et Tirrell se sont intéressés à des polyélectrolytes fortement chargés dans lesquels les interactions électrostatiques répulsives entre les monomères entraînent une certaine rigidité des chaînes.

Les études concernant la conformation des polyélectrolytes branchés continuent à se développer <sup>[157]</sup>. Wolterink et ses collaborateurs <sup>[158]</sup> reprennent les précédents travaux et analysent eux aussi l'effet de l'écrantage en solution diluée des étoiles polyélectrolytes. Ils comparent aussi les changements de conformation du système provoqués par l'augmentation de la concentration en sel ou par l'augmentation de la concentration en polyélectrolyte à faible et à concentration en sel constante. Dans le premier cas, l'écrantage des interactions répulsives intramoléculaires coulombiennes est produit par les co-ions et les contre-ions alors que dans le second cas, l'écrantage provient seulement des contre-ions. Cette comparaison a permis de mettre en évidence le fait que les dimensions des étoiles en régime dilué étaient moins sensibles à l'augmentation de la concentration en polyélectrolyte qu'à l'addition de sel. La différence entre ces deux mécanismes d'écrantage est moins visible lorsque le nombre de branche augmente. Pour les étoiles avec un petit nombre de branches, l'écrantage intramoléculaire est déterminé et influencé par la concentration moyenne des ions libres de la solution. Les auteurs se sont intéressés aussi à l'interpénétration des étoiles en régime semi-dilué. Par analogie avec les étoiles neutres, les auteurs prédisent que pour les étoiles présentant un nombre de branches important, il y a un domaine de concentration au dessus de  $C_p^*$  où les étoiles se contractent et ne s'interpénètrent pas réellement puis à des concentrations plus grandes, l'interpénétration des branches devient significative et le comportement de la solution devient alors semblable à celui de solution de chaînes linéaires (de longueur égale à la longueur de la branche). Jusufi et ses collaborateurs <sup>[159]</sup> ont combiné simulations et théorie

analytique dans leur étude des interactions et des conformations des polyélectrolytes en étoile et confirment notamment les travaux décrits précédemment. Enfin, nous pouvons citer une dernière étude réalisée en 2002 concernant toujours les polyélectrolytes faiblement chargés en étoile [160]. Les auteurs ont mis en évidence la présence d'un maximum concernant la taille en fonction du nombre de branches ou en fonction de la concentration en sel. Ils ont aussi étudié l'évolution du facteur de forme d'une étoile en fonction de la concentration en sel. Ce facteur est différent s'il s'agit d'une étoile faiblement ou fortement chargée.

Ainsi, les travaux théoriques se développent pour les étoiles polyélectrolytes (ou pour des systèmes directement assimilables à cette architecture), cependant, la quasi totalité de ces travaux s'est plus particulièrement focalisée sur des étoiles faiblement chargées.

## **IV.2. LES ÉTUDES EXPÉRIMENTALES**

Comme nous allons le voir, les études expérimentales sur les étoiles polyélectrolytes restent jusqu'à ce jour peu nombreuses. Mays [161] étudia des étoiles de poly(styrène sulfonate) fortement chargées, réalisées par polymérisation anionique de polystyrène puis par sulfonation de celles-ci, avec des nombres de branches bien définis (3 types d'étoiles étudiées avec 13, 15 et 18 branches) par diffusion dynamique de la lumière. Le rayon hydrodynamique des étoiles a été mesuré en fonction de la force ionique. Les résultats de cette étude montre que la taille des étoiles est beaucoup moins sensible à l'ajout d'un simple électrolyte (comme KCl par exemple) en solution que les systèmes linéaires équivalents. Le rayon hydrodynamique augmente d'environ 20 à 40 % en diminuant la force ionique de 0,5 à 0,001M alors que la variation pour les linéaires est quasiment deux fois plus importante. Une plus grande expansion est donc visible pour le linéaire équivalent. Mays attribue cette observation à l'architecture du système puisque dans les étoiles, le point de rattachement entre les branches (seul point de ramification) limite le phénomène d'expansion ou de contraction des chaînes en comparaison du système linéaire. Cette expérience est en accord avec les résultats théoriques de Borisov et Zhulina [155] et constitue le premier travail expérimental sur des étoiles polyélectrolytes.

Une étude plus approfondie par diffusion de rayons X aux petits angles a été réalisée en 2001 par Heinrich et ses collaborateurs [162] sur des solutions d'étoile de poly(styrène sulfonate) PSSNa avec un nombre moyen de branches égal à 12. Pour un domaine de concentration assez large (du régime dilué au régime semi-dilué), ces travaux ont mis en évidence la présence de deux maxima pour l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  comme le

montre la Figure 15 alors qu'une étoile neutre présente un seul pic de diffusion en régime dilué (pic de structure) [162].

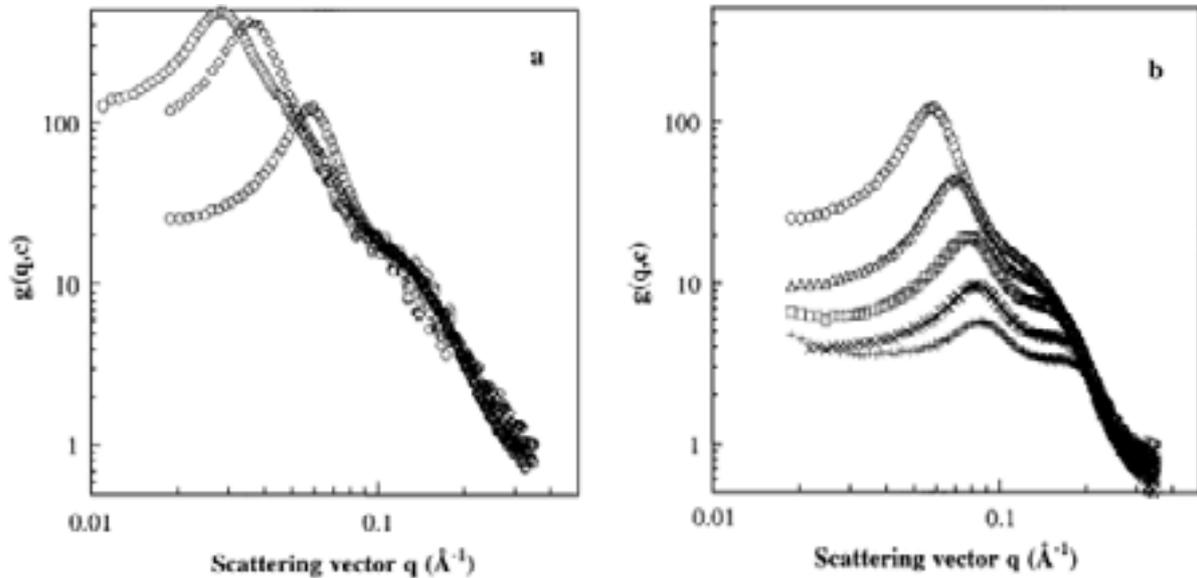


Figure 15: Fonctions de diffusion pour des solutions de polyélectrolytes PSSNa en étoile avec un nombre moyen de 12 branches pour différentes concentrations a) en régime dilué b) en régime semi-dilué [162]

Ces deux pics qui apparaissent à deux valeurs distinctes du vecteur d'onde  $q_{1\max}$  et  $q_{2\max}$  ( $q_{1\max} < q_{2\max}$ ) sont interprétés différemment. La différence de nature de ces pics est suggéré par le fait qu'ils évoluent de façon nettement distincte lorsque la concentration en polyélectrolyte augmente. Sur tout le domaine de concentration étudié  $q_{1\max}$  varie en  $Cp^{1/3}$  alors que le second pic est constant vis-à-vis de la concentration en polyélectrolyte dans le régime dilué et varie en  $Cp^{1/2}$  dans le régime semi-dilué. Les auteurs ont aussi remarqué qu'au fur et à mesure que la concentration augmente, l'amplitude du premier maximum semble diminuer au profit de celle du second. Le premier pic à  $q_{1\max}$ , observé dans le cas d'étoile neutre, correspond à un ordre qui s'établit entre les étoiles en solution et qui peut donc être relié à la distance entre deux étoiles distinctes en régime dilué. Le second maximum (à  $q_{2\max}$ ), moins visible que le premier, est relié au trou de corrélation d'origine électrostatique. Dans le régime dilué, ce maximum est d'origine intramoléculaire et résulte des interactions électrostatiques entre les branches d'une même étoile; en régime semi-dilué, la position de ce maximum peut être reliée à la taille moyenne du réseau  $\xi$  et a pour origine des interactions intra et intermoléculaires. Les auteurs ont aussi comparé les intensités diffusées des étoiles de polyélectrolytes avec celles des étoiles neutres de polystyrène correspondantes (à des concentrations proches de celle d'enchevêtrement). L'amplitude du maximum associé à la distance moyenne entre étoiles

est nettement plus grande pour les étoiles polyélectrolytes ce qui semble indiquer que la répulsion électrostatique joue un rôle majeur et conduit à un degré d'ordre plus grand que la répulsion osmotique seule. Ils remarquent aussi que  $q_{1\max}$  est plus faible pour les étoiles polyélectrolytes, ce qui reflète un changement dans la conformation du système puisque  $q_{1\max}$  permet d'obtenir la taille moyenne de l'étoile.

Le dernier système que nous allons aborder pour illustrer les travaux expérimentaux menés sur les polyélectrolytes en étoile, est légèrement différent de ceux décrits précédemment. En effet, les études menées par Ballauf et son équipe [163, 164] traitent de chaînes polyélectrolytes greffées sur une particule colloïdale de polystyrène (voir Figure 16).

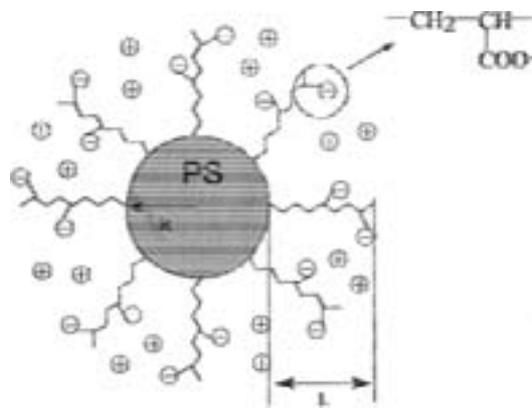


Figure 16: Représentation schématique du système de Ballauf et al. constitué d'une particule sphérique de polystyrène sur laquelle sont greffées des chaînes de polyélectrolytes (polyacide acrylique neutralisé) [163, 164]

Le système peut être assimilé à une étoile en considérant la particule de latex d'environ 100nm comme le cœur de l'étoile et les chaînes greffées comme les branches du système. A des valeurs du pH faibles, le système est très faiblement chargé alors qu'à des valeurs de pH supérieures à 10, le système est fortement chargé. En étudiant ces "étoiles" par diffusion de rayons X aux petits angles [164], les auteurs ont observé, à faible pH, le profil d'intensité typique d'un objet sphérique présentant donc des oscillations (succession de maxima et minima) alors qu'à fort pH, lorsqu'on est en présence de branches polyélectrolytes fortement chargées, un pic très large semble apparaître aux plus grands  $q$  lorsque la concentration des objets est telle que les chaînes attachées au cœur du système s'enchevêtrent. Les auteurs se sont intéressés tout spécialement à l'origine de ce maximum et ont pour cela étudié l'influence de la concentration en "étoile" et l'influence de l'ajout d'un simple électrolyte. Le pic est déplacé vers les valeurs de  $q$  plus faibles lorsque la concentration en "étoile" diminue (et disparaît même pour des concentrations inférieures à 1% en poids). De plus, l'ajout de sel

diminue considérablement le maximum. Ces expériences semblent donc démontrer que l'origine du pic observé est de nature électrostatique (due aux interactions des particules chargées) et apparaît donc seulement aux faibles forces ioniques. Ce maximum est donc de même nature que celui observé pour les polyélectrolytes linéaires. Dans le cas des polyélectrolytes linéaires, le pic est relié à une distance préférentielle des chaînes entre elles (dus aux interactions électrostatiques répulsives) et à un ordre local. Par analogie, les auteurs concluent à un comportement similaire, c'est-à-dire, un ordre à courte échelle : un arrangement de type "*liquid like*" des chaînes entre les sphères. En effectuant de la diffusion de rayons X anormale aux petits angles, Ballauf et son équipe <sup>[165]</sup> ont continué les études sur ce système en utilisant cette fois le rubidium comme contre-ion. En réalisant ce type d'étude et en étudiant l'intensité diffusée à différentes énergies de la radiation incidente (autour du seuil d'absorption du Rb), la contribution des contre-ions peut être analysée séparément de celle des polyions. La contribution des contre-ions peut être obtenue et comparée à la contribution globale des particules dans leur totalité. Les auteurs ont montré que les profils d'intensité du polyion et des contre-ions étaient très similaires. Leurs travaux permettent notamment de conclure que les contre-ions sont confinés principalement dans la couronne de chaînes polyélectrolytes et qu'ils ne contribuent que faiblement à l'intensité totale diffusée.

Ainsi, les travaux sur les polyélectrolytes branchés et plus spécialement sur les polyélectrolytes présentant une structure de type "étoile" sont peu nombreux vis-à-vis des études menées sur les polyélectrolytes linéaires. Ces dernières ont permis de mettre en évidence des comportements singuliers vis-à-vis de leurs homologues neutres du fait principalement des interactions électrostatiques dues à la présence de charges le long des chaînes. Sans revenir sur ces propriétés caractéristiques, il est important de souligner que certaines controverses demeurent malgré le nombre important d'investigations. L'étude de polyélectrolyte présentant une architecture contrôlée plus complexe pourrait notamment permettre une meilleure compréhension des phénomènes. De plus, comme dans le cas des polymères neutres, l'aspect architectural peut modifier les propriétés observées vis-à-vis des systèmes linéaires équivalents. La combinaison des deux aspects, l'aspect architectural et l'aspect électrolyte, doit permettre de mettre en évidence des comportements très spécifiques. Puisque les polyélectrolytes linéaires sont très nombreux du point de vue industriel et particulièrement dans le domaine des cosmétiques, il est important de mettre en évidence les propriétés des polyélectrolytes en étoile qui pourraient peut être améliorer de telles applications.

Ainsi, il semble important de développer les études sur ce type de système d'un point de vue expérimental puisque celle-ci sont très rares, comme nous l'avons vu dans le dernier chapitre. Cette situation peut notamment s'expliquer par les difficultés liées à la synthèse de tels objets. En effet, même si les synthèses d'étoiles neutres se sont développées ces dernières années, l'utilisation de monomères chargés directement polymérisables ainsi que les techniques de modifications chimiques pour passer des polymères neutres aux polymères chargés, ne sont pas des méthodes parfaitement maîtrisées et restent relativement laborieuses à mettre en place. Jusqu'à aujourd'hui, les études menées sur les étoiles polyélectrolytes concernent des étoiles de polystyrène sulfonate PSSNa. Ces dernières sont principalement obtenues après sulfonation d'étoiles de polystyrène pour lesquelles la fonctionnalité n'est pas toujours bien définie. Nous avons donc souhaité étudier, d'un point de vue expérimental, des étoiles de polyélectrolytes différentes des étoiles "classiques" de PSSNa et présentant une fonctionnalité parfaitement définie. Nous avons choisi de travailler avec une fonctionnalité faible pour faire ressortir l'influence de l'architecture vis-à-vis des polyélectrolytes linéaires en étant globalement dans les mêmes conditions notamment au niveau de la condensation des contre-ions. C'est pourquoi, nous avons étudié des étoiles à quatre et six branches de polyacrylate avec différents contre-ions dont la synthèse est présentée dans le chapitre suivant. Ce type d'étude constitue donc l'une des premières investigations expérimentales sur les polyélectrolytes en étoile et se démarque des travaux précédents (très peu nombreux) par la nature chimique mais aussi par l'architecture même puisque, à notre connaissance, aucune étude ne s'est intéressée à des étoiles présentant de très faibles fonctionnalités.



**SYNTHÈSE DE  
POLYÉLECTROLYTES EN ÉTOILE**



Les études consacrées aux polymères chargés présentant une structure en étoile ne sont pas abondantes du point de vue expérimental, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, du fait, notamment, de difficultés liées à leur synthèse. En revanche, de nombreux travaux sur des étoiles polymères neutres existent, reflétant le fait que la synthèse de ces systèmes soit beaucoup plus développée. En conséquence, la stratégie que nous avons adoptée pour accéder à nos étoiles polyélectrolytes modèles consiste à combiner une technique de polymérisation classique permettant de synthétiser des étoiles neutres qui, par de simples modifications chimiques n'altérant ni l'architecture, ni la fonctionnalité, permettent d'obtenir les systèmes désirés.

## **I. MÉTHODE ET STRATÉGIE DE SYNTHÈSE DES ÉTOILES**

Les premières étoiles de polymères sont apparues à la fin des années quarante et furent synthétisées par Flory et coll [166]. Depuis, l'étude de tels systèmes suscite un vif intérêt en raison des propriétés différentes qu'ils présentent par rapport à des équivalents linéaires de même masse molaire. On distingue essentiellement trois grandes familles définies selon la nature et la longueur de leurs branches :

- les étoiles dites "classiques" dont les branches sont de même nature chimique et de même longueur et qui constituent l'objet de notre étude
- les étoiles asymétriques dont les branches sont de même nature chimique mais de longueurs différentes
- les étoiles dites "*miktoarm*" constituées de branches de polymères de nature chimique différente avec ou non des branches de même longueur

La synthèse de tels systèmes s'effectue selon deux grandes voies : soit à partir du cœur de l'étoile, c'est la méthode dite divergente, soit à partir de sa périphérie, méthode convergente.

### **I.1. LA MÉTHODE CONVERGENTE OU MÉTHODE « ARM FIRST » (LES BRANCHES EN PREMIER)**

Cette méthode consiste généralement à désactiver des chaînes linéaires, utilisées en excès, sur un agent multifonctionnel qui constituera ensuite le cœur de l'étoile, comme le montre le schéma ci-dessous.

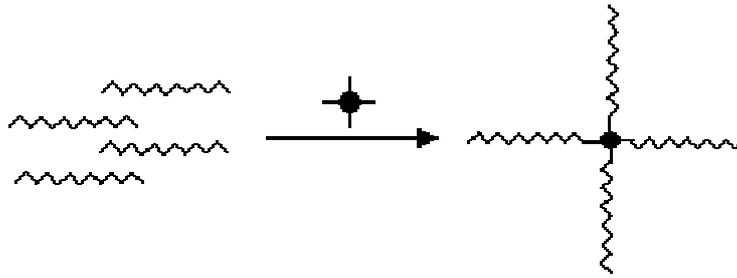


Schéma 1 : Représentation schématique de l'obtention d'une étoile polymère par la voie convergente dite "arm first"

Bien que cette méthode soit utile pour obtenir des étoiles de fonctionnalités élevées avec un nombre de branches plus ou moins bien contrôlé, un inconvénient demeure. En effet, la présence de chaînes résiduelles linéaires est difficile à proscrire et nécessite la mise en place d'un fractionnement relativement fastidieux pour débarrasser les étoiles formées du précurseur linéaire.

## I.2. LA MÉTHODE DIVERGENTE DITE « CORE FIRST » (LE CŒUR EN PREMIER)

Cette méthode consiste à recourir à l'utilisation d'un amorceur multifonctionnel constituant le cœur de l'étoile, à partir duquel les chaînes de polymères vont croître, formant ainsi les branches du système (Schéma 2).

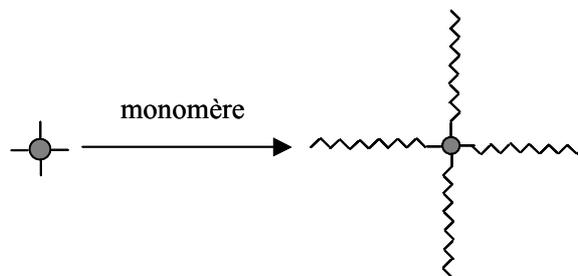


Schéma 2 : Représentation schématique de l'obtention d'une étoile polymère par la voie divergente dite "core first"

Cette approche offre l'avantage de préparer des composés avec un nombre de branches prédéfini dans la mesure où tous les sites amorcent en même temps. Le principal inconvénient de cette méthode se situe au niveau de l'amorceur. En effet, il n'est pas toujours aisé de disposer de l'amorceur multifonctionnel désiré. De plus, la capacité de ce dernier à amorcer simultanément la polymérisation sur tous les sites actifs n'est pas toujours garantie.

Les méthodes convergentes et divergentes représentent les deux principales techniques employées dans la synthèse de structure en étoile. Cependant, une méthode moins courante se distingue aussi : la méthode dite « in-out ».

### **I.3. LA MÉTHODE DITE « IN-OUT »**

Cette technique peut être décrite comme la combinaison des deux méthodes précédentes. Dans un premier temps, une étape convergente est réalisée tout en générant des sites actifs, qui amorcent ensuite la polymérisation d'un nouveau monomère introduit dans le milieu. Cette technique se révèle très utile lors de synthèse d'étoile dont les branches sont de longueurs différentes avec ou non la même nature chimique.

Ainsi différentes méthodes se distinguent pour construire des édifices macromoléculaires sous forme d'étoile. La méthode divergente « *core first* » a finalement été retenue aux dépens de la technique convergente pour laquelle, comme nous l'avons déjà souligné, la présence de chaînes résiduelles dans le milieu est difficile à éviter et entraîne un processus de fractionnement. La méthode divergente permet de s'abstenir de cette dernière étape plus ou moins fastidieuse et peut être utilisée quelle que soit la technique de polymérisation comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

## **II. LES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DE POLYMÈRES EN ÉTOILE**

Les exemples de synthèses d'étoiles citées ci-dessous ne constituent pas une liste exhaustive mais permettent de donner une vue générale des travaux effectués jusqu'à ce jour. Nous nous limiterons aux exemples les plus significatifs d'étoiles obtenues par voie divergente pour les techniques de polymérisations les plus couramment rencontrées.

### **II.1. LES POLYMÉRISATIONS IONIQUES**

La polymérisation cationique a largement été mise à profit pour générer des polymères en étoile de structure contrôlée et de nature chimique variée par voie divergente. La polymérisation anionique, quant à elle, a été utilisée pour construire de tels édifices macromoléculaires mais en utilisant principalement la technique convergente "arm first" [167, 168]. Cependant, le développement d'amorceur multifonctionnel a permis récemment la

synthèse d'étoiles par voie anionique en utilisant la méthode divergente [169]. Les études sur ce type de synthèse tentent d'améliorer le contrôle de la fonctionnalité des étoiles obtenues. Par ces polymérisations ioniques, des étoiles de fonctionnalités variées ont pu être synthétisées.

Par polymérisation cationique, des étoiles de faible fonctionnalité ont été obtenues notamment par Kennedy et coll. (étoiles de polyisobutylène), par Higashimura [170] et Deffieux [171] (étoiles de polyvinyléther). Ces fonctionnalités ont été vérifiées en clivant, lorsque la structure de l'amorceur le permettait, les branches de l'étoile afin de comparer les masses molaires de celles-ci à la masse molaire de l'étoile proprement dite. Des étoiles de faible fonctionnalité à partir de monomères cycliques ont pu aussi être synthétisées par voie cationique comme par exemple, les étoiles de poly(oxazoline) à quatre branches obtenues par Kobayashi et coll. à partir d'un amorceur tétrafonctionnel : le tetrakisbromométhyle éthylène [172]. La synthèse d'étoiles de fonctionnalité plus importante a notamment été décrite par Jacob et coll. [173] qui, à partir d'un cœur calixarène, ont obtenu des étoiles à huit branches de polyisobutylène. Les travaux de Puskas et coll. peuvent être cités en ce qui concerne des étoiles de fonctionnalité élevée puisque, à partir d'un macroamorceur préalablement synthétisé, des étoiles possédant vingt trois branches ont été obtenues [174].

Comme en polymérisation cationique, les fonctionnalités des systèmes en étoile obtenues par voie anionique sont diverses. Concernant les étoiles de faible fonctionnalité, les travaux de Zhu et coll. [175] sur des étoiles à quatre branches de poly(méthacrylate de méthyle) PMMA peuvent être cités ainsi que ceux de Quirck et coll. [176] sur des étoiles de trois branches de polybutadiène. Cependant, le monomère le plus largement étudié est l'oxyde d'éthylène car des problèmes de solubilités (agrégation) des espèces en croissance demeurent pour les autres types de monomères. Des étoiles de POE de fonctionnalités différentes ont été préparées avec des indices de polymolécularité faibles par l'équipe de Roovers [177] ou par celle de Gnanou [178].

Ainsi comme nous venons de l'illustrer, les polymérisations ioniques (cationiques et anioniques) permettent d'obtenir des étoiles de nature chimique et de fonctionnalités diverses. Cependant, ces techniques exigent des conditions de pureté drastiques. C'est pourquoi nous nous sommes alors intéressés aux types d'étoiles qui pouvaient être synthétisées par voie divergente et par polymérisation radicalaire, technique de polymérisation offrant l'avantage d'une relative facilité de mise en œuvre.

### **II.1.1. POLYMÉRISATION RADICALEIRE CONTRÔLÉE**

La synthèse de polymères en étoile par voie radicalaire suscite un vif intérêt du fait de son applicabilité à une grande variété de monomères mais aussi du fait de sa plus grande facilité de mise en œuvre par rapport, notamment, aux processus de polymérisation ioniques. Par cette technique, des étoiles de polymères ont été synthétisées aussi bien par la voie divergente que convergente [179, 180]. Comme précédemment, nous nous attarderons plus particulièrement aux objets synthétisés par la méthode divergente. Les équipes de Howell, Hawker et Matyjaszewski ont été les premières à obtenir des étoiles bien définies par polymérisation radicalaire en utilisant la voie divergente [181-183]. Des étoiles de polystyrène PS à trois branches furent synthétisées par les deux premières équipes tandis que le groupe de Matyjaszewski synthétisa des étoiles à six branches de PS et de PMMA à partir d'un amorceur hexafonctionnel : l'hexakisbromométhyle benzène. Depuis ces travaux entrepris en 1995, un nombre considérable d'études décrit la synthèse de macromolécule en étoile par polymérisation radicalaire contrôlée. Ainsi des étoiles de différentes fonctionnalités ont été obtenues. Les équipes de Gnanou, Pugh, Sawamoto ont respectivement synthétisé des étoiles à trois branches de PS, de poly(acrylate de n-butyle) PnBuA, de polyacrylate cristaux liquides et de PMMA [184-186]. Plus récemment, Barboiu et coll.[187] ont obtenu pour la première fois des étoiles à trois branches à base d'acrylonitrile. L'équipe d'Hajichristidis [188], quant à elle, réalisa des étoiles tétrafonctionnelles de PMMA, polymère utilisé par Percec [189] pour synthétiser des étoiles bien définies à trois, quatre mais aussi six et huit branches pour des taux de conversion de monomère important. Les travaux de Sawamoto [184] et Gnanou [190] décrivent l'utilisation de calixarène modifié comme amorceur pour obtenir des fonctionnalités plus importantes concernant des étoiles d'acrylate et de styrène. Plus récemment, des étoiles de PMMA de fonctionnalité égale à dix furent obtenues par Robello [191] en utilisant des amorceurs préalablement synthétisés présentant donc dix sites actifs.

Comme nous venons très rapidement de l'illustrer la polymérisation radicalaire permet d'obtenir des objets macromoléculaires possédant une structure étoilée bien définie. Cette technique de polymérisation a finalement été choisie puisque cette dernière ne nécessite pas des conditions aussi draconiennes que les polymérisations ioniques. Avant de détailler la synthèse proprement dite, son principe et son mécanisme vont donc être rappelés.

### III. LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE

La polymérisation radicalaire est le procédé le plus couramment utilisé dans le domaine industriel. Près de 50% des matériaux polymères sont préparés industriellement par cette technique de polymérisation du fait d'une mise en œuvre peu contraignante, d'une grande tolérance vis-à-vis des groupements fonctionnels et de son applicabilité à un grand nombre de monomères vinyliques. La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne où l'espèce active est un radical libre. Seule la présence d'oxygène est proscrite car il agit comme un inhibiteur de radicaux.

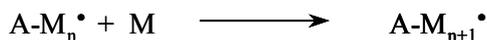
#### III.1. PRINCIPE DE LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE

Une polymérisation radicalaire classique suit un mécanisme se décomposant principalement en quatre étapes : amorçage, propagation, terminaison et éventuellement transfert comme le montre le Schéma 3 ci-dessous

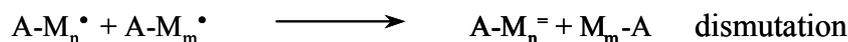
Amorçage :



Propagation :



Terminaisons irréversibles :



Transfert :

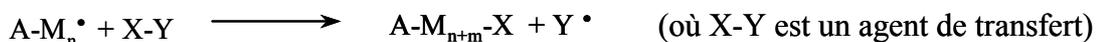


Schéma 3: Mécanisme de la polymérisation radicalaire.

La polymérisation débute avec la formation d'un radical issu de l'amorceur qui est alors à l'origine de l'addition d'unités monomères. Ce radical est ensuite désactivé par un autre radical en croissance (réaction de terminaison par recombinaison ou dismutation).

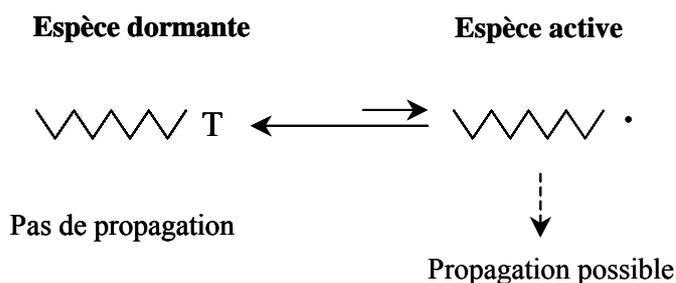
Au cours de la polymérisation, toutes les étapes décrites précédemment ont lieu simultanément. Des radicaux se créent et meurent donc à tout instant du fait de la grande réactivité des espèces radicalaires. En raison de cette forte tendance des radicaux à se

recombiner (ou à se dismuter), la seule méthode pour favoriser leur propagation par rapport à leur disparition est de maintenir au sein du milieu réactionnel une concentration en radicaux la plus faible possible. Cependant, dues à la réactivité et à la faible sélectivité de ces radicaux, il se forme des chaînes polymères de toutes les longueurs. Il est alors difficile de contrôler les masses molaires des matériaux obtenus (les indices de polymolécularité se situant aux environs de deux), principal inconvénient de la polymérisation radicalaire dite conventionnelle.

En conséquence, l'utilisation de la polymérisation radicalaire conventionnelle est exclue en ingénierie macromoléculaire. Dans l'optique de se rapprocher au maximum des conditions d'une polymérisation "vivante", terme défini par Szwarc en 1956 [192], au cours de laquelle le processus de terminaison ne subit ni transfert, ni terminaison, l'idée d'augmenter les temps de vie des radicaux se propageant est apparue afin de réduire les probabilités de terminaison irréversibles et d'obtenir des polymères présentant une distribution étroite des masses molaires. C'est sur cette idée maîtresse que repose le terme de polymérisation radicalaire dite contrôlée. Notons cependant qu'il est impossible de qualifier de "vivante" au sens stricte du terme ces polymérisations radicalaires car les réactions irréversibles de terminaison sont toujours présentes et ne peuvent être totalement évitées.

### **III.2. DE LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONVENTIONNELLE À LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE**

En vue de surmonter le caractère fugace des radicaux en croissance, plusieurs solutions ont été proposées. L'idée générale consiste à piéger ces radicaux de façon réversible avant de les ré-activer. Les radicaux sont ainsi sous forme d'une espèce dite dormante, de façon temporaire et réversible, avant de revenir sous forme d'espèce active permettant alors l'addition d'unités monomères. Un contre radical °T est utilisé à cet effet et se comporte, dans un cas idéal, comme un agent de terminaison ou de transfert réversible selon le schéma ci-dessous:



*Schéma 4.: Équilibre de terminaison réversible. Processus réversible d'activation/désactivation entre espèces dormantes et actives.*

En polymérisation radicalaire contrôlée, maintenir une durée d'amorçage des chaînes faible par rapport à celle de propagation et minimiser les réactions de terminaisons sont deux points qui doivent être conciliés. L'équilibre entre espèces dormantes et espèces actives doit être déplacé fortement dans le sens des espèces dormantes. En effet, plus l'équilibre est déplacé vers les formes dormantes, plus la concentration en centres actifs diminuent et plus la vitesse de propagation est favorisée par rapport à la vitesse de terminaison. De plus, si l'échange entre espèces dormantes et actives est rapide par rapport à la propagation, la majorité des chaînes du système vont croître simultanément permettant ainsi l'obtention de polymères ayant un faible indice de polymolécularité. Une désactivation trop lente de l'espèce active conduirait, en effet, à des réactions de terminaison et donc à une augmentation de la polymolécularité des chaînes de polymères.

Cependant, la minimisation des espèces actives (les radicaux) a pour conséquence de diminuer la vitesse de propagation (proportionnelle à la concentration de ceux-ci). Pourtant, comme nous l'avons déjà souligné, cette vitesse doit rester importante par rapport à la vitesse de terminaison. Pour compenser ce phénomène de diminution des radicaux, les synthèses se réalisent généralement à température élevée et avec des concentrations en monomère élevées (les polymérisations sont souvent conduites en masse).

La polymérisation radicalaire contrôlée permet alors de préparer des polymères possédant les caractéristiques suivantes :

- les masses molaires sont prédéterminées par le rapport  $\overline{Mn} = \frac{[M]}{[A]M_{\text{monomère}} \text{Conv.}}$  où [M] et [A] sont respectivement les concentrations en monomère et en amorceur,  $M_{\text{monomère}}$  est la masse molaire du monomère et Conv. est le taux de conversion du monomère
- la distribution des masses molaires est étroite
- les extrémités des chaînes de polymères sont sous leur forme dormante (prêtes à être ré-activées).

Les critères expérimentaux permettant de rendre compte du contrôle de la polymérisation par voie radicalaire sont les suivants :

- une bonne concordance entre les masses molaires moyennes en nombre expérimentales et théoriques
- un indice de polymolécularité (dit aussi indice de polymétrie défini comme le rapport de la masse molaire moyenne en masse sur la masse molaire moyenne en nombre  $I_p = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$ ) faible

- les linéarités des courbes  $\ln \frac{[M]_0}{[M]_t}$  en fonction du temps ( $[M]_0, [M]_t$  étant respectivement la concentration en monomère à l'instant initial et la concentration en monomère à un instant  $t$  correspondant à un certain taux de conversion) ainsi que de  $\overline{M}_n$  en fonction du taux de conversion du monomère sont une preuve, respectivement, d'une concentration en centres actifs constante et de l'absence de transfert (Figure 17).

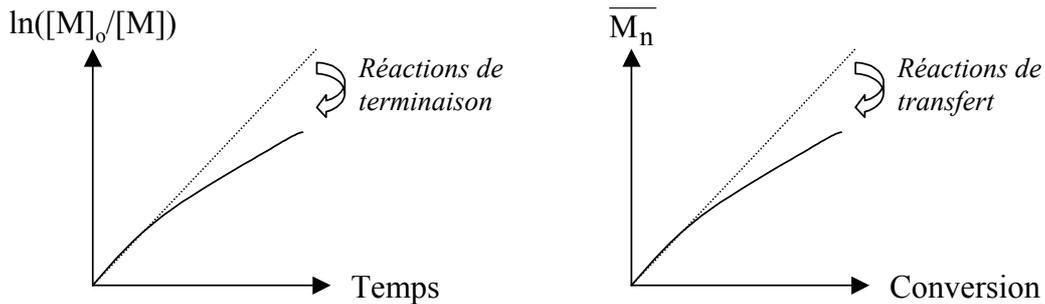
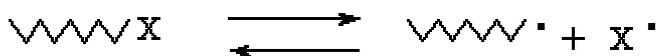


Figure 17 : Représentation des critères expérimentaux d'une polymérisation radicalaire contrôlée.

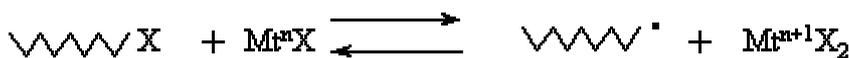
### III.3. MÉTHODES DE CONTRÔLE DE POLYMÉRISATION RADICALAIRE

Parmi les différentes stratégies mises en œuvre pour appliquer le concept de terminaison ou de transfert réversible, trois se sont réellement imposées au cours de la dernière décennie [193, 194]. Chacune est fondée sur un mécanisme d'échange entre espèces actives et espèces dormantes (Schéma 5).

Dissociation/recombinaison



Transfert d'atome



Transfert dégénératif

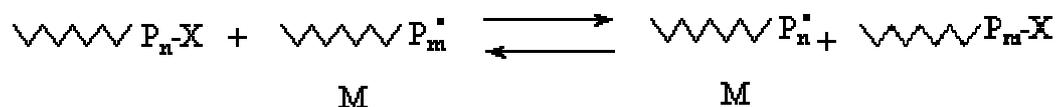


Schéma 5: Principaux mécanismes de terminaison réversible

Le premier mécanisme dit de dissociation/recombinaison a lieu en présence d'un radical libre X introduit directement ou généré in situ par décomposition homolytique d'une espèce covalente dans le milieu de polymérisation. Ce radical se recombine avec les macroradicaux propageant pour former des chaînes dormantes. Cette catégorie regroupe notamment les systèmes à base de nitroxydes qui sont les radicaux libres persistants les plus étudiés en polymérisation radicalaire contrôlée. Développés par Salomon et Rizzardo [195], ces radicaux sont souvent utilisés dans la synthèse de polystyrène PS et de poly(acrylate de méthyle) PMA. Les équipes françaises ont largement contribué à leurs développements [196].

Le second type de mécanisme dit à transfert d'atomes noté ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) fait appel à l'utilisation de complexes organométalliques pour créer et désactiver les radicaux. Deux espèces chimiques sont nécessaires : un composé halogéné et un complexe métallique comme nous le verrons dans le chapitre consacré à ce type de polymérisation (III.4). L'équilibre entre les chaînes dormantes et propageantes est assuré par le transfert de l'halogène X. Ces systèmes permettent de contrôler la polymérisation de nombreux monomères mais également de synthétiser aisément des architectures contrôlées comme des structures en étoile.

Le dernier mécanisme est celui dit de terminaison réversible par transfert dégénératif. Deux espèces sont nécessaires pour contrôler la polymérisation radicalaire par un tel processus : un amorceur radicalaire R-R et un agent de transfert R'X (avec X un groupement transférable et R' possédant la structure d'un amorceur radicalaire). Sous activation thermique, l'amorceur se décompose et amorce les chaînes polymères puis les macroradicaux en croissance réagissent avec l'agent de transfert. Il se forme des chaînes dormantes et des radicaux R<sup>•</sup> qui amorcent la polymérisation à leur tour. Ensuite, le transfert dégénératif assure l'équilibre entre les chaînes dormantes et les chaînes se propageant. Très récemment, le concept de transfert réversible par addition-fragmentation (noté RAFT) a été appliqué avec plus de succès au contrôle de la polymérisation radicalaire [197]. Sans détailler ici le mécanisme de celui-ci, il est important de souligner le fait qu'une nouvelle famille de transfert (les dithioesters) permettent de contrôler une très large variété de monomères classiques (styrène, acryliques) ou fonctionnalisés (acides). Par ce processus, on peut aboutir, dans certaines conditions, à un contrôle optimal des polymérisations radicalaires : évolution croissante des masses molaires avec la conversion du monomère, obtention de  $I_p$  proche de 1, possibilité de synthétiser des architectures complexes [198].

Matyjaszewski a récemment publié [197] un bilan comparatif des trois procédés que nous venons de détailler rapidement. Les radicaux nitroxydes ne permettent de contrôler que le

styrène et les acrylates alors que les techniques RAFT et ATRP s'appliquent à une plus large variété de monomères. Les systèmes ATRP emploient un catalyseur métallique qu'il est nécessaire de séparer du polymère en fin de réaction. Quant aux agents de transfert dithioesters utilisés pour le procédé RAFT, ils sont eux colorés, toxiques et odorants. Les matériaux obtenus par ce procédé sont ainsi pollués par l'agent de transfert.

### III.4. LA POLYMÉRISATION RADICALE PAR TRANSFERT D'ATOME

La polymérisation radicalaire contrôlée catalysée par des métaux de transition est la méthode que nous avons retenue pour synthétiser nos polymères puisque celle-ci a déjà permis de réaliser avec succès des structures étoilées (voir II.1.3). Nous allons donc nous intéresser rapidement au mécanisme ainsi qu'aux différents constituants rentrant en jeu lors d'une telle polymérisation.

Cette technique de polymérisation inspirée de la réaction de Kharash [199] a été mise en œuvre simultanément par Matyjaszewski [200] d'une part et Sawamoto [201] d'autre part en 1995.

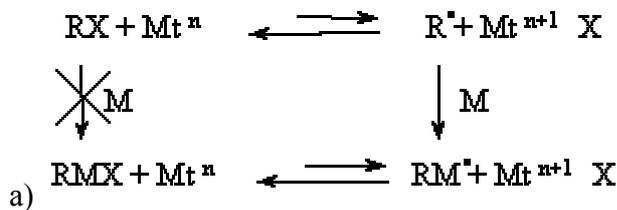
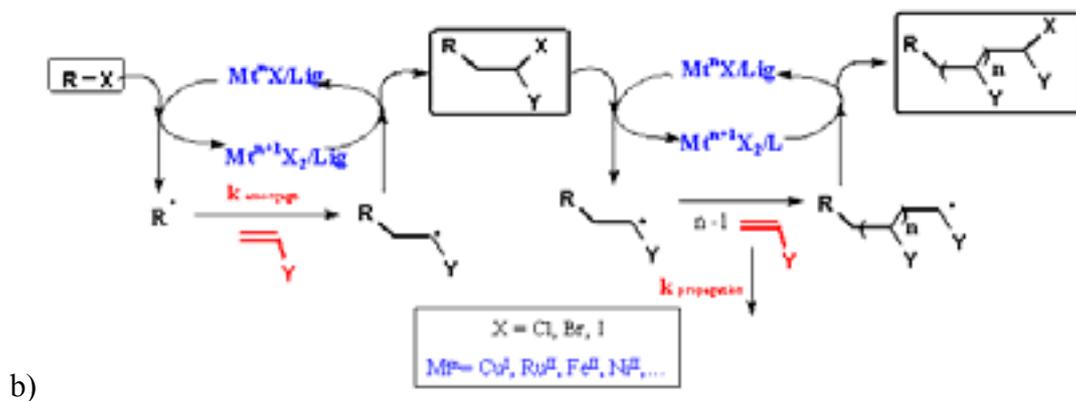


Schéma 6 : Deux représentations (a) et (b) du mécanisme du transfert pour les polymérisations par transfert d'atome.



Le mécanisme réactionnel est fondé sur un mécanisme d'oxydoréduction (Schéma 6). Le complexe métallique  $\text{Mt}^n$  capte l'atome d'halogène de l'halogénure d'alkyle  $\text{RX}$  pour former le radical  $\text{R}^\bullet$  ainsi que l'espèce oxydée  $\text{Mt}^{n+1}$ . Le radical réagit alors avec un monomère  $\text{M}$

pour former l'espèce active radicalaire  $RM^\circ$ .  $RM^\circ$  réagit ensuite avec  $Mt^{n+1}$  pour créer l'espèce dormante  $RMX$ . Cette dernière régénère le composé métallique sous sa forme réduite  $Mt^n$  en cédant l'halogène. Un nouveau cycle redox peut alors se mettre en place. La répétition du même processus permet ainsi le contrôle de la polymérisation.

L'ATRP est donc un système multi-composant comprenant un amorceur halogéné dont le rôle est de générer les chaînes en croissance, un complexe de métal de transition (ligand+métal) dans son état d'oxydation le plus faible  $Mt^n$ , un monomère et éventuellement des additifs qui peuvent se révéler bénéfiques et améliorer le contrôle de la réaction. Souvent, l'espèce échangée est un atome de chlore ou de brome. Le complexe métallique peut être de différente nature. Des polymérisations radicalaires contrôlées ont été menées avec succès en présence de complexe de ruthénium, de nickel, de fer, de palladium, de rhénium et de rhodium mais les systèmes les plus étudiés sont sans conteste les complexes à base de cuivre et de bypiridine développés par Matyjaszewski [193]. Les caractéristiques de ces systèmes ont été récemment décrites dans deux revues publiées par Matyjaszewski et Sawamoto [193, 194].

## **IV. SYNTHÈSE DE POLYÉLECTROLYTE EN ÉTOILE**

### **IV.1. CHOIX DU SYSTÈME**

Comme nous l'avons déjà énoncé, la synthèse de polymères neutres en étoile suivie de leur modification chimique constitue la stratégie que nous avons adoptée pour obtenir des étoiles polyélectrolytes.

Nous avons choisi de travailler avec le monomère acrylate de tertio-butyle noté tBuA (Figure 18a). En effet, la synthèse de poly(acrylate de tertio-butyle) par voie radicalaire contrôlée est un bon moyen d'obtenir indirectement le poly(acide acrylique) par hydrolyse acide des fonctions esters. Le polyacide obtenu peut alors être neutralisé pour donner un polymère portant des groupements chargés comme par exemple le poly(acrylate de sodium) PANa. En effet, nous rappelons que la polymérisation directe de l'acide acrylique en présence d'un complexe métallique à base de cuivre ne permet pas d'obtenir des chaînes de PAA bien définies en raison de la désactivation du système catalytique [202].

La polymérisation contrôlée par ATRP des acrylates a été réalisée en présence de différents complexes métalliques à base de cuivre, de ruthénium ou de fer. Cependant, le cuivre apparaît un métal plus adapté à ce type de monomères puisqu'en sa présence, des polymères bien définis avec un faible indice de polymolécularité ont pu être obtenus [203].

Le premier ligand utilisé a été la 2,2'-bipyridyle (Bpy) [200] en présence de CuBr pour la polymérisation de différents monomères comme le styrène [190] et les monomères acrylates [204]. Ce système conduit toutefois à la formation d'un système hétérogène en raison de la difficulté à solubiliser totalement les sels de cuivre dans le monomère. La nature du ligand a donc été quelquefois modifiée afin d'améliorer l'homogénéité du milieu et des ligands multiaminés commerciaux ou préalablement synthétisés ont été utilisés comme notamment un des dérivés substitués de la 2,2'-bipyridyle utilisé régulièrement par Matyjaszewski la 4,4'-dinonyl-2,2'bipyridyle noté DNBpy [205, 206]. Des multiamines ligands commerciaux peu coûteux et à nombre d'azote (n) variable ont aussi été utilisés comme par exemple la pentaméthyl-diéthylène triamine (n=3) PMDETA [180, 202] utilisée lors de la polymérisation de tBuA ou encore la tris-2-((diméthylamino)éthyle) amine notée Me<sub>6</sub>TREN [203].

Généralement, les vitesses de polymérisation se sont révélées plus élevées par rapport à celles observées avec la Bpy que ce soit avec l'utilisation de dérivé comme la PMDETA qu'avec l'utilisation de Me<sub>6</sub>TREN. Cependant, ce dernier ligand n'est pas commercialisé. C'est pour cette raison que nous nous sommes tournés vers l'utilisation de la 2,2'-bipyridyle et celle de la PMDETA (Figure 18b, c). En outre, l'obtention d'un mélange homogène n'est pas indispensable puisque de nombreuses équipes ont élaboré, dans des conditions hétérogènes, des architectures ramifiées bien définies [204, 207].

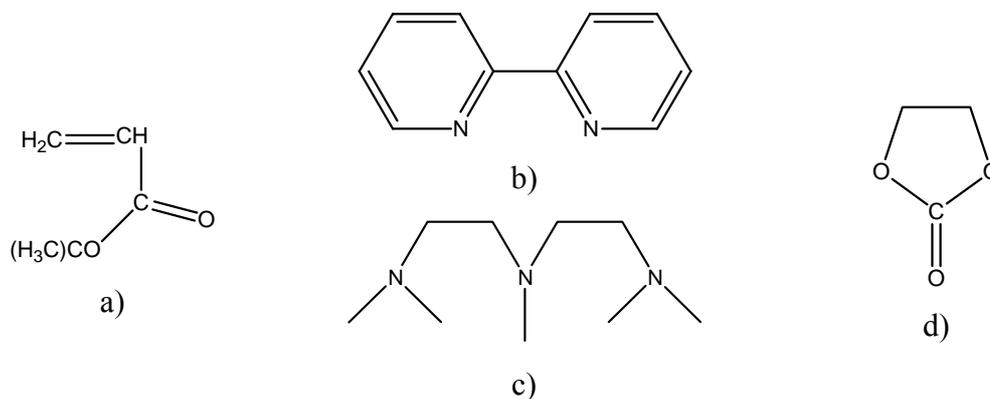


Figure 18 : a) Monomère acrylate de tertio-butyle b) Bypyridine c) PMDETA d) Carbonate d'éthylène

L'amélioration du caractère hétérogène des systèmes à base de bipyridyle a aussi été réalisée par l'ajout de solvant. Ainsi l'addition de diméthylformamide (DMF) [208] pour la polymérisation du styrène contribue à solubiliser le complexe de cuivre tandis que le carbonate d'éthylène améliore nettement la qualité du contrôle pour la polymérisation de l'acrylate de n-butyle en milieu hétérogène [205]. C'est pourquoi, par analogie avec l'acrylate

de n-butyle, le carbonate d'éthylène (Figure 18d) a été introduit comme additif dans notre milieu de polymérisation. Enfin, pour obtenir l'architecture souhaitée, nous avons opté pour deux composés disponibles commercialement, un amorceur tétrafonctionnel et un amorceur hexa-fonctionnel. Il s'agit respectivement du tétrakis et de l'hexakisbromométhyle benzène représentés sur la Figure 19.



Figure 19: Représentation du tétrakisbromométhyle benzène (a) et de l'hexakisbromométhyle benzène (b)

Ces deux composés présentent l'avantage de ne pas posséder de liaisons fragiles, sensibles aux conditions acides et basiques auxquelles nous avons soumis nos étoiles de PtBuA pour obtenir nos étoiles polyélectrolytes. En effet, si de telles liaisons étaient présentes au cœur de nos système, le caractère étoilé pourrait être détruit lors des modifications chimiques ce qui conduirait alors à l'obtention de polyélectrolytes linéaires. Cette condition d'absence de liaisons fragiles, nécessaire pour notre étude, illustre parfaitement l'importance du choix de l'amorceur.

## **IV.2. SYNTHÈSE DES ÉTOILES DE POLY(ACRYLATE DE TERTIO-BUTYLE)**

### **IV.2.1. VÉRIFICATION DU CARACTÈRE CONTRÔLÉ DU SYSTÈME**

Les différents constituants de notre système sont donc le bromure de cuivre CuBr comme composé halogéné, la 2-2' bipyridile comme ligand, l'acrylate de tertio-butyle tBuA comme monomère, le carbonate d'éthylène CE comme additif et comme amorceur tétra- ou hexa-fonctionnel : le tétrakis- ou l'hexakisbromométhyle benzène (la température de la réaction a été fixée à 100°C). Les proportions de la réaction (Schéma 7) mettant en jeu ces produits sont les suivantes :

- deux fois plus de moles de CuBr par rapport au nombre de moles de ligand puisque le composé cuivré est complexé par deux molécules de bipyridile [204, 205]

## Synthèse de polyélectrolytes en étoile

- CuBr est deux fois en excès pour chaque site actif, soit 8 fois en excès par rapport à l'amorceur tétrafonctionnel et 16 fois par rapport à celui hexa-fonctionnel
- le carbonate d'éthylène représente 10% en poids du monomère [205, 209]
- la quantité d'amorceur est, quant à elle, fonction de la masse molaire désirée et est calculée par la relation liant  $\overline{Mn}$  (masse molaire moyenne en nombre du polymère), la masse molaire du monomère et le taux de conversion.

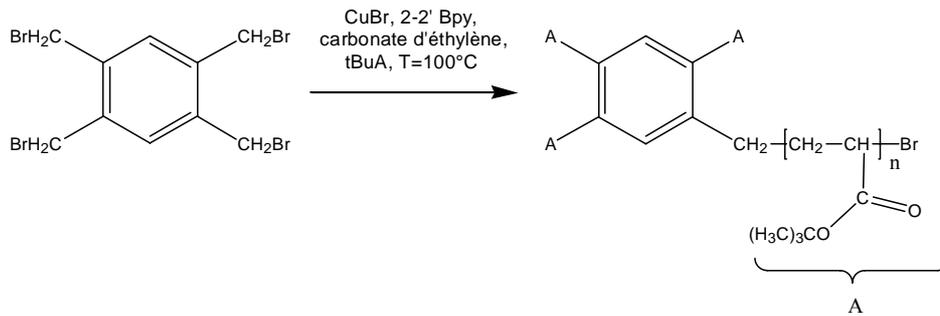


Schéma 7: Schéma réactionnel de la synthèse d'étoile à quatre branches de poly(acrylate de tertio-butyle) à partir du tétrakisbromométhyle benzène

Le caractère vivant contrôlé de la polymérisation de l'acrylate de tertio-butyle dans ces conditions de réaction devait, dans un premier temps être vérifié. Dans ce but, nous avons tracé la courbe représentant l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction du taux de conversion ainsi que la courbe  $\ln\left[\frac{[M]_0}{[M]_t}\right]$  en fonction du temps. Pour réaliser la première courbe, il est donc nécessaire de mesurer la masse molaire de nos objets. Cependant, du fait de leur caractère étoilé, la chromatographie d'exclusion stérique CES, étalonnée avec des polymères linéaires de polystyrène, ne permet pas d'accéder à la masse molaire réelle. En effet, du fait de la compacité des systèmes en étoile présentant alors un volume hydrodynamique plus faible comparé à des polymères linéaires équivalents de même masse molaire, les masses annoncées par CES sont sous estimées ; phénomène d'autant plus important lorsque la masse molaire est grande. Obtenir la masse réelle de nos systèmes nécessitait l'utilisation d'une autre technique comme une chromatographie étalonnée de façon universelle, c'est-à-dire qui ne dépend ni de la nature, ni de la structure chimique ou une chromatographie équipée d'un détecteur de diffusion de lumière. Pour déterminer la masse molaire absolue des étoiles à 4 branches de PtBuA, nous avons choisi d'utiliser la CES équipé d'un détecteur viscosimétrique en ligne (étalonnage universel).

Les résultats provenant d'une des polymérisations du monomère acrylate de tertio-butyle dans les conditions choisies définies précédemment sont regroupés dans le Tableau 1.

*Synthèse de polyélectrolytes en étoile*

Conversion %	$\overline{Mn}$ théorique (g/mol)	$\overline{Mn}$ expérimentale (g/mol)	Temps de polymérisation (min)	$I_p$
0	0	0	0	1,30
13,2	31 100	32 000	600	1,29
14,6	35 400	39 900	1 350	1,26
25,2	60 900	64 900	1 890	1,27
30	72 600	75 000	3 360	1,26
36,7	88 800	88 500	4 260	1,25
50	120 000	110 000	5 520	1,24

Tableau 1: Polymérisation de tBuA à 100° en présence de l'amorceur tétrafonctionnel selon les conditions IV.1

Sur la Figure 20, la linéarité des deux courbes représentant l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction du taux de conversion et la courbe  $\ln \frac{[M]_0}{[M]_t}$  exprimée sous la forme  $\ln \frac{1}{1-Conv.}$  (puisque  $[M]_t = [M]_0 - [M]_0 Conv.$ ) en fonction du temps, témoigne du caractère contrôlé de la polymérisation dans les conditions utilisées.

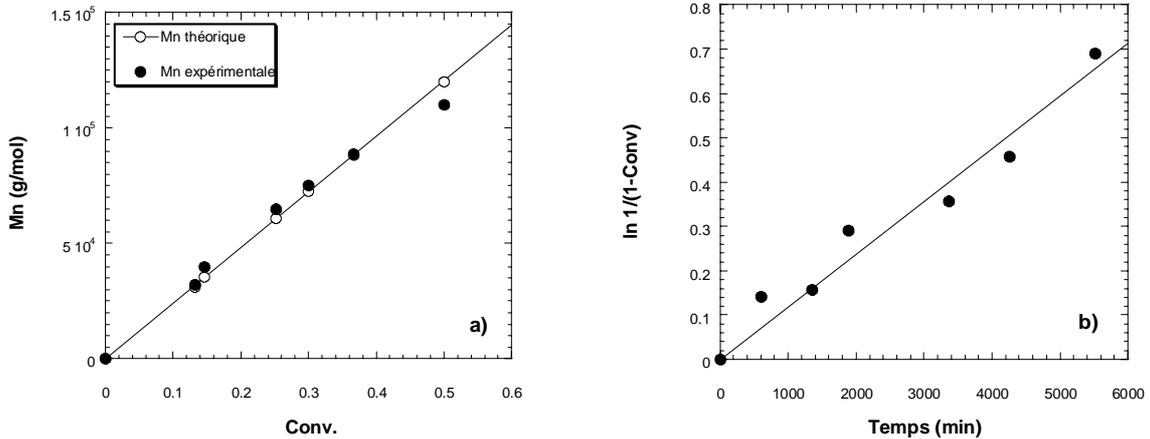


Figure 20 : a) Evolution de la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  en fonction du taux de conversion Conv.  
 b) Evolution de  $\ln 1/(1-Conv)$  en fonction du temps de réaction

Remarquons tout de même une légère déviation de la courbe  $\overline{Mn} = f(t)$  au delà de 50% indiquant une tendance au phénomène de transfert et de terminaison. Nous pouvons noter aussi l'évolution de l'indice de polymolécularité qui diminue légèrement lorsque la masse

molaires augmente, conformément aux critères d'une polymérisation contrôlée, ainsi que la bonne concordance entre les masses molaires moyennes en nombre théoriques et expérimentales.

Compte tenu de ces résultats caractérisant le caractère contrôlé de la polymérisation de l'acrylate de tertio-butyle, ces mêmes conditions ont été mises en place et transposées lors de la polymérisation des étoiles à 6 branches de tBuA à partir d'un amorceur hexafonctionnel.

#### IV.2.2. SYNTHÈSE D'ÉTOILE DE POLYACRYLATE DE TERTIO-BUTYLE À 4 ET 6 BRANCHES

A partir de l'amorceur tétrafonctionnel, le tétrakisbromométhyle benzène, des étoiles de poly(acrylate de tertio-butyle) à 4 branches ont ainsi été synthétisées (Schéma 7).

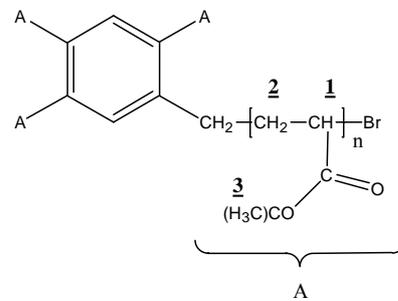
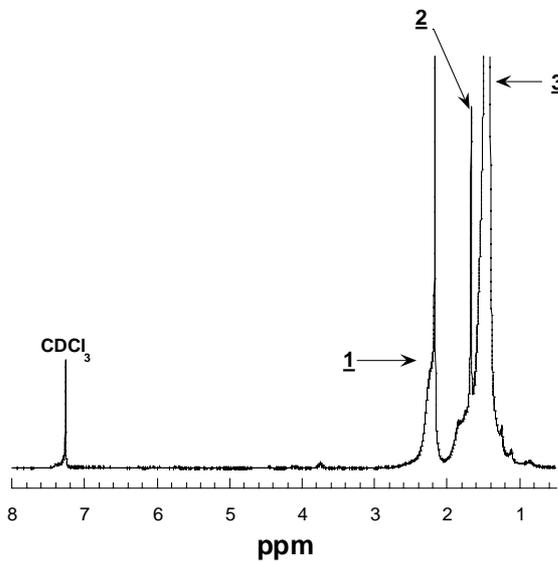


Figure 21: Spectre RMN du proton réalisé dans le chloroforme deutérié  $CDCl_3$ , du poly(acrylate de tertio-butyle) en étoile représenté ci dessus.

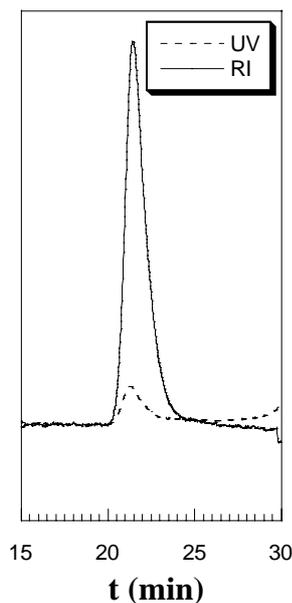
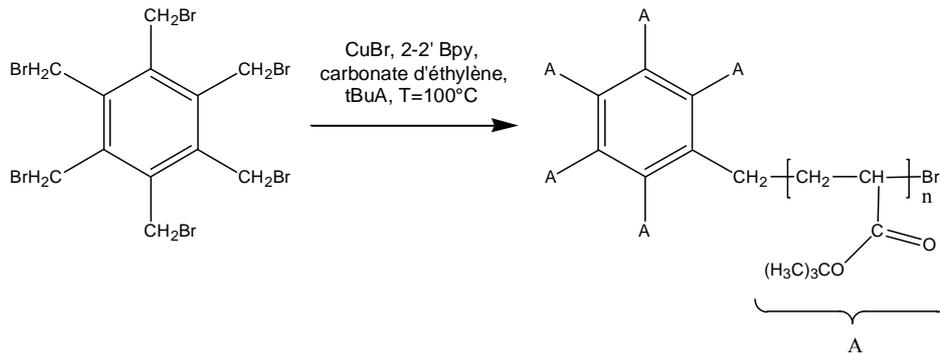


Figure 22: Chromatogramme du poly(acrylate de tertio-butyle) synthétisé selon le chemin réactionnel décrit Schéma 7

## Synthèse de polyélectrolytes en étoile

Le spectre RMN du proton du polymère ainsi obtenu (Figure 21) montre le signal caractéristique de la résonance des groupements tertio-butyle, signal à 1,4 ppm et permet de confirmer la polymérisation du monomère à partir de l'amorceur tétrafonctionnel.

Sur le chromatogramme représenté Figure 22, l'absence d'un épaulement au faible temps de rétention, c'est-à-dire aux fortes masses molaires, semble indiquer l'absence de couplage intermoléculaire. De plus, un faible indice de polymolécularité ( $I_p \approx 1,2$ ) révèle l'architecture bien définie de notre système. De la même façon, des étoiles à 6 branches peuvent être obtenues en utilisant l'amorceur hexafonctionnel (Schéma 8).



*Schéma 8: Schéma réactionnel de la synthèse d'étoile à six branches de poly(acrylate de tertio-butyle) à partir du hexakisbromométhyle benzène*

Dans ce cas, il devient plus difficile d'obtenir des architectures bien définies, l'indice de polymétrie atteignant parfois 2. Ceci pourrait s'expliquer notamment par la "promiscuité" des sites d'amorçage bromés susceptible d'entraîner une gêne stérique lors de la formation du complexe. Deux types d'étoile à 6 branches ont pu néanmoins être synthétisés avec un indice de polymolécularité assez faible et ne présentant aucun signe apparent de couplage.

4 branches	Echantillon	PtBuA4-1	PtBuA4-2	PtBuA4-3	PtBuA4-4	PtBuA4-5	PtBuA4-6	PtBuA4-7
	DP	617	860	937	1029	1118	1609	1776
	$\overline{M}_n$ g/mol	78 900	110 000	120 000	131 700	143 100	206 000	227 300
	$I_p$	1,25	1,29	1,27	1,30	1,50	1,29	1,31
6 branches	Echantillon	PtBuA6-1	PtBuA6-2					
	DP	624	745					
	$\overline{M}_n$ g/mol	79 800	95 300					
	$I_p$	1,39	1,69					

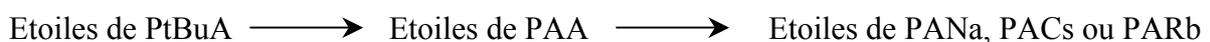
*Tableau 2 : Récapitulatif des étoiles à 4 et 6 branches de poly(acrylate de tertio-butyle) PtBuA synthétisées*

Ainsi, différents polymères, dont les caractéristiques sont regroupés dans le Tableau 2, ont pu être synthétisés.

Pour effectuer le type d'analyse que nous souhaitions, des masses molaires relativement importantes étaient nécessaires. C'est pourquoi, la masse molaire la plus faible se situe aux environs de 80 000g/mol. Bien que des masses molaires relativement élevées ont pu être atteintes, on peut noter que nous ne sommes pas parvenus à dépasser la valeur seuil de 210 000 g/mol. Différentes stratégies ont alors été élaborées afin de résoudre ce problème, notamment en effectuant une synthèse en deux temps, en utilisant une étoile préalablement synthétisée comme macroamorceur. Une faible augmentation de la masse molaire a été observée mais s'accompagne d'une augmentation importante de l'indice de polymolécularité qui pourrait être liée à l'existence de réaction de transfert et de terminaison. Nous avons aussi changé les proportions des constituants de notre système en augmentant par exemple le taux de CuBr par centres actifs (de 2 à 4) ou encore en changeant le ligand et en utilisant la PMDETA [210, 211]. L'utilisation de ce dernier ligand a permis, outre une augmentation de la cinétique de polymérisation, une légère augmentation de la masse molaire. Malheureusement, celle-ci s'accompagne aussi d'un élargissement de la distribution des masses molaires. Seule une synthèse (PtBuA4-6) a permis d'obtenir des étoiles de poly(acrylate de tertio-butyle) avec une masse molaire se situant aux alentours de 230 000 g/mol avec un indice de polymolécularité aux environs de 1,3 (Tableau 2). Notons que cette difficulté liée à la limitation de la masse molaire (sans perdre le caractère contrôlé) n'est pas un phénomène isolé mais que c'est un comportement qui a été largement observé [197]. La résolution de ce problème constitue en soi une étude chimique complète que nous n'avons pas souhaitée entreprendre dans le cadre de ce travail. Nous avons donc poursuivi cette étude par la transformation chimique des étoiles neutres pour obtenir les étoiles polyélectrolytes.

#### **IV.2.3. DE L'ÉTOILE NEUTRE PTBUA À L'ÉTOILE POLYÉLECTROLYTE.**

Les étoiles neutres de PtBuA peuvent être modifiées chimiquement en étoiles polyélectrolytes. Comme l'illustre le schéma ci-dessous, deux étapes sont alors nécessaires : l'hydrolyse sélective des groupements esters puis la neutralisation.



Dans un premier temps, l'hydrolyse en milieu acide permet d'obtenir des étoiles de poly(acide acrylique) PAA (polyélectrolyte faiblement chargé) puis la neutralisation par une base conduit aux étoiles polyélectrolytes fortement chargées, chaque unité portant un contre-ion monovalent : sodium, césium, rubidium suivant la nature de l'hydroxyde métallique utilisé lors de la neutralisation respectivement : l'hydroxyde de sodium (NaOH), de césium (CsOH) ou de rubidium (RbOH).

#### IV.2.3.1. Hydrolyse

Les étoiles de PtBuA, solubilisées dans le dichlorométhane, ont été hydrolysées par l'acide trifluoroacétique  $CF_3COOH$  [212]. Le dichlorométhane est en effet utilisé pour solubiliser les étoiles neutres, le polyacide acrylique formé précipite progressivement dans le milieu réactionnel. Les analyses RMN et infrarouge ont permis de vérifier si l'hydrolyse qui consiste à déprotéger les groupements tertio-butyle de l'étoile PtBuA, a bien eu lieu.

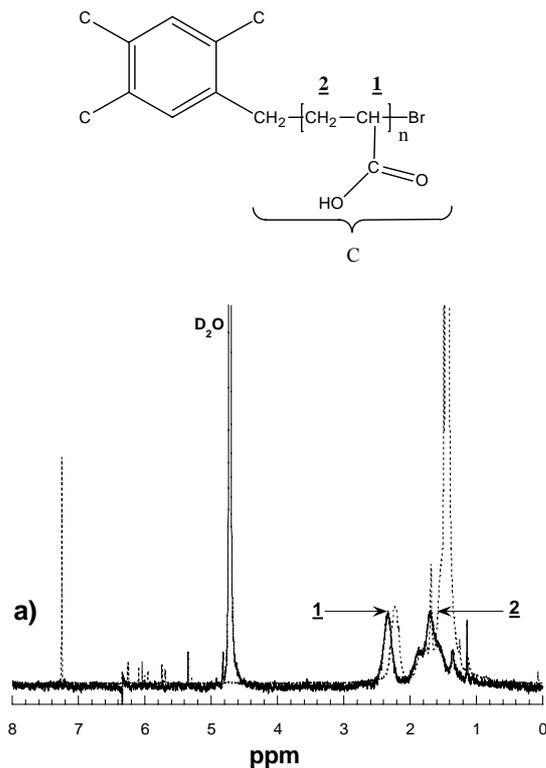
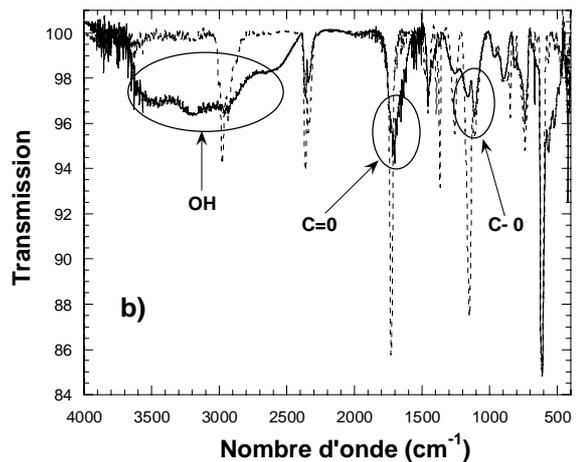


Figure 23 : Spectres de l'étoile PtBuA avant (courbe en pointillés) et après (courbe continue) hydrolyse par  $CF_3COOH$  a) Spectres RMN du proton-b) Spectres Infrarouge



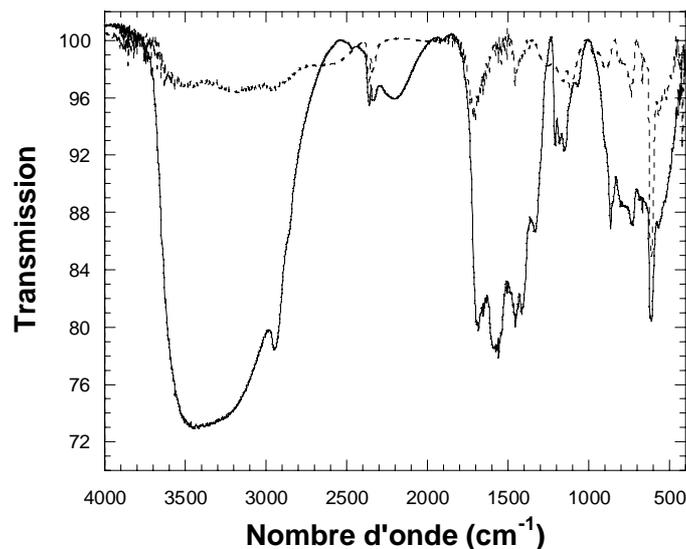
Le spectre RMN du proton, Figure 23a, montre clairement la disparition du signal à 1,4ppm correspondant à la résonance des protons des groupements tertio-butyle vis-à-vis du signal obtenu avant déprotection.

De plus, le spectre infrarouge Figure 23b confirme la présence du groupement acide. En effet, la large bande d'absorption à partir de  $2\,500\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la bande d'absorption à  $1\,730\text{ cm}^{-1}$  due au groupement C=O de l'ester qui se transforme en un doublet d'absorption à  $1\,738$  et  $1\,710\text{ cm}^{-1}$ , indiquent clairement les groupements acides. Nous pouvons aussi noter la disparition, après hydrolyse, de la bande à  $1\,150\text{ cm}^{-1}$  due aux groupements C-O de l'ester présents dans l'étoile de PtBuA [202].

#### **IV.2.3.2. Neutralisation**

Les étoiles de poly(acide acrylique) doivent à présent être neutralisées pour donner des étoiles polyélectrolytes.

Après neutralisation, les polymères obtenus sont solubles en milieu aqueux. L'analyse infrarouge Figure 24 montre clairement le déplacement de la bande à  $1\,730\text{ cm}^{-1}$  vers  $1\,582\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la complète hydrolyse et neutralisation des étoiles de PtBuA.



*Figure 24 : Spectre infrarouge d'une étoile de PtBuA après hydrolyse et neutralisation*

Suivant ce protocole et à partir des étoiles de PtBuA synthétisées, différentes étoiles polyélectrolytes ont été obtenues, leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau récapitulatif ci-dessous (Tableau 3). Les polyélectrolytes linéaires obtenus à partir de deux polymères linéaires PtBuA commerciaux (PolymExpert) modifiés selon le même protocole sont aussi indexés dans ce tableau. Ces derniers ont été préparés afin de comparer l'influence de l'architecture sur un polymère présentant les mêmes caractéristiques (même masse molaire et contre-ion).

Système	Étoile mère de PtBuA	DP	Étoile Polyélectrolyte	Nature du Contre-Ion	Taux de neutralisation*	% en poids du contre-ion
Etoile à 4 branches	PtBuA4-1	617	PANa4-1	Sodium	91%	19
			PACs4-1	Césium	90%	58
	PtBuA4-2	860	PANa4-2	Sodium	83%	20
			PACs4-2	Césium	74%	48
	PtBuA4-3	937	PARb4-3	Rubidium	46%	25,3
	PtBuA4-4	1029	PANa4-4	Sodium	71%	17,5
			PACs4-4	Césium	42%	27,6
	PtBuA4-6	1609	PANa4-6	Sodium	68%	16,5
PACs4-6			Césium	40%	25,9	
PtBuA4-7	1776	PANa4-7	Sodium	65%	15,8	
Etoile à 6 branches	PtBuA6-1	624	PANa6-1	Sodium	95%	19,2
			PACs6-1	Césium	95%	56
Linéaire	-	840	PANaL	Sodium	81%	17,8
		992	PARbL	Rubidium	80%	43,5

*Tableau 3: Récapitulatif des étoiles polyélectrolytes obtenues après hydrolyse et neutralisation des étoiles de PtBuA. \* Le taux de neutralisation a été déterminé par analyse élémentaire.*

Dans ce chapitre, nous avons donc vu que les étoiles polyélectrolytes peuvent être élaborées assez simplement en combinant polymérisation radicalaire contrôlée et modifications chimiques. Un rapide point sur les méthodes permettant d'obtenir un polymère en étoile a permis de choisir la plus adaptée à notre système et aux contraintes liées à notre objectif initial. Ainsi, la méthode divergente a été choisie aux dépens de la méthode convergente puisqu'elle n'offre pas le désavantage de la présence de chaînes linéaires résiduelles. La technique de polymérisation radicalaire contrôlée et plus particulièrement celle dite à transfert d'atome (ATRP) a été mise en place pour obtenir des étoiles de polymères neutres. En effet, la polymérisation radicalaire contrôlée présente l'avantage de permettre la synthèse d'architectures parfaitement définies dans des conditions moins contraignantes que les polymérisations ioniques. Des étoiles de poly(acrylate de tertio-butyle) présentant une

### *Synthèse de polyélectrolytes en étoile*

architecture définie ont donc été synthétisées avec deux fonctionnalités distinctes (4 ou 6 branches). Ce système offre l'avantage d'obtenir indirectement du poly(acide acrylique) qui, une fois neutralisé, donne des étoiles polyélectrolytes sur lesquelles nous avons mené notre étude, présentée dans le chapitre suivant, concernant notamment leur comportement en solution.



**ETUDE DES SOLUTIONS DE  
POLYÉLECTROLYTES EN ÉTOILE**



Les étoiles polyélectrolytes synthétisées par nos soins, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, ont été ensuite largement étudiées d'un point de vue physico-chimique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux comportements de ces systèmes en solution et nous les avons comparés à celui des systèmes plus classiques : les polyélectrolytes linéaires.

Des expériences de diffusion de rayonnement ainsi que des mesures viscosimétriques nous ont permis de caractériser ces étoiles polyélectrolytes en solution. Avant de détailler les études expérimentales que nous avons menées, nous souhaitons dans un premier temps introduire le phénomène de diffusion. En effet, il nous semble important d'expliquer ces phénomènes de façon qualitative, sans toutes les équations associées que l'on trouve aisément dans de nombreux ouvrages, afin de donner une vue générale des informations pouvant être déduites de ces techniques de diffusion (lumière, neutrons, rayons X) qui constituent les deux tiers de notre étude.

## **I. INTRODUCTION AUX PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION**

Les techniques de diffusion sont bien connues en science des polymères puisqu'elles constituent l'une des principales méthodes pour l'étude et la caractérisation de ces macromolécules. Brièvement, la diffusion est l'un des phénomènes qui affecte une onde lors de son passage à travers un milieu matériel. Trois grandes techniques peuvent être différenciées : la diffusion de lumière, la diffusion des neutrons et la diffusion des rayons X aux petits angles. Chacune de ces techniques, plus ou moins adaptée au système étudié, repose sur le même principe général. Lorsqu'une onde incidente plane monochromatique, d'intensité  $I_0$  et de longueur d'onde  $\lambda_0$  traverse un milieu matériel, sa propagation est modifiée. L'un des effets les plus immédiats est qu'une partie du rayonnement se distribue dans toutes les directions de l'espace. C'est ce phénomène qui est appelé diffusion.

Comme le montre la Figure 25, un échantillon soumis à un faisceau incident diffuse dans toutes les directions de l'espace, le rayonnement diffusé est alors étudié selon l'angle d'observation  $\theta$ . Remarquons que la longueur d'onde  $\lambda_0$  du faisceau incident est différente selon la technique utilisée :

- $4000 \text{ \AA} < \lambda_0 < 7000 \text{ \AA}$  pour la diffusion de lumière
- $0.2 \text{ \AA} < \lambda_0 < 2 \text{ \AA}$  pour la diffusion des rayons X
- $1 \text{ \AA} < \lambda_0 < 20 \text{ \AA}$  pour la diffusion des neutrons

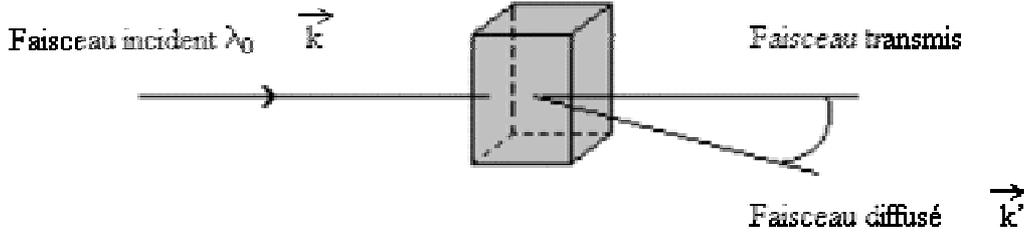


Figure 25 : Schéma simplifié du principe de diffusion par un échantillon soumis à un rayonnement incident de longueur d'onde  $\lambda_0$ . ( $\vec{k}, \vec{k}'$  sont respectivement les vecteurs d'onde du rayon incident et du rayon diffusé)

La méthode consiste à étudier l'intensité diffusée en fonction de l'angle d'observation  $\theta$ . L'intensité, qui dépend de  $\theta$ , est plutôt exprimée en fonction du vecteur d'onde  $\vec{q}$  égal à  $\vec{k} - \vec{k}'$ .  $\vec{q}$  a pour direction la bissectrice extérieure de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé et sa norme s'écrit:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1) \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\text{longueur d'onde dans le vide } \lambda_0}{\text{indice de réfraction du milieu } n}$$

Cette relation montre que le vecteur d'onde est inversement proportionnel à  $\lambda$ . Or, nous avons vu que les longueurs d'onde incidentes étaient différentes selon la technique, par conséquent le domaine de  $q$  dépend du rayonnement (lumière, rayons X ou neutrons). Globalement, les domaines suivants de  $q$  sont accessibles :

- $5 \cdot 10^{-5} < q (\text{\AA}^{-1}) < 3 \cdot 10^{-3}$  en lumière
- $2 \cdot 10^{-4} < q (\text{\AA}^{-1}) < 5 \cdot 10^{-1}$  pour les neutrons et rayons X

Le vecteur d'onde  $q$  peut être perçu comme l'inverse de l'échelle d'observation. Nous allons décrire, de manière qualitative, ce qui est observable lorsqu'une solution diluée de polymère est étudiée à différentes échelles de  $q$ .

Aux faibles valeurs de  $q$ , le pouvoir séparateur est faible et les molécules sont pratiquement des points (Figure 26). La grandeur qui peut être mesurée, si ces points sont indépendants, est leur nombre et la masse molaire.

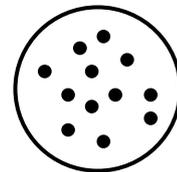


Figure 26

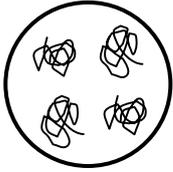


Figure 27

Aux valeurs de  $q$  plus importantes, les molécules ne sont plus ponctuelles (Figure 27). Leurs dimensions globales deviennent mesurables et les quantités alors déterminées sont leurs rayons de giration. (Ceci n'est plus vrai lorsque les distances entre les molécules sont de l'ordre de grandeur de leurs dimensions)

Aux grandes valeurs de  $q$ , seules les petites distances sont observables. La chaîne, considérée comme le modèle idéal de la mécanique statistique (chaîne d'arpenteur), peut être étudiée (Figure 28). Les résultats ne dépendront alors ni de la masse molaire ni de la concentration.

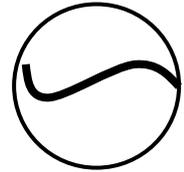


Figure 28

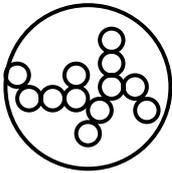


Figure 29

Enfin, aux très grandes valeurs de  $q$ , la structure moléculaire est observable à l'échelle de quelques monomères (Figure 29).

Ainsi nous pouvons constater que les trois techniques de diffusion, présentant chacune une échelle de vecteur d'onde différente, sont complémentaires. En effet, leur combinaison permet l'étude d'un système dans un domaine de vecteur d'onde  $q$  assez large.

Notons à présent, que l'étude de l'intensité diffusée, en fonction du vecteur d'onde (c'est-à-dire en fonction de l'angle d'observation) nécessite la prise en compte d'un paramètre important : le contraste (Tableau 4).

Technique de diffusion	Contraste
Lumière	Différence d'indice de réfraction entre le milieu et l'échantillon
Rayons X	Différence de densité électronique entre le milieu et l'échantillon
Neutrons	Différence de longueur de diffusion cohérente entre les atomes

Tableau 4 : Tableau récapitulatif de la notion de contraste selon les différentes techniques de diffusion

En effet, tout comme en photographie où cette notion est essentielle pour obtenir une image de qualité, le contraste, généré de manière différente selon les techniques (Tableau 4), va permettre de différencier l'intensité diffusée par l'échantillon de celle diffusée par le milieu contenant les particules.

## **II. ÉTUDE DES SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES PAR DIFFUSION DE LUMIÈRE**

Il est important de distinguer les deux types de diffusion de lumière : la diffusion statique dite aussi diffusion élastique et la diffusion dynamique qualifiée aussi de quasi-élastique. La première est basée sur la mesure de l'intensité moyenne, elle néglige les fluctuations temporelles et repose sur l'analyse des fluctuations spatiales. La seconde traite de l'évolution de l'intensité dans le temps, elle permet d'accéder à la fonction de corrélation temporelle des fluctuations de concentration dues au mouvement des particules de la solution étudiée. Ces deux types de diffusion permettent d'obtenir des informations complémentaires sur les systèmes étudiés.

### **II.1. QUELQUES RAPPELS**

#### **II.1.1. LA DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIÈRE**

La diffusion de lumière est un phénomène qui a intéressé très tôt physiciens et chimistes. Cependant, ce n'est qu'en 1944 que Debye étendit cette théorie aux solutions diluées et en particulier aux solutions de polymères. Dans le cas de macromolécules (de dimensions supérieures à  $\lambda_0/20$ ), la lumière diffusée par les différents dipôles d'une même particule donne lieu à des interférences non négligeables. De ce fait, l'intensité diffusée est fortement dépendante de la forme des particules et de l'angle de diffusion  $\theta$ . Pour une solution non idéale de concentration  $C$  où les macromolécules sont en interaction, Debye a montré que :

$$\frac{K C}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P(q)} + 2 A_2 C \text{ avec}$$
$$- K = \frac{4 \pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \text{ (où } n \text{ est l'indice de réfraction du milieu)}$$

- $\Delta R_\theta$  la différence entre le rapport de Rayleigh de la solution et celui du solvant (donné expérimentalement par  $\frac{I_{\text{solution}} - I_{\text{solvant}}}{I_{\text{standard}}}$   $R_{\text{standard}}$ )
- $\overline{M_w}$  la masse molaire moyenne en masse,  $A_2$  : le second coefficient du viriel et  $P(q)$  : le facteur de forme de la macromolécule.

Il est important de noter que  $P(q)$  peut s'écrire simplement pour des petites valeurs de  $q$ , c'est-à-dire pour  $q \ll 1/\text{Rayon de la particule}$  (domaine de Guinier).

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle}{3} \quad \text{où } R_g \text{ est le rayon de giration de la particule}$$

Dans le domaine de Guinier, en remplaçant  $P(q)$  dans l'expression de  $\frac{KC}{\Delta R_\theta}$ , on peut accéder aux valeurs de la masse molaire moyenne en masse  $\overline{M_w}$ , au rayon de giration  $R_g$  et au second coefficient au viriel  $A_2$  exprimant les propriétés thermodynamiques de la solution ( $A_2 < 0$  mauvais solvant,  $A_2 = 0$  solvant  $\theta$ ,  $A_2 > 0$  bon solvant). L'exploitation des résultats est effectuée par la méthode de Zimm qui consiste à porter les valeurs de  $\frac{KC}{\Delta R_\theta}$  en fonction des deux variables  $C_p$  (concentration en polymère) et  $q$  [81]. Une double extrapolation à concentration et à angle nuls permet d'obtenir les valeurs de  $\overline{M_w}$ ,  $R_g$  et  $A_2$ . A concentration nulle, la pente est égale à  $\frac{\langle R_g^2 \rangle}{3\overline{M_w}}$  alors qu'à angle nul, elle correspond à  $2A_2$ . Dans les deux cas l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir  $\overline{M_w}^{-1}$ .

La connaissance de l'incrément d'indice de réfraction ( $dn/dc$ ) des différents systèmes en solution est indispensable pour deux raisons. La première est que le  $dn/dc$  conditionne, en diffusion de la lumière statique et dynamique, l'obtention d'un bon rapport de Rayleigh, autrement dit d'un bon contraste entre le solvant et les diffuseurs. De plus, ce rapport intervient directement dans les expressions qui permettent le calcul des paramètres caractéristiques des systèmes.

Le réfractomètre différentiel utilisé pour déterminer les incréments d'indice de réfraction est muni d'une source laser opérant à 633nm et a été étalonné avec du polystyrène ( $M=11\ 600\text{g/mol}$ ) et du poly(méthacrylate de méthyle) ( $M=19\ 300\text{g/mol}$ ), dont les  $dn/dc$  sont respectivement égaux à 0,186 et 0,086ml/g dans le THF, afin de déterminer le facteur correctif  $K$  dû à l'appareillage :  $K=0,63$ . Nous avons ensuite mesuré les  $dn/dc$  dans l'eau à 25°C des systèmes polyacrylate à base de sodium, de rubidium et de césium comme contre-ion (PANa, PACs et PARb).

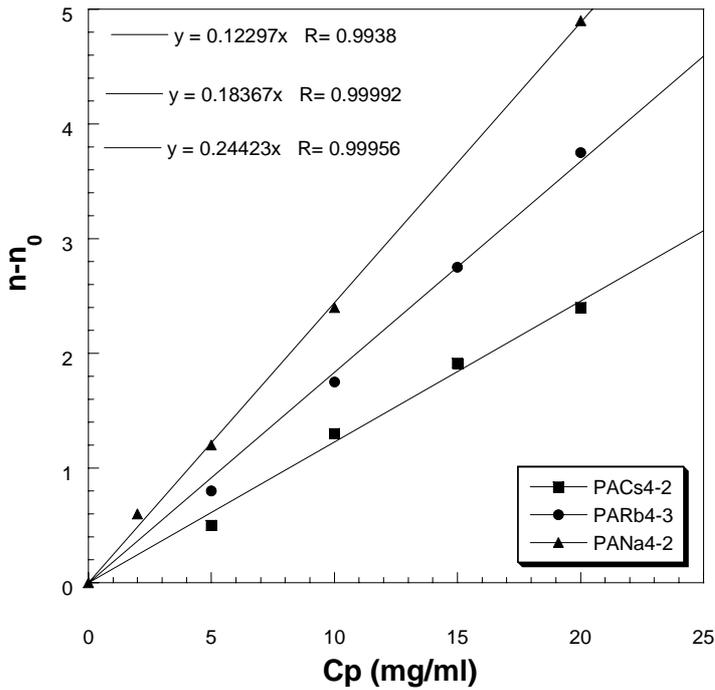


Figure 30 : Détermination de l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$  des différents systèmes à base de sodium, de césium et de rubidium à 25°C

Comme le montre la figure ci-dessus ainsi que le Tableau 5, les systèmes à base de sodium présentent le  $dn/dc$  le plus important alors que ceux à base de césium ont un  $dn/dc$  relativement faible indiquant clairement que le contraste pour ces derniers systèmes sera le plus faible. Cet incrément d'indice est indépendant de l'architecture du système et est identique lorsque du sel est ajouté en solution.

Système	$dn/dc$ (ml/g) à 25°C
PANa	0,153
PARb	0,116
PACs	0,077

Tableau 5: Récapitulatif des incréments d'indice de réfraction pour les différents systèmes polyélectrolytes étudiés à base de sodium, de rubidium et de césium.

## II.1.2. LA DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE

La diffusion dynamique permet de mesurer les temps de relaxation des particules en présence et de remonter ainsi à leur coefficient de diffusion. Expérimentalement, le paramètre accessible est la fonction d'autocorrélation  $g^2(t)$  de l'intensité diffusée, mesurée à un angle donné, c'est-à-dire pour une valeur du vecteur d'onde  $q$  ( $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ ). Cette fonction  $g^2(t)$  est

directement liée, par la relation de Siegert, à  $g^1(t)$  qui est l'inverse de la transformée de Laplace du spectre des temps de relaxation. En conséquence, connaissant  $g^2(t)$ , le ou les temps de relaxation peuvent être déterminés pour une valeur du vecteur d'onde  $q$ .

Si pour des solutions de macromolécules monodisperses, la fonction d'autocorrélation  $g^2(t)$  peut être décrite par une simple exponentielle, dans le cas des solutions de polyélectrolytes, deux modes dynamiques apparaissent. Une double exponentielle est alors nécessaire pour décrire  $g^2(t)$ :

$$g^2(t) = a + b [A_1 e^{-\Gamma_1 t} + A_2 e^{-\Gamma_2 t}]^2 \text{ avec } \Gamma_1 \text{ et } \Gamma_2 \text{ les fréquences de relaxation de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée à un angle donné, c'est-à-dire pour un } q, \text{ (avec } \Gamma_i = 1/\tau_i \text{ où } \tau_i \text{ est le temps de relaxation de l'espèce } i).$$

Notons que  $g^2(t)$  est couramment notée  $g^2(q,t)$  ou  $C(q,t)$  pour traduire la dépendance angulaire de la fonction d'autocorrélation.

A chaque temps de relaxation  $\Gamma_i$ , dépendant de la concentration de la solution  $C$ , peut alors être associé un coefficient de diffusion apparent  $D_i$  tel que :  $D_i = \frac{1}{\tau_i q^2} = \frac{\Gamma_i}{q^2}$ .

La valeur du coefficient d'autodiffusion  $D_0$  est alors obtenue en prenant en compte la dépendance de  $\Gamma_i$  vis-à-vis de la concentration  $C$  et de l'angle de diffusion (c'est-à-dire  $q$ ) selon l'expression :

$$\frac{\Gamma}{q^2} = D_0 (1 + aC + \dots)(1 + bq^2 + \dots) \text{ où } a \text{ et } b \text{ sont des paramètres caractéristiques propres au système.}$$

Les mesures de diffusion sont réalisées à différents angles (différents  $q$ ) et à plusieurs concentrations. La valeur du coefficient d'autodiffusion  $D_0$  est alors obtenue par extrapolation à concentration nulle.

En solution diluée, et dans le cadre d'un modèle où les macromolécules sont assimilées à des "sphères dures" diffusant dans un milieu de viscosité  $\eta_0$ , ce coefficient d'autodiffusion  $D_0$  est lié au rayon hydrodynamique  $R_h$  par la relation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi \eta_0 D_0} \text{ où } k_B T \text{ est le facteur d'énergie de Boltzman.}$$

En solution semi-diluée, le coefficient de diffusion ne peut plus être relié à un rayon hydrodynamique du fait de l'enchevêtrement des chaînes de polymères. Cependant, en considérant la théorie de de Gennes qui fait intervenir la longueur de corrélation  $\xi$  (distance

entre deux points d'enchevêtrement), le coefficient de diffusion le plus rapide peut alors être considéré comme associé à  $\xi$ ,  $D = \frac{k_B T}{6\pi \eta_0 \xi}$ .

Au cours de notre étude, les fonctions d'autocorrélation obtenues ont été analysées par la méthode des cumulants [213] ou par la méthode Contin [214]. La première méthode consiste à imposer une fonction double exponentielle (dans notre cas particulier) puis à extraire le premier cumulant :  $\Gamma_1$ . La méthode Contin, quant à elle, présente l'avantage de ne pas imposer initialement de contrainte sur la forme analytique de la solution éventuelle. Ces deux méthodes ont permis d'obtenir des résultats très comparables voire identiques.

## **II.2. ÉTUDE PAR DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIÈRE**

Afin de déterminer les caractéristiques essentielles de nos différents systèmes polyélectrolytes, des mesures de diffusion statique de la lumière ont été réalisées. Dans un premier temps, nous avons souhaité déterminer la masse molaire moyenne en masse  $\overline{M_w}$ , le rayon de giration  $R_g$  ainsi que le second coefficient du viriel  $A_2$  en utilisant la méthode de Zimm. Pour accéder à ces paramètres, il est indispensable de travailler en régime dilué. Il fallait donc dans un premier temps, avoir une idée de la concentration en polyélectrolyte  $C_p^*$  à partir de laquelle les chaînes s'enchevêtrent ( $C_p^* = \frac{M_w}{4/3 \pi N_A \langle R_g \rangle^3}$  avec  $N_A$  la constante

d'Avogadro). Comme nous ne connaissions pas le rayon de giration des systèmes, nous avons évalué  $C_p^*$  dans le cas où les systèmes adopteraient une conformation de pelote statistique (i) ou, au contraire, une conformation complètement étirée (ii) où dans ce cas, le rayon de l'étoile est égal à la longueur d'une branche complètement étirée.

$$(i) \langle R_g \rangle_{\text{branche}}^2 = \frac{(DP/f) b^2}{6} \text{ avec } f \text{ la fonctionnalité de l'étoile (4 ou 6) et } b \text{ la}$$

longueur d'un monomère ( $b=2,51\text{Å}$ ) et  $\langle R_g \rangle_{\text{étoile}}^2 = \langle R_g \rangle_{\text{branche}}^2 (3 - 2/f)$  (Valeurs de l'ordre de  $30\text{Å}$  pour  $R_g$ , en considérant un DP de l'ordre de 950)

$$(ii) \langle R_g \rangle_{\text{étoile}} = (DP/f) b \text{ (Valeurs de l'ordre de } 500\text{Å} \text{ pour } R_g, \text{ en considérant un DP de l'ordre de 950).}$$

Du fait de la présence des charges le long des chaînes, ces dernières ne vont pas adopter une conformation de type pelote statistique mais vont avoir tendance à s'étirer. Nous avons donc mis en place l'hypothèse que nos objets présentaient un  $R_g$  compris entre  $100$  et  $200\text{Å}$  ce qui

entraîne une valeur de  $Cp^*$  proche de 10mg/ml. Nous avons donc décidé de travailler à  $Cp \leq 10$ mg/ml.

Cependant, même en étant en régime dilué, de telles mesures ne peuvent être réalisées sur des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté du fait des interactions électrostatiques présentes. C'est pourquoi il est nécessaire d'écranter ces dernières par l'addition d'un simple électrolyte. Afin de ne pas apporter, lors de cette addition, des contre-ions de nature chimique différente, nous avons décidé de travailler avec du sel de sodium (NaCl), de rubidium (RbCl) et de césium (CsCl) respectivement pour les systèmes PANa, PARb et PACs.

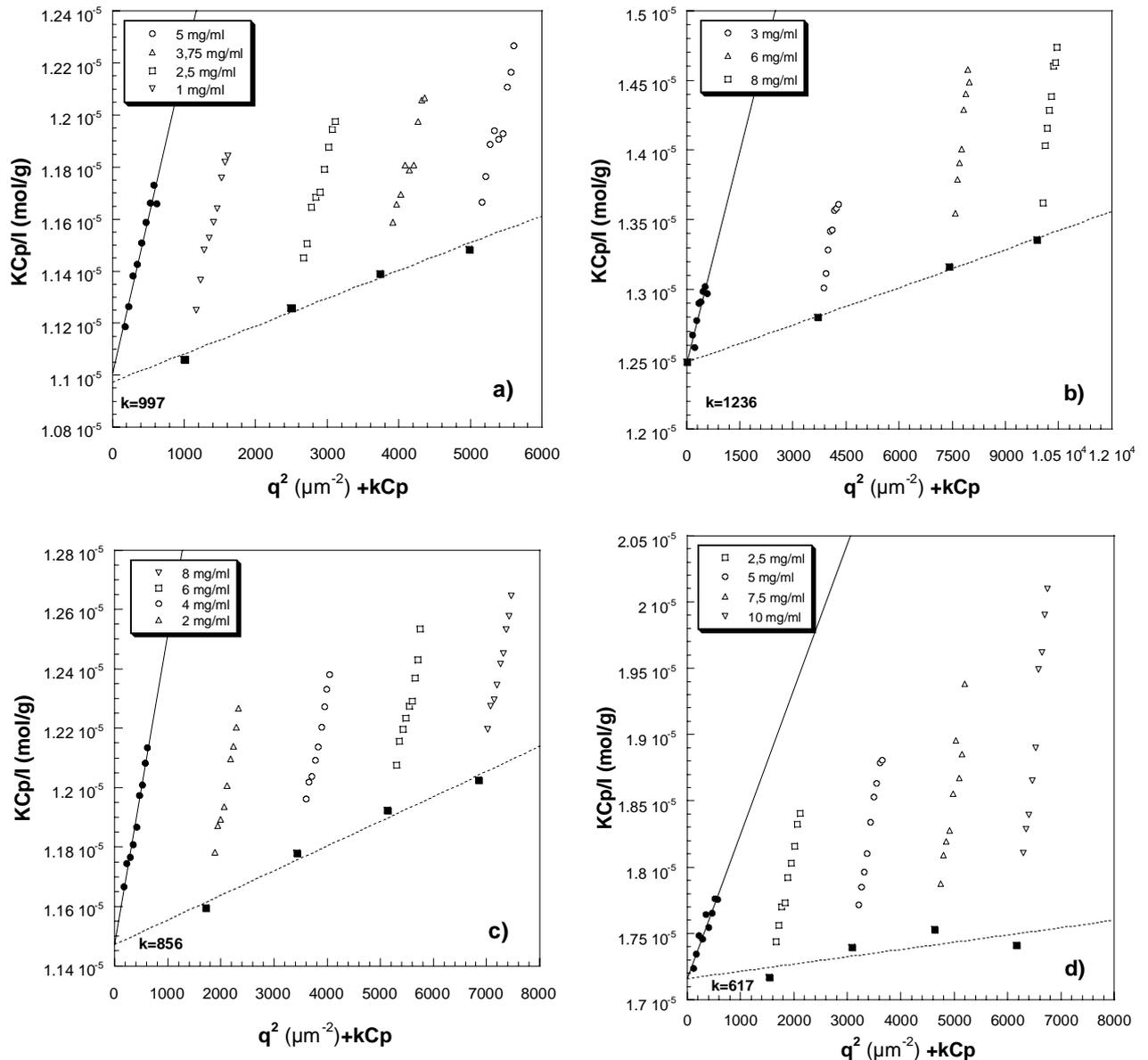


Figure 31 : Exemples de diagrammes de Zimm réalisés sur nos systèmes polyélectrolytes avec une concentration en sel de 500mM. (Les concentrations en polymères utilisées sont indiquées dans chaque cas)

• extrapolation à  $Cp=0$ ; ■ extrapolation à  $q=0$

a) PANaL b) PARb4-3 c) PACs4-2 d) PANa6-1.

L'addition de sel peut engendrer de nouveaux problèmes tels que l'agrégation ou, cas extrême, la précipitation des systèmes. Lors de nos études, aucune précipitation n'a été mise en évidence mais nous avons du faire face au problème d'agrégation. Si les solutions de polyélectrolyte en présence de sel ne sont pas filtrées, il est impossible d'exploiter les résultats obtenus. En effet, dans ce cas, nous avons obtenu des masses molaires négatives. Nous pouvons imaginer que la masse des agrégats est si importante que la double extrapolation de Zimm, donnant la valeur de  $\overline{M_w}^{-1}$ , est proche de zéro et bascule, avec les incertitudes expérimentales, vers des valeurs négatives. Cependant, en optimisant la préparation des solutions (voir techniques expérimentales), il est possible d'effectuer ce type de mesure.

Ainsi, en travaillant dans le régime dilué ( $C_p < 10 \text{ mg/ml}$ ) et à des concentrations en sel de 500mM, les diagrammes de Zimm ont pu être réalisés comme nous le voyons sur la Figure 31 qui présente quelques graphiques typiques.

Le Tableau 6 regroupe l'ensemble des résultats obtenus par cette méthode de double extrapolation.

Nous pouvons observer une bonne concordance entre les masses déterminées à partir des masses expérimentales des échantillons de PtBuA correspondants et celles obtenues par la méthode de Zimm. Cependant, il est important de garder à l'esprit que les systèmes polyélectrolytes avec sel restent plus complexes que les systèmes neutres du fait des nombreuses espèces présentes en solution. Ceci peut, en outre, expliquer les différences au niveau des masses molaires théoriques et expérimentales. La masse déterminée par cette technique de double extrapolation est supérieure à la masse qui ne tient pas compte des contre-ions mais inférieure à celle qui les prend en considération.

En ce qui concerne le second coefficient du viriel  $A_2$ , indice de la qualité du solvant, nous remarquons que tous les systèmes (excepté PANA4-2) présente un  $A_2$  positif. Il est difficile de tirer un comportement général des valeurs obtenues mais globalement il semble que les systèmes polyélectrolytes avec des contre-ions sodium présentent un coefficient  $A_2$  légèrement supérieur. Au niveau de l'architecture (linéaire, étoile à 4 ou 6 branches), on peut remarquer que pour les systèmes à base de sodium,  $A_2$  diminue lors de l'augmentation de la fonctionnalité. Cependant, nous ne pouvons pas généraliser puisque ce comportement n'est pas clairement visible pour les systèmes polyélectrolytes avec des contre-ions césium ou rubidium.

*Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile*

Système	DP	M sans CI g/mol (a)	M avec CI g/mol (b)	Mw (Cp=0) g/mol (c)	Mw (q=0) g/mol (d)	Rg (nm)	A <sub>2</sub> (mol cm <sup>3</sup> g <sup>-2</sup> )
Linéaire							
PANaL	840	59 700	75 300	91 200	91 100	18,1	1,06.10 <sup>-7</sup>
PARbL	992	70 500	138 400	99 600	106 700	19	2,7.10 <sup>-8</sup>
4 branches							
PANa4-1	617	43 800	56 600	51 000	50 100	14	1,1.10 <sup>-7</sup>
PACs4-1			117 600	58 200	58 100	14,7	8,1.10 <sup>-8</sup>
PANa4-2	860	61 000	77 600	70 100	70 000	16,1	-5,14.10 <sup>-7</sup>
PACs4-2			145 800	87 200	87 100	16,5	8,37.10 <sup>-8</sup>
PARb4-3	937	66 600	103 900	80 200	80 100	15,6	9.10 <sup>-8</sup>
PANa4-6	1609	114 300	140 000	124 900	124 800	17,1	9,1.10 <sup>-8</sup>
PACs4-6			200 500	132 300	132 300	17,6	7,9.10 <sup>-8</sup>
PANa4-7	1776	126 000	153 300	141 000	141 000	22	7,8.10 <sup>-8</sup>
6 branches							
PANa6-1	624	44 200	57 900	58 300	58 300	13,7	5,6.10 <sup>-8</sup>
PACs6-1			122 900	75 100	75 100	14,2	8,3.10 <sup>-8</sup>

*Tableau 6 : Récapitulatif des données obtenues par les diagrammes de Zimm et masses molaires calculées à partir des masses molaires des échantillons de PtBuA correspondants pour comparaison.*

(a) Masse molaire calculée  $M(a) = M_{PtBuA} \text{ correspondant} - (DP * M_{\text{groupement tertio butyle}})$  avec  $M_{\text{groupement tertio butyle}} = 57 \text{ g/mol}$

(b)  $M = M(a) + (\tau DP * M_{\text{contre-ion}}) + (1 - \tau) M_H$  avec  $M_{\text{contre-ion}} = 22,9 \text{ et } 132,9 \text{ g/mol}$  pour Na, Rb et Cs respectivement

(c) Mw obtenue par le diagramme de Zimm et par extrapolation à concentration nulle Cp=0

(d) Mw obtenue par le diagramme de Zimm et par extrapolation à angle nul q=0.

Les Rg obtenus expérimentalement confirment le fait que les chaînes n'adoptent pas une conformation de type pelote statistique mais qu'elles ont tendance à s'étirer sous l'effet des interactions électrostatiques. Il apparaît aussi clairement que les polyélectrolytes en étoile présentent un rayon de giration plus faible (pour un même degré de polymérisation) que les systèmes linéaires équivalents. De plus, si l'on compare les étoiles (de DP identiques) à 4 et 6 branches, nous voyons aussi que le Rg est plus petit lorsque la fonctionnalité augmente. Enfin, pour un type de système présentant la même architecture et le même DP, il semble que le rayon de giration augmente lorsque la taille du contre-ion augmente. La connaissance exacte

des rayons de giration permet d'accéder à  $Cp^*$ . Globalement,  $Cp^*$  est compris entre 7 et 10 mg/ml pour l'ensemble des systèmes présents. Les expériences de diffusion statique de la lumière ont donc été réalisées dans le bon domaine de concentrations, c'est-à-dire en régime dilué, et ont permis d'obtenir les grandeurs caractéristiques ( $\overline{M}_w$ ,  $R_g$  et  $A_2$ ) des systèmes étudiés.

Par ailleurs, cette technique nous a permis de déterminer la longueur de persistance de nos systèmes. Ainsi, nous avons réalisé des expériences de diffusion statique pour une même concentration en polymère (appartenant au régime dilué) à différentes concentrations en sel (Figure 32) pour déterminer la longueur de persistance apparente d'après la méthode de Reed [36].

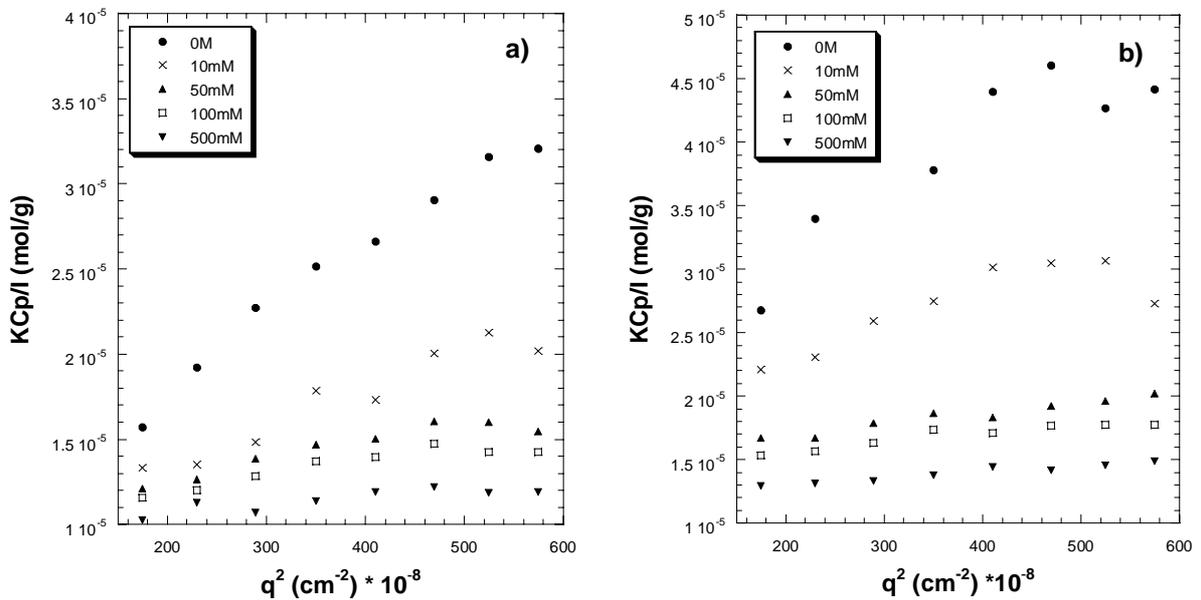


Figure 32 : Influence de la concentration en sel sur les mesures de diffusion statique de la lumière effectuées sur des solutions à  $Cp=2,5\text{mg/ml}$  a)PARbL b)PARb4-3

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie bibliographique, cette longueur peut être obtenue à partir des pentes des courbes de l'intensité diffusée en fonction de  $q^2$  grâce à la relation  $Lt' = \frac{6m}{b} \frac{d[KCp/I(q)]}{dq^2}$  avec  $m$  la masse du monomère ( $m=71\text{g/mol}$ ) et  $b$  la distance entre deux monomères ( $b=2,5\text{\AA}$ ). Puisque de nombreux polyélectrolytes ont permis de montrer que  $Lt'$  variait en fonction de la force ionique selon une loi en puissance  $-1/2$ , la longueur de persistance peut alors être déterminée en traçant  $Lt'$  en fonction de  $Csel^{-1/2}$  puis en extrapolant à  $Csel^{-1/2}=0$ , c'est-à-dire à des concentrations en sel très importantes écrantant les

interactions électrostatiques (Figure 33). Même si cette relation ne s'utilise jusqu'à présent que dans le cas de polyélectrolytes linéaires, nous avons tout de même choisi de l'appliquer à nos systèmes en étoile. Si les valeurs strictes de  $L_t$  peuvent être discutées, nous pensons néanmoins que cette technique peut donner un bon ordre de grandeur.

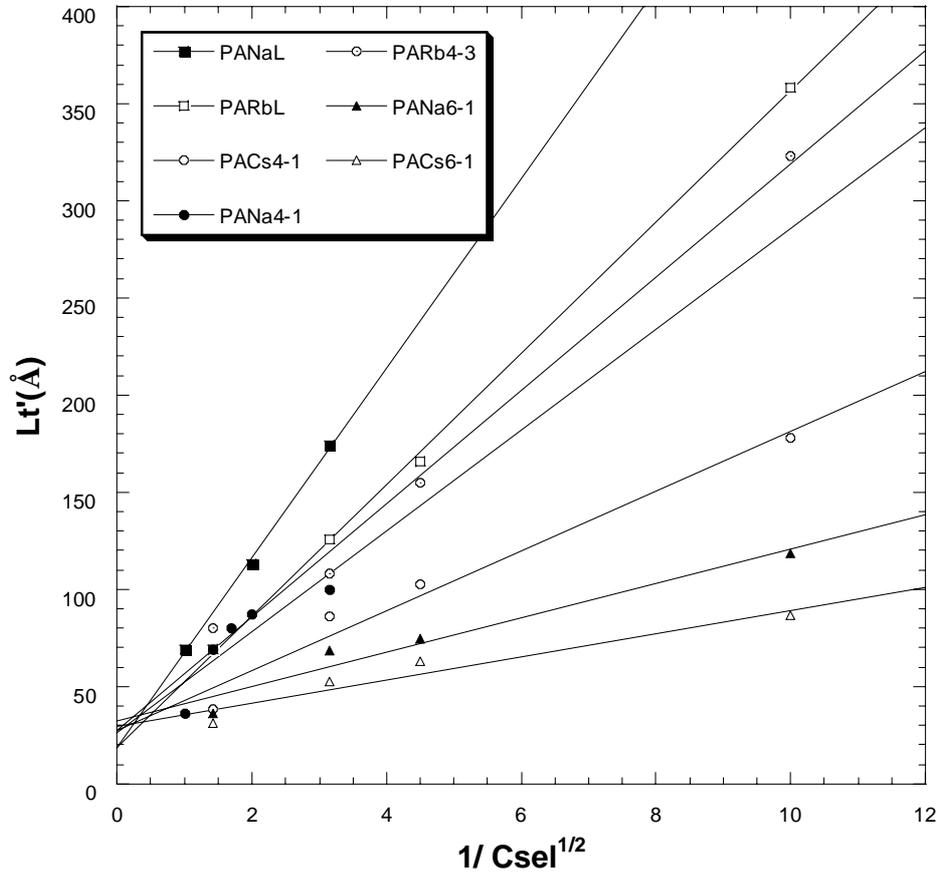


Figure 33 : Détermination de  $L_t$  par la méthode de Reed.

Comme le montre le Tableau 7, il apparaît clairement que la longueur de persistance est plus petite pour les systèmes linéaires. De plus, cette longueur augmente avec la fonctionnalité de l'étoile :  $L_t \text{ PANa4-1} < L_t \text{ PANa6-1}$  et  $L_t \text{ PACs4-1} < L_t \text{ PACs6-1}$ . Enfin, les systèmes polyélectrolytes de même architecture présentent globalement la même longueur de persistance quel que soit le DP du système mais aussi quelle que soit la nature du contre-ion. Globalement,  $L_{t\text{linéaire}}=1,8\text{nm}$ ,  $L_{t\text{étoile à 4 branches}}=2,7\text{nm}$  et  $L_{t\text{étoile à 6 branches}}=3,1\text{nm}$ . Du fait de la diminution du degré de liberté entre un système linéaire et un système en étoile, la longueur de persistance ne peut être semblable même si les unités consécutives du polymère sont identiques (même monomère). En effet, les contraintes stériques au sein d'un système étoilé sont plus importantes que pour un système linéaire, elles sont aussi de plus en plus grandes lorsque la fonctionnalité augmente et lorsque l'on se rapproche du cœur. La longueur de

persistance est proche de celle du linéaire équivalent lorsque l'on est en bout de chaînes (extrémité des branches) puis augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche du cœur. Le résultat qui en découle est donc une longueur de persistance qualifiée de moyenne qui est de plus en plus élevée lorsque la fonctionnalité augmente. Nous pouvons aussi remarquer grâce à la Figure 33 que plus la fonctionnalité est grande moins la longueur de persistance semble influencée par la présence ou non de sel. Cependant, nous devons nous montrer prudent face aux résultats et cela d'autant plus pour des fonctionnalités importantes puisque la méthode de Reed n'a jamais été validée pour des systèmes en étoile.

Système	Linéaire		Etoile 4 branches			Etoile 6 branches	
	PANaL	PARbL	PANa4-1	PACs4-1	PARb4-3	PANa6-1	PACs6-1
Lt (nm) avec sel	1,87	1,83	2,63	2,76	2,73	3,21	2,96

*Tableau 7 : Valeurs de la longueur de persistance déterminée par la méthode de Reed en excès de sel  
C<sub>sel</sub>=500mM*

### **II.3. ÉTUDE PAR DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE**

Des mesures de diffusion dynamique de la lumière réalisées sur nos systèmes polyélectrolytes en étoile à différentes concentrations en polymères mais aussi en sel ajouté, ont permis de mettre en évidence l'existence de deux modes de relaxation (Figure 34).

Notre étude a révélé l'existence de ces deux modes quel que soit le régime de concentration étudié (régime dilué ou semi-dilué). Ces derniers sont plus ou moins bien distincts selon la concentration en polymère mais aussi selon la force ionique de la solution. Comme pour les polyélectrolytes linéaires pour lesquels ces deux modes ont été largement étudiés, nos systèmes présentent un premier mode caractérisé par une relaxation rapide puis un second présentant une relaxation plus lente. Ces deux modes qualifiés de mode rapide et de mode lent sont alors respectivement associés à leur coefficient de diffusion  $D_f$  (*fast diffusion*) et  $D_s$  (*slow diffusion*).

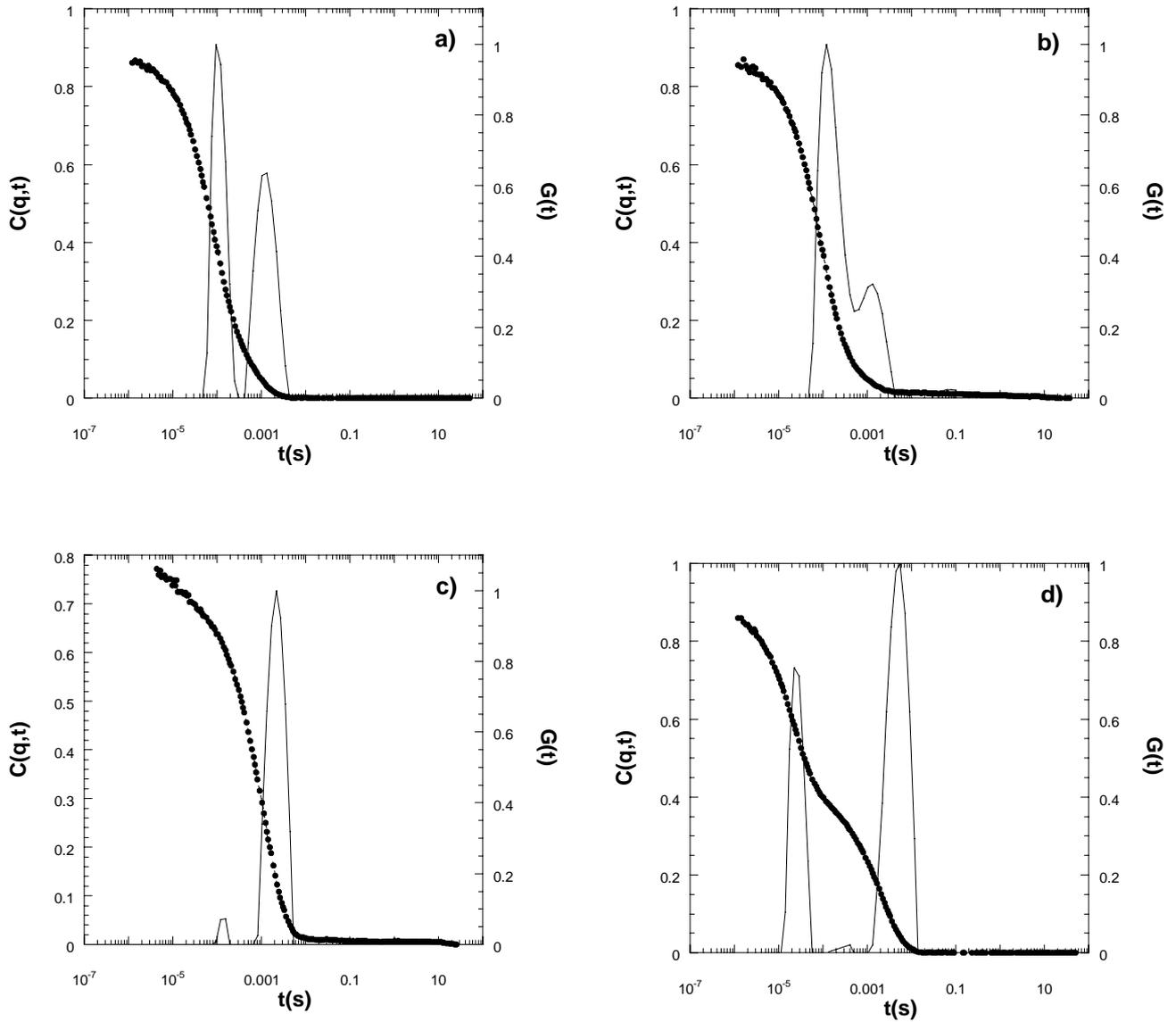


Figure 34 : Fonctions de corrélation  $C(q,t)$  obtenues à  $90^\circ$  et fonction de distribution des temps de relaxation  $G(t)$  correspondants (obtenues par la méthode Contin) pour différents systèmes (en régime dilué ou en régime semi-dilué)

a) PANaL  $C_p=1\text{mg/ml}$ ,  $C_{sel}=500\text{mM}$  b) PANa4-2  $C_p=1\text{mg/ml}$ ,  $C_{sel}=500\text{mM}$  c) PARbL  $C_p=1\text{mg/ml}$ ,  $C_{sel}=0\text{M}$   
 d) PACs6-1  $C_p=50\text{mg/ml}$ ,  $C_{sel}=500\text{mM}$

Dans le cas des polyélectrolytes linéaires, le premier mode est relié à la dynamique des chaînes de polyion proprement dites alors que le second est associé à la dynamique des agrégats présents en solution, dont l'origine est encore à l'heure actuelle largement discutée.

Nous avons alors souhaité étudier les deux modes de relaxation présents dans les systèmes polyélectrolytes en étoile en fonction de différents paramètres, comme par exemple  $C_p$  et  $C_{sel}$ , afin de comparer leurs comportements à ceux des modes obtenus pour les polyélectrolytes linéaires.

## II.3.1. ÉTUDE DES DEUX MODES DE RELAXATION

### II.3.1.1. Influence de l'angle de diffusion

La Figure 35 présente l'amplitude relative des deux modes (rapide et lent) pour différents angles de diffusion  $\theta$ .

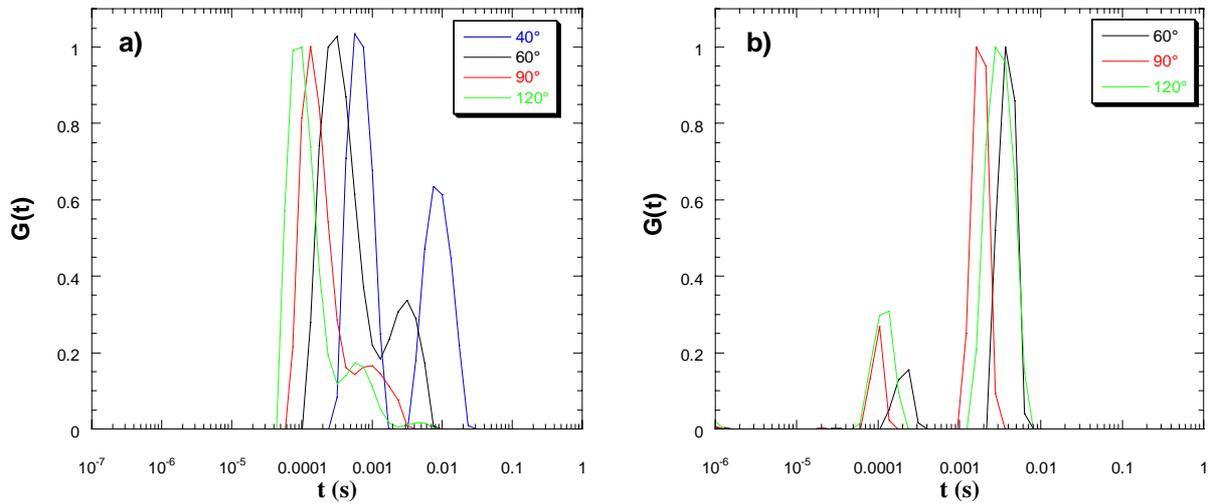


Figure 35 : Fonctions de distribution des temps de relaxation  $G(t)$  relatives au mode rapide et au mode lent obtenues après analyse des fonctions de corrélation par la méthode Contin en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$

a) PARb4-3  $C_p=1\text{mg/ml}$   $C_{sel}=500\text{mM}$  b) PACs4-1  $C_p=2,5\text{mg/ml}$   $C_{sel}=0\text{M}$

Nous pouvons ainsi comparer la proportion de chacun des modes et étudier leur évolution. Quelle que soit la concentration en polymère ou en sel ajouté, le mode rapide se distingue plus nettement pour les valeurs de  $\theta$  importantes c'est-à-dire pour les angles les plus grands. Ces observations sont en accord avec la théorie puisque, en effet, d'après la théorie de la diffusion de la lumière, plus l'angle de diffusion augmente, plus le signal correspondant aux particules de petites tailles (avec des temps de relaxation rapides) est important.

L'influence de l'angle de diffusion sur les coefficients de diffusion associés au mode rapide  $D_f$  et au mode lent  $D_s$  a aussi été étudiée. La Figure 36 représente le comportement typique de  $D_f$  et  $D_s$  en fonction de l'angle de diffusion (c'est à dire en fonction de  $q$ ) pour différentes concentrations en polymère  $C_p$  - l'influence de  $C_p$  sur les coefficients de diffusion  $D_f$  et  $D_s$  sera traitée ultérieurement (II.3.1.3). Il apparaît clairement que  $D_f$  est globalement constant en fonction de  $q$  tandis que  $D_s$  augmente lorsque  $q$  augmente. Ces deux comportements se vérifient pour l'ensemble des systèmes que nous avons étudiés. Seules des particules de taille importante peuvent provoquer une dépendance angulaire ce qui indique que le mode de

relaxation lent visible, aussi bien pour les systèmes étoilés que linéaires, a pour origine des agrégats. Le mode de relaxation le plus rapide est donc, quant à lui, relatif à de petits objets et pourrait donc être le mode de relaxation associé aux chaînes polyélectrolytes.

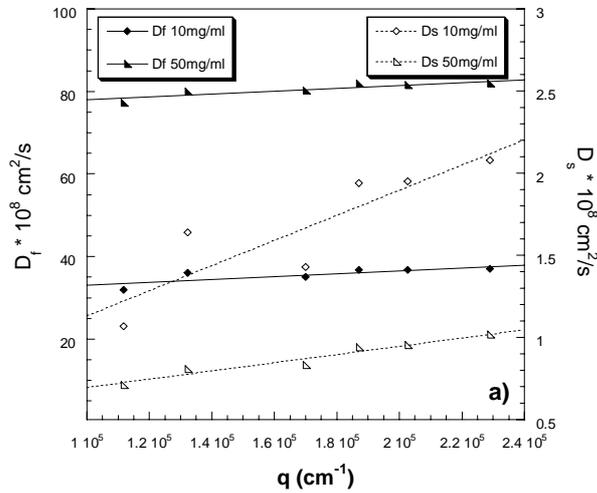


Figure 36 : Évolution de  $D_s$  et  $D_f$  en fonction de  $q$  pour le système PACs4-1 à  $C_{sel}=500mM$  et pour deux concentrations  $C_p$  différentes

### II.3.1.2. Influence de la force ionique

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 37, le mode lent est largement majoritaire lorsqu'il n'y a pas eu ajout de sel dans les solutions de polyélectrolytes, c'est-à-dire lorsque les interactions électrostatiques du milieu ne sont pas écrantées.

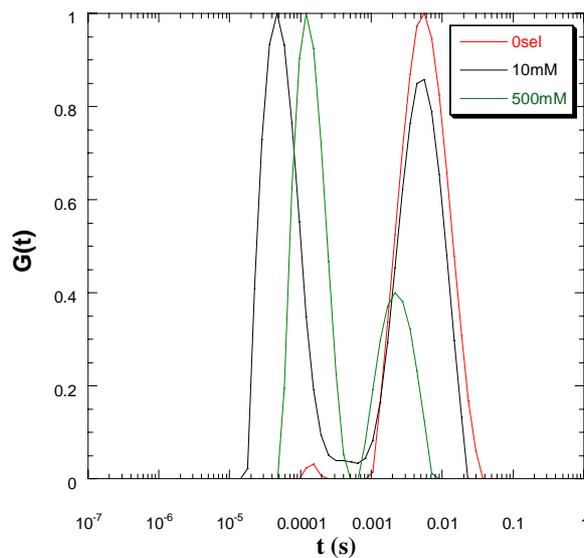


Figure 37 : Fonctions de distribution des temps de relaxation associés au mode rapide et au mode lent obtenues par l'analyse des fonctions de corrélations (méthode Contin) obtenues à  $90^\circ$  en fonction de la concentration en sel pour PARb4-3 à  $C_p=2,5mg/ml$

En revanche, lorsque la force ionique du système augmente, l'amplitude du mode rapide devient comparable à celle du mode lent puis le mode rapide devient majoritaire. L'étude des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté ainsi que l'analyse des résultats apparaissent alors relativement difficiles puisque, dans ce cas, le mode lent (dû probablement à la présence d'agrégats) est très présent.

Quant aux coefficients de diffusion  $D_f$  et  $D_s$ , ils ne semblent que peu influencés par la concentration en sel dans les domaines de concentration en polyélectrolyte que nous avons étudiés (Figure 38).

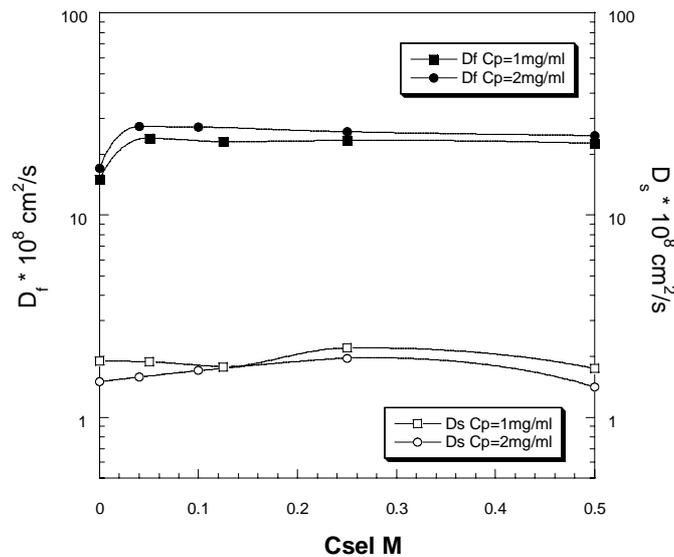


Figure 38 : Évolution de  $D_f$  et  $D_s$  en fonction de la concentration en sel ajouté après analyse des fonctions de corrélation obtenues à  $90^\circ$  pour le système PANa4-2 à deux concentrations en polyélectrolyte  $C_p=1\text{mg/ml}$  et  $C_p=2\text{mg/ml}$

Nous pouvons cependant remarquer que :  $D_f$  à  $C_{sel}=0 < D_f$  à  $C_{sel}=500\text{mM}$  pour les deux concentrations en polyélectrolyte considérées. En observant la figure ci-dessus, il apparaît que pour des concentrations en sel relativement faibles ( $C_{sel}<50\text{mM}$ ),  $D_f$  augmente lorsque  $C_{sel}$  augmente. A partir d'une concentration en sel de l'ordre de  $50\text{mM}$ ,  $D_f$  semble rester globalement constant. Ces résultats semblent être en accord avec ceux de Tanahatoe [98] et Sedlak [82] obtenus lors de leurs travaux sur des systèmes polyélectrolytes linéaires de poly(styrène sulfonate) (PSSNa). Ces derniers ont constaté que la force ionique n'influence que très peu  $D_f$  pour des concentrations en polymère faibles. Dans le cas présenté ici,  $C_p$  est de l'ordre de 1 à 2 mg/ml, ce qui explique une variation peu prononcée de  $D_f$  en fonction de la force ionique. Par ailleurs, ces auteurs ont aussi mis en évidence pour des concentrations en polyélectrolyte importantes, une diminution de  $D_f$  lorsque la concentration en sel augmente et une indépendance globale de  $D_s$  en fonction de  $C_{sel}$ , ce que nous avons également observé.

Etant donné que  $D_f$  varie en fonction de la force ionique du milieu, nous pouvons conclure que les objets relatifs à ce mode sont influencés par la force ionique, et sont, par conséquent, de nature électrostatique. Ces objets pourraient ainsi être associés aux chaînes de polyions, ce qui confirmerait les hypothèses émises après l'étude de ces deux modes en fonction de l'angle de diffusion. Lors de cette dernière étude, nous avons non seulement associé le mode rapide aux chaînes de polyions mais aussi le mode lent à l'existence d'agrégats électrostatiques. Ceci semble se confirmer puisque  $D_s$  est quasiment indépendant vis-à-vis de  $C_{sel}$ . En effet, nous pouvons imaginer que les tailles d'agrégats électrostatiques, et par conséquent les coefficients de diffusion associés, sont moins influencés par la force ionique du milieu en comparaison avec ceux des chaînes individuelles. Suite à cette étude, il paraît donc raisonnable de relier les chaînes de polyions au mode rapide et les agrégats au mode lent.

Etudions à présent l'influence de paramètres propres aux systèmes ( $C_p$ ,  $DP$ , architecture) sur les coefficients  $D_f$  et  $D_s$ .

### II.3.1.3. Influence de la concentration en polymère $C_p$ et du $DP$

Le mode lent est plus prononcé lorsque la concentration en polymère et la masse molaire augmentent (Figure 39 et Figure 40).

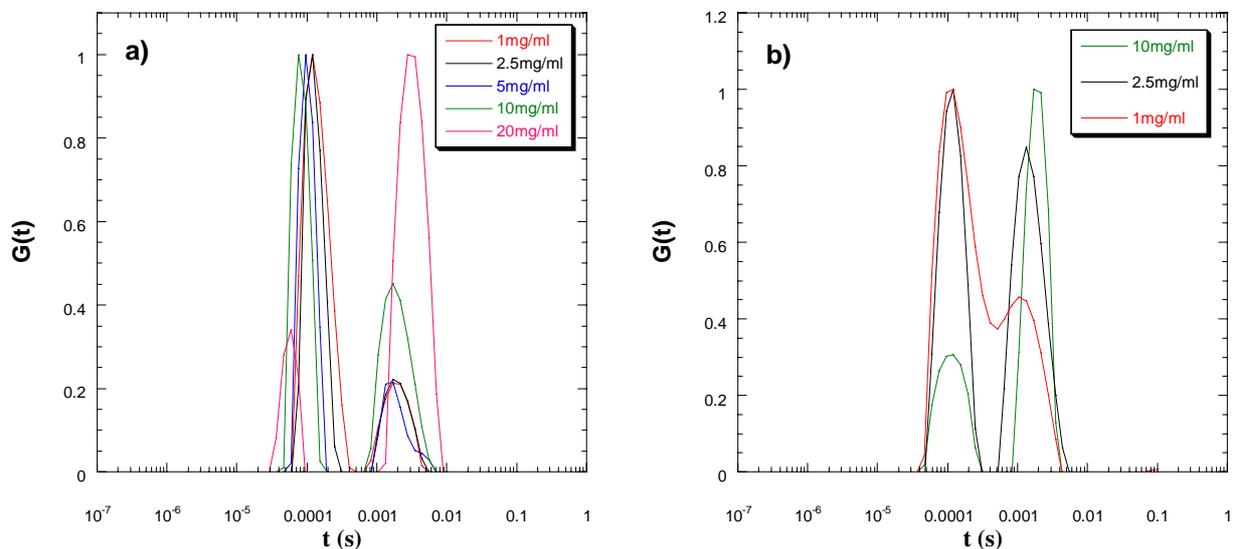


Figure 39 : Fonctions de distribution des temps de relaxation  $G(t)$  du mode rapide et du mode lent après analyse des fonctions de corrélation mesurées à  $90^\circ$  (par la méthode Contin) pour différentes concentrations en polyélectrolyte  $C_p$

a) PARbL  $C_{sel}=500mM$  b) PANA6-1  $C_{sel}=500mM$

Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile

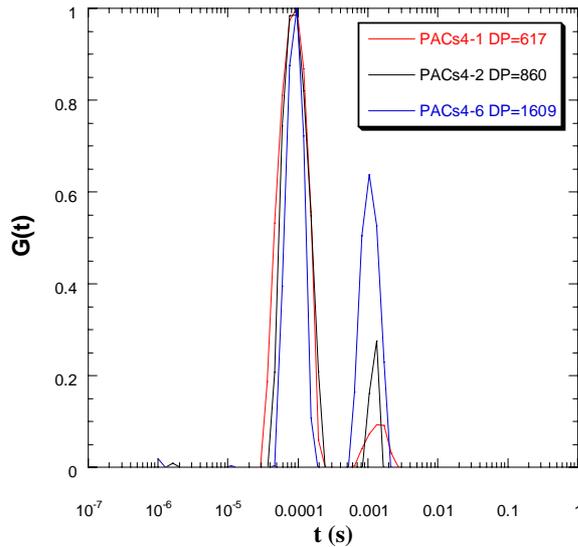


Figure 40 : Fonctions de distribution des temps de relaxation  $G(t)$  associés au mode rapide et au mode lent après analyse des fonctions de corrélation mesurées à  $90^\circ$  (par la méthode Contin) pour différentes masses molaires pour les étoiles polyélectrolytes à 4 branches avec le césium comme contre-ion à  $C_{sel}=500mM$ .

La proportion des objets relatifs au mode lent est donc d'autant plus grande lorsque  $C_p$  et la masse molaire sont importantes. Ceci semble confirmer la présence des agrégats puisque ceux-ci sont de plus en plus nombreux lorsque le système est concentré ou lorsque les systèmes polymères sont de plus en plus importants en taille.

L'influence de la concentration en polymère sur le coefficient de diffusion associé à chacun des deux modes a été étudiée sur une gamme de concentration assez large (régime dilué et semi-dilué) afin de mettre en évidence des comportements significatifs. Comme nous le voyons sur la Figure 41 présentant l'évolution des deux modes en fonction de la concentration en polyélectrolytes pour des solutions avec ou sans sel,  $D_f$  augmente avec  $C_p$  alors que  $D_s$ , quant à lui, diminue de façon monotone. Ce type de comportement a été précédemment observé pour des polyélectrolytes linéaires comme nous l'avons signalé dans la partie bibliographique (III.1.2).

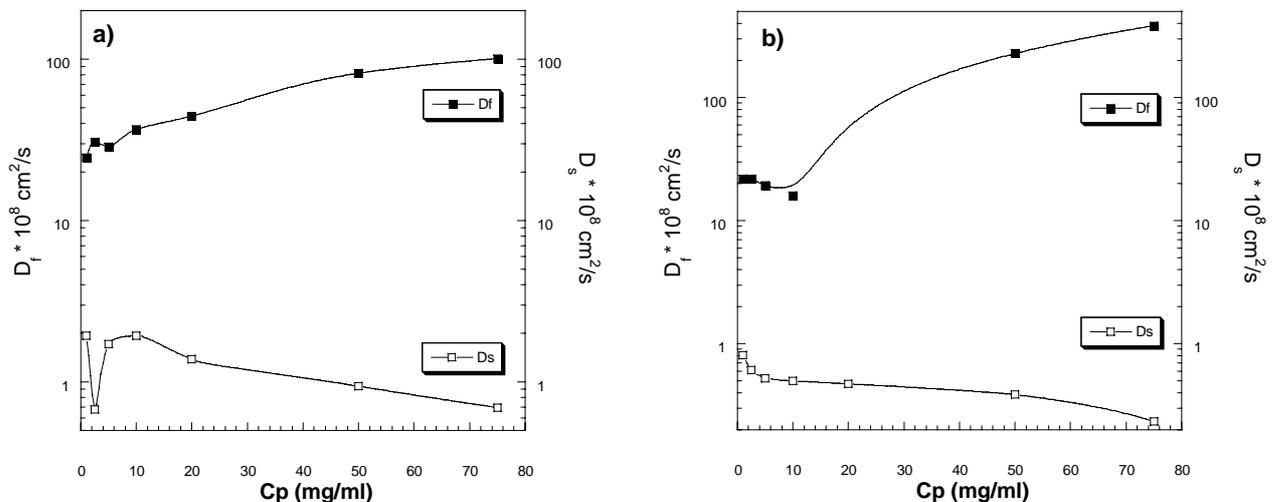


Figure 41 : Évolution de  $D_f$  et  $D_s$  en fonction de  $C_p$  pour PACs4-1 (DP=617)

a)  $C_{sel}=500mM$  b)  $C_{sel}=0M$

Si l'on compare à présent deux systèmes présentant le même contre-ion et la même architecture mais avec des DP différents (Figure 42),  $D_f$  ne paraît pas influencé par la masse molaire alors que  $D_s$  est plus petit lorsque le DP (la masse molaire) augmente. Le même comportement a été observé en étudiant des solutions sans sel ajouté.

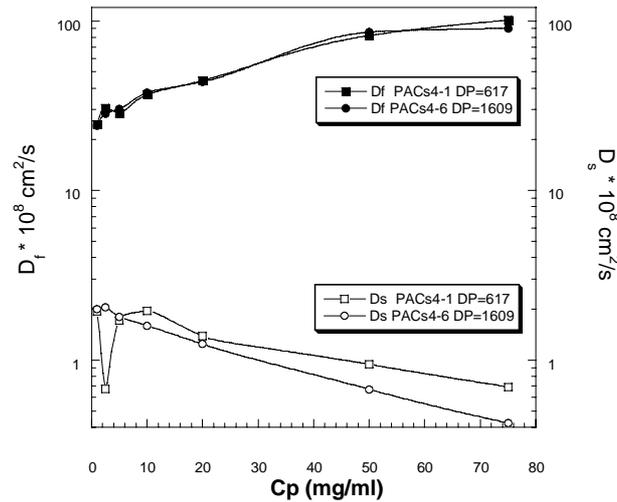


Figure 42 : Évolution de  $D_f$  et  $D_s$  en fonction de  $C_p$  pour les systèmes PACs4-1 (DP=617) et PACs4-6 (DP=1609) à  $C_{sel}=500mM$

Cette étude traitant des amplitudes relatives des deux modes ainsi que de l'analyse des variations des coefficients de diffusion associés, révèle donc pour nos systèmes polyélectrolytes en étoile les mêmes comportements que ceux observés jusqu'à présent pour les systèmes polyélectrolytes linéaires (partie bibliographique III.1.2.). Par analogie, nous pouvons donc conclure que le mode rapide est associé à la dynamique des chaînes alors que le mode lent est relié à l'existence des agrégats présents en solution. Avant de poursuivre notre étude, nous avons souhaité effectuer une dernière comparaison en étudiant l'influence de l'architecture sur les coefficients de diffusion  $D_f$  et  $D_s$ .

#### II.3.1.4. Influence de l'architecture

Les coefficients de diffusion de systèmes présentant le même contre-ion et le même DP (même longueur de branches) mais possédant des architectures différentes ont été comparés. Intéressons nous dans un premier temps à un système linéaire et à son équivalent en étoile de fonctionnalité égale à 4, avec ou sans sel ajouté (respectivement Figure 43a et Figure 43b).

Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile

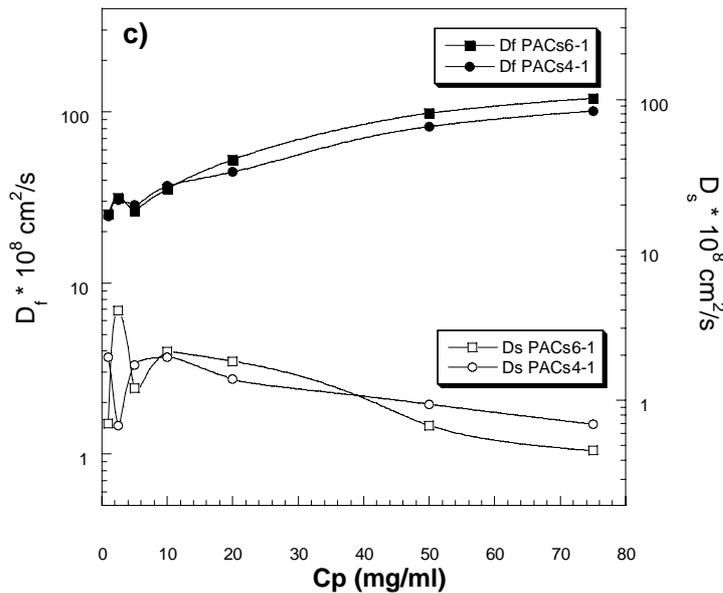
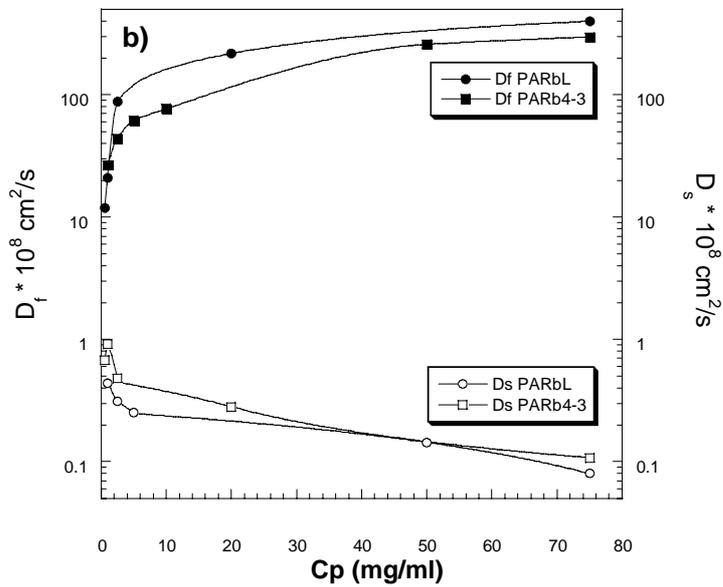
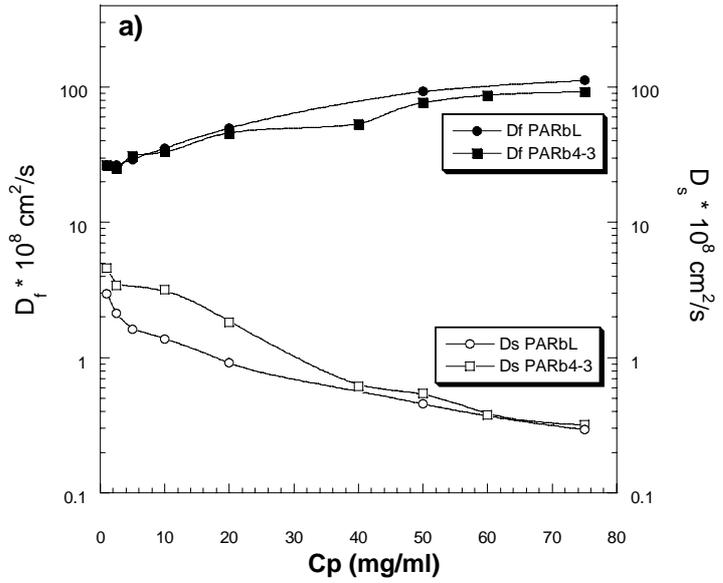


Figure 43 : Évolution de  $D_f$  et  $D_s$  pour des échantillons possédant les mêmes caractéristiques mais avec des architectures différentes

a) PARbL et PARb4-3 (linéaire et étoile à 4 branches)  $C_{sel}=500mM$

b) PARbL et PARb4-3 (linéaire et étoile à 4 branches)  $C_{sel}=0M$

c) PACs4-1 et PACs6-1 (étoiles à 4 et 6 branches)  $C_{sel}=500mM$

Lorsque les interactions électrostatiques sont écrantées,  $D_f$  semble peu dépendant de l'architecture jusqu'à environ 20mg/ml, contrairement à  $D_s$  qui présente une valeur supérieure pour les systèmes étoilés. Au delà de cette concentration,  $D_s$  ne semble plus influencée par la structure alors que les valeurs de  $D_f$  sont plus grandes dans le cas du système linéaire. Sans sel,  $D_f$  ainsi que  $D_s$  suivent globalement les mêmes variations.

Si l'on considère à présent des étoiles à 4 (PACs4-1) et 6 branches (PACs6-1) (Figure 43c), il est difficile de tirer une tendance générale concernant  $D_s$  pour les concentrations les plus faibles. Pour des concentrations importantes,  $D_s$  ne semble pas être réellement influencé par la fonctionnalité de l'étoile. D'autre part, si  $D_f$  semble peu dépendant de la fonctionnalité de l'étoile aux plus faibles concentrations, il apparaît ensuite que  $D_f$  étoile 6 branches >  $D_f$  étoile 4 branches.

A la vue de l'ensemble des résultats à notre disposition, il apparaît dans un premier temps que  $D_s$  est globalement indépendant de l'architecture du système pour des concentrations élevées (régime semi-dilué) alors que pour les concentrations les plus faibles, il est difficile de tirer un comportement général. Dans un second temps, l'analyse du comportement de  $D_f$  montre que  $D_f$  linéaire >  $D_f$  étoile 4 branches pour le système à base de rubidium (Figure 43 a et b) et que  $D_f$  étoile 6 branches >  $D_f$  étoile 4 branches pour le système à base de césium (Figure 43c). En conséquence, nous ne pouvons pas tirer une tendance générale de  $D_f$  en fonction de la fonctionnalité. Un système présentant le même contre-ion et le même DP avec les trois types d'architecture devrait permettre de clarifier ce dernier point. Cependant, nous n'avons pas à notre disposition les échantillons nécessaires.

Les résultats présentés ci-dessus sur les comportements de  $D_f$  et  $D_s$  dans les systèmes polyélectrolytes en étoile sont des résultats préliminaires qui méritent d'être approfondis dans une prochaine étude. Il serait notamment intéressant de se concentrer sur les différences concernant  $D_f$  et  $D_s$  en fonction de la fonctionnalité du système.

Ces mesures ont permis de mettre en évidence le mode rapide, lié comme dans le cas des polyélectrolytes linéaires aux chaînes de polyion. Ce mode peut donc permettre de déterminer des dimensions relatives à ces dernières. En régime dilué, il permet d'accéder au rayon hydrodynamique alors qu'en régime semi-dilué la taille caractéristique de la maille de l'enchevêtrement peut être déduite.

### II.3.2. ÉTUDE DU MODE RAPIDE EN SOLUTION DILUÉE : DÉTERMINATION DU RAYON HYDRODYNAMIQUE RH

Afin de déterminer les rayons hydrodynamiques de nos systèmes, il est nécessaire de travailler en régime dilué ( $C_p < C_p^*$ ).

Rh peut en effet être extrait de l'étude des fonctions de corrélation, comme nous l'avons déjà rappelé au début de cette partie consacrée à nos travaux expérimentaux. Pour chaque système, en présence ou non de sel, les fonctions de corrélation ont été étudiées pour des solutions présentant différentes concentrations en polymères (généralement pour  $C_p=10, 5, 2,5, 1$  et  $0,5\text{mg/ml}$ ). Quelques exemples sont représentés sur la Figure 44.

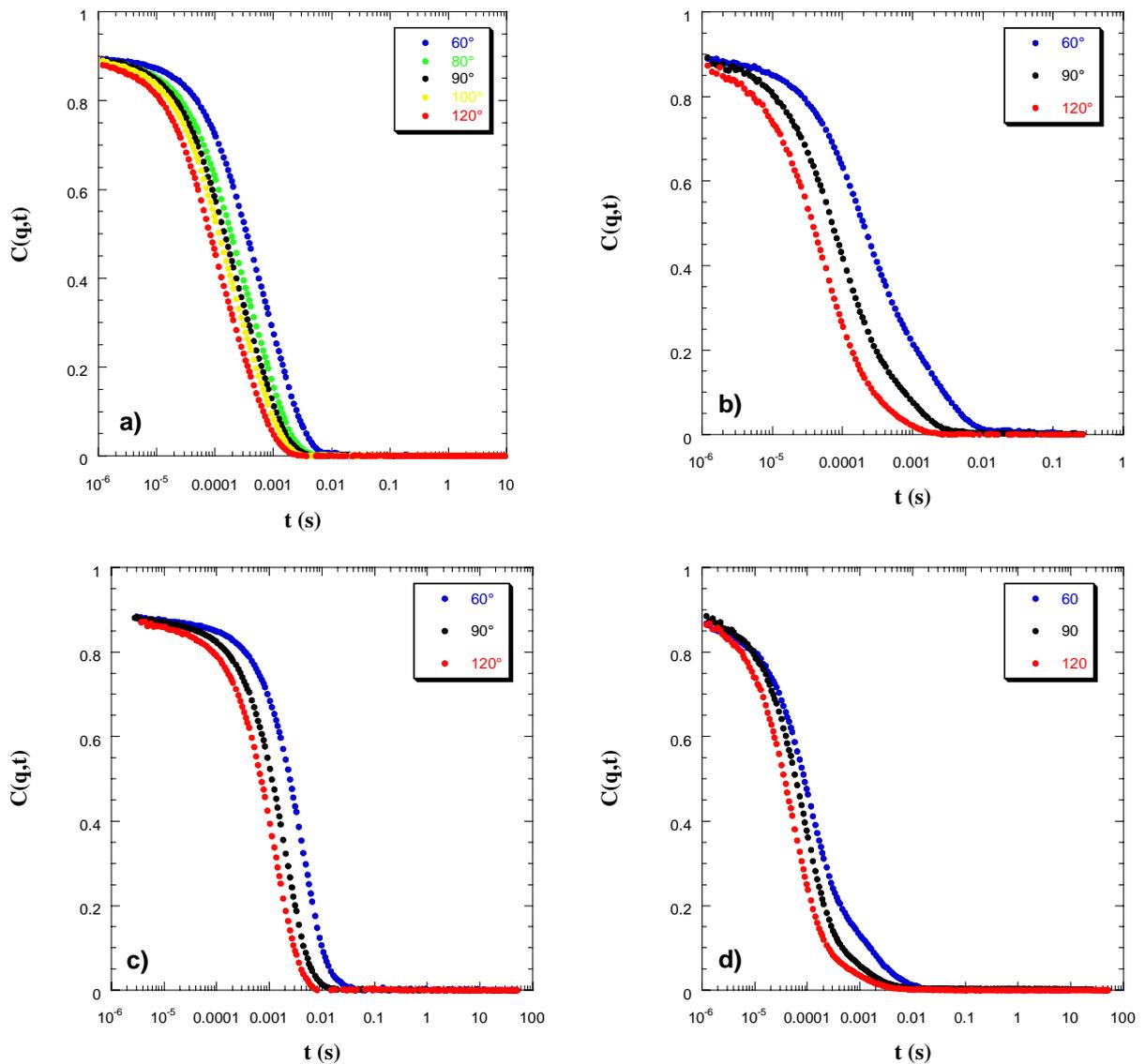


Figure 44 : Fonctions de corrélation obtenues pour des solutions en présence de sel ( $C_{sel}=500\text{mM}$ ) pour différents systèmes à  $C_p=2,5\text{mg/ml}$

a) PANa4-2 b) PANa6-1 c) PACs4-1 d) PARb4-3

*Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile*

Pour chaque concentration en polymère, la fréquence du mode de relaxation  $\Gamma$  associée au mode rapide est tracé en fonction de  $q^2$  et permet d'obtenir un coefficient de diffusion apparent, c'est-à-dire un rayon hydrodynamique apparent (Figure 45).

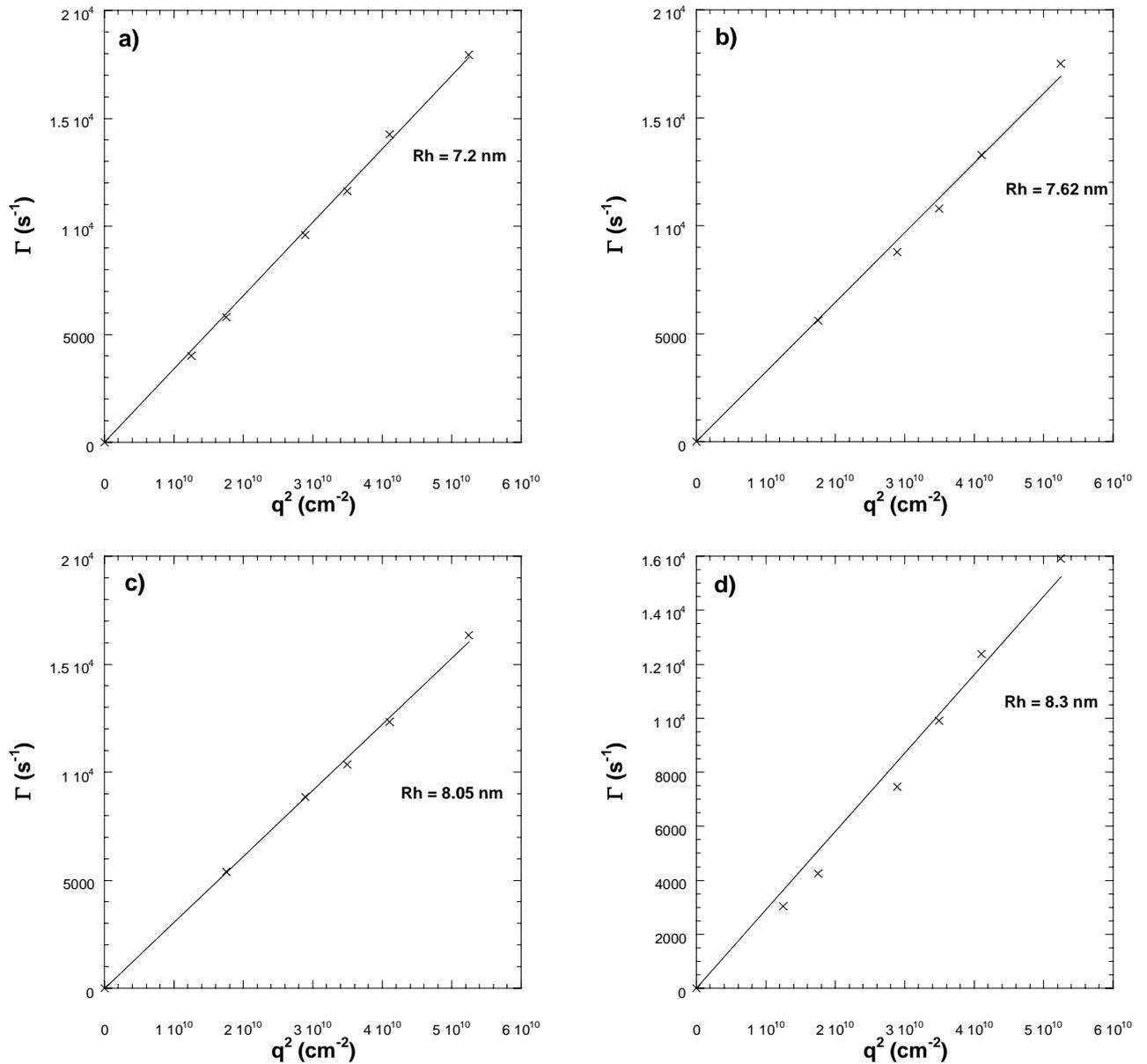


Figure 45 : Fréquences du mode de relaxation associé au mode rapide en fonction de  $q^2$  pour le système PANA6-1 avec  $C_{sel} = 500 \text{ mM}$

a)  $C_p = 10 \text{ mg/ml}$  b)  $C_p = 5 \text{ mg/ml}$  c)  $C_p = 2.5 \text{ mg/ml}$  d)  $C_p = 1 \text{ mg/ml}$

En traçant ensuite ces rayons apparents en fonction de la concentration en polymère puis en extrapolant la droite obtenue à concentration nulle,  $R_h$  est obtenu (Figure 46).

*Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile*

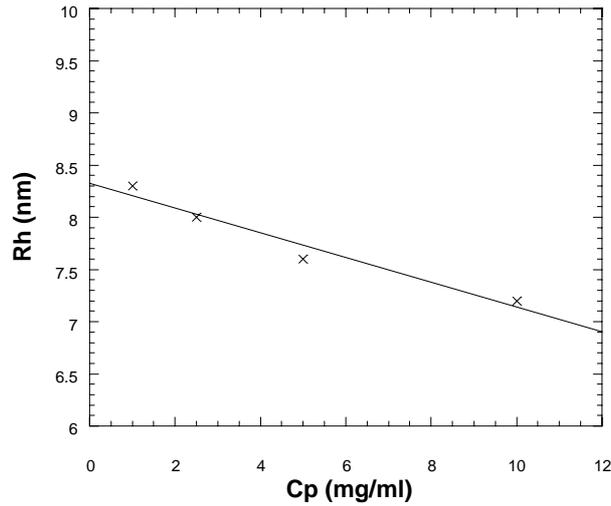


Figure 46 : Evolution du rayon hydrodynamique apparent en fonction de Cp pour le système PANA6-1 en présence de sel (Csel=500mM)

Le Tableau 8 regroupe les rayons hydrodynamiques déterminés avec ou sans sel par cette méthode, rappelle le rayon de giration déterminé par la méthode graphique de Zimm et indique aussi le rapport Rg/Rh ainsi que la contraction en taille du système au niveau de Rh lors de l'ajout de sel (écranage des interactions électrostatiques).

Système		DP	Rg (nm) avec sel	Rh (nm) avec sel	Rg/Rh	Rh (nm) sans sel	Contraction due au sel %
Linéaire	PANaL	840	18,1	10,1	1,79	13,5	25
	PARbL	992	19	9,9	1,92	14	29
Etoile à 4 branches	PANa4-1	617	14	8,4	1,67	10,7	21
	PACs4-1		14,7	8,9	1,65	11,2	20
	PANa4-2	860	16,1	9,1	1,77	12,2	25
	PACs4-2		16,5	9	1,83	11,1	19
	PARb4-3	937	15,6	9,7	1,61	11,4	15
	PANa4-6	1609	17,1	9,7	1,76	12,1	20
	PACs4-6		17,6	10,1	1,74	11,7	14
PANa4-7	1776	22	17,2	1,28	24,6	30	
Etoile à 6 branches	PANa6-1	621	13,7	8,3	1,65	10,9	24
	PACs6-1		14,2	8,7	1,63	11,1	22

Tableau 8 : Récapitulatif des rayons de giration déterminés en excès de sel par la méthode graphique de Zimm et des rayons hydrodynamiques déterminés en régime dilué avec ou sans sel ajouté par des expériences de diffusion de lumière dynamique.

Dans un premier temps, si l'on s'intéresse aux Rh déterminés lorsque les interactions électrostatiques sont écrantées (c'est-à-dire en présence de sel), nous pouvons remarquer, comme cela était attendu, que pour un système possédant le même contre-ion et présentant la même architecture, le Rh augmente avec le DP, c'est-à-dire pour des branches de plus en plus longues. De plus, pour un système ayant le même contre-ion, le Rh diminue lorsque l'architecture passe d'une étoile à 4 branches à un linéaire :  $Rh_{\text{PANa4-2}} < Rh_{\text{PANaL}}$  et  $Rh_{\text{PARb4-3}} < Rh_{\text{PARbL}}$ . Le fait que Rh diminue avec l'augmentation de la fonctionnalité du système semble se confirmer puisque, même si la différence de Rh entre les étoiles à 4 et 6 branches est très faible, nous pouvons observer que  $Rh_{\text{PANa6-1}} < Rh_{\text{PANa4-1}}$  et  $Rh_{\text{PACs6-1}} < Rh_{\text{PACs4-1}}$ . Ces variations sont comparables à celles que l'on attend dans le cas de polymères neutres. En effet, la présence de sel écran les interactions électrostatiques et entraîne le système à se comporter comme un système neutre. En revanche, en considérant des systèmes de même architecture et avec des longueurs de branches équivalentes, l'influence de la nature du contre-ion sur la valeur de Rh ne peut pas être établie.

Dans le cas où les interactions électrostatiques ne sont pas écrantées (valeurs de Rh sans sel ajouté), les mêmes tendances générales concernant Rh sont observables en fonction de la longueur des branches (DP) ou de la fonctionnalité du système. Rappelons que les mesures effectuées sans sel sont plus difficilement exploitables du fait de la présence d'agrégats plus nombreux qu'en solution de force ionique importante. Dans de telles conditions, les mesures ont été réalisées à partir de 80°. Les Rh mesurés sans sel sont donc dotés d'une erreur relative supérieure que ceux mesurés en présence de sel.

L'évolution de Rh en fonction de la concentration en sel a été mise en évidence. Nous avons, pour cela, comparé des systèmes présentant le même DP. La Figure 47 présente ainsi les évolutions de Rh pour PANaL / PANa4-2, PARbL / PARb4-3 ainsi que PACs4-1 / PACs6-1. Comme nous pouvons le constater, l'évolution de Rh en fonction de la concentration en sel ne semble pas dépendre de la nature de l'architecture. L'écrantage des interactions électrostatiques par l'ajout d'un sel n'est pas influencé par celle-ci, en tout cas pour les fonctionnalités étudiées et pour les concentrations en sel considérées. Il aurait été intéressant d'effectuer cette étude pour des concentrations en sel plus faibles. Simplement, il est difficile dans ce cas de contrôler parfaitement la force ionique et d'obtenir des fonctions de corrélations réellement exploitables.

Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile

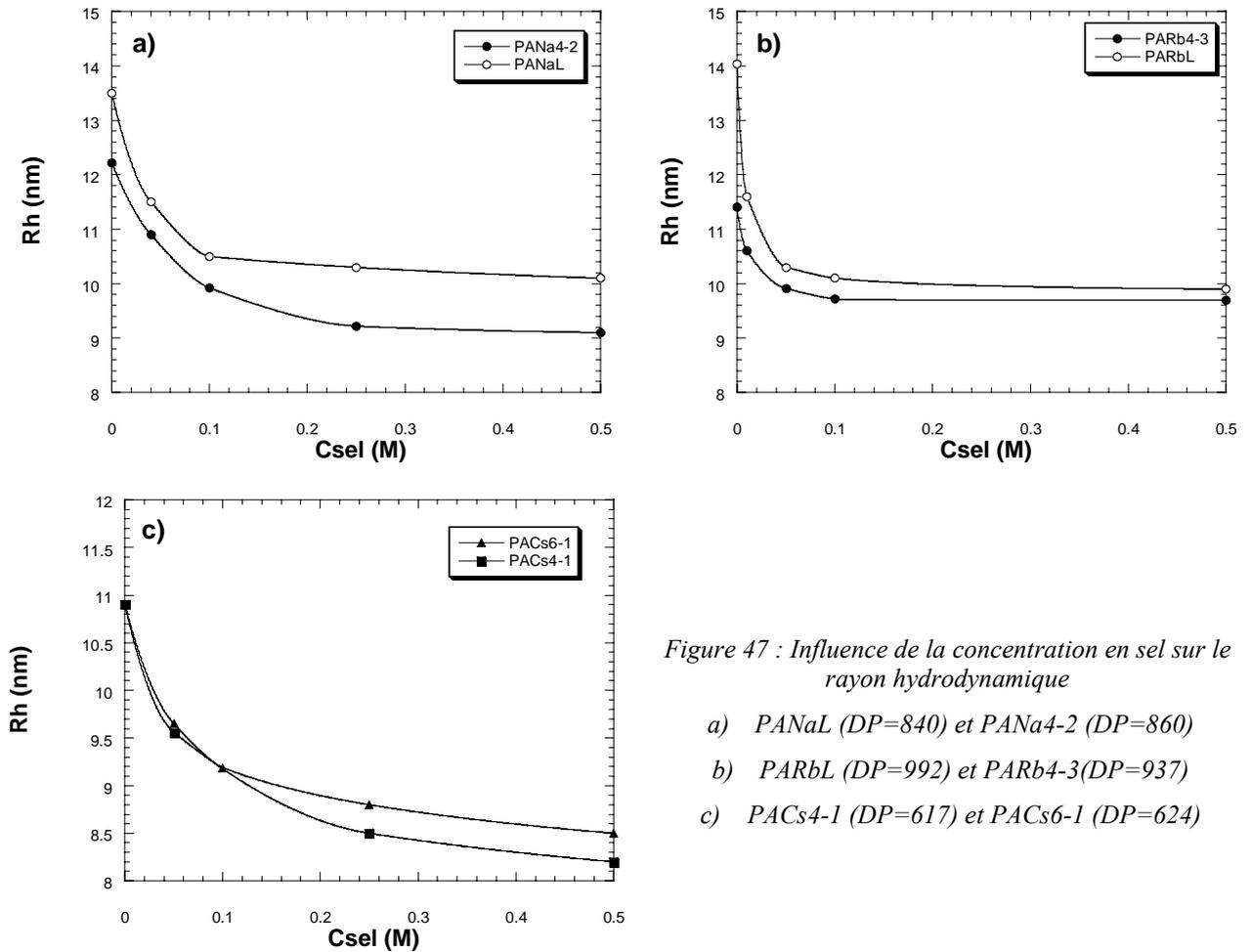


Figure 47 : Influence de la concentration en sel sur le rayon hydrodynamique

- a) PANA4L (DP=840) et PANA4-2 (DP=860)
- b) PARbL (DP=992) et PARb4-3 (DP=937)
- c) PACs4-1 (DP=617) et PACs6-1 (DP=624)

En comparant la contraction des chaînes due à l'ajout de sel, nous pouvons remarquer que la variation la plus importante concernant le Rh est obtenue pour les systèmes linéaires (contraction de plus de 25%). En effet du fait de la présence du point de ramification dans les architectures étoilées, leur contraction est limitée vis-à-vis des systèmes linéaires.

En revanche, la contraction des étoiles à 4 et 6 branches est comparable (excepté le cas PANA4-7). La contraction plus importante des systèmes linéaires vis-à-vis des systèmes étoilés polyélectrolytes a déjà été observée par Mays <sup>[161]</sup>. Cependant, en étudiant le comportement d'étoiles polyélectrolytes de poly(styrène sulfonate) KPSS avec un nombre de branche compris entre 13 et 18 et une masse molaire de l'ordre du million, cet auteur a mis en évidence une contraction de l'ordre de 30% pour les étoiles alors que des systèmes linéaires équivalents présentent une variation deux fois plus importantes au niveau du Rh lors de l'écrantage des interactions électrostatiques par l'ajout de sel. Concernant les systèmes linéaires, il est difficile d'expliquer le fait que nos systèmes ne présentent pas une contraction de même ordre de grandeur que ceux de Mays. Cependant, nous pouvons remarquer que nos

systèmes présentent des masses molaires plus faibles. Les systèmes de Mays, de masses molaires importantes, contiennent un nombre de charge total supérieur ce qui peut alors entraîner une expansion plus grande des chaînes. Nos propres résultats semblent confirmer cette tendance en observant les deux systèmes linéaires PANaL et PARbL. Même si cette comparaison doit être faite avec prudence de part la nature différente du contre-ion, la contraction la plus visible lors de l'ajout de sel apparaît pour le système possédant le plus grand DP. En ce qui concerne les étoiles, le nombre de branches relativement important des systèmes de Mays doit entraîner un étirement des chaînes beaucoup plus prononcé que dans nos systèmes. Chaque fragment de chaînes du système de ce dernier est soumis à des interactions électrostatiques plus fortes dues à la proximité des autres branches et à la densité globale du système. Ce phénomène permet de comprendre aisément les différences de contraction observées, 20 à 40% pour les étoiles de Mays contre 15 à 25% pour les nôtres.

Intéressons nous désormais au rapport  $R_g/R_h$ . Les valeurs se rapprochent de la valeur théorique de 1,8 correspondant à un système ayant une conformation de type pelote statistique ( $R_g/R_h=0,77$  pour une sphère dure, 1 pour une sphère creuse, entre 1,5 et 1,8 pour une pelote statistique et supérieur ou égal à 2 pour un bâtonnet). Nous pouvons aussi constater une variation de ce rapport selon l'architecture de nos systèmes.  $R_g/R_h$  est de plus en plus faible lorsque l'on passe d'un polymère linéaire à un polymère en étoile. Si l'on fait une moyenne sur les différents systèmes et ceci, sans prendre en considération la nature du contre-ion, le rapport  $R_g/R_h$  est respectivement égal à 1,85 pour les linéaires, 1,7 pour les étoiles à 4 branches et 1,64 pour les étoiles à 6 branches. Ces résultats indiquent que les systèmes étoilés semblent être plus "denses" que les linéaires du fait de la présence du point de ramification.

### **II.3.3. ÉTUDE DU MODE RAPIDE EN RÉGIME SEMI-DILUÉ**

Des expériences de diffusion dynamique de la lumière ont aussi été réalisées en régime semi-dilué. Dans ce cas, du fait de l'enchevêtrement des chaînes de polymères, le rayon hydrodynamique ne peut être déterminé. On peut alors imaginer que la taille caractéristique du mode de relaxation le plus rapide est reliée au paramètre  $\xi$ , dimension de la maille de l'enchevêtrement.

Le Tableau 9 regroupe les tailles déterminées à partir des fonctions de corrélation mesurées à  $90^\circ$  pour des solutions à base de Rb et de Cs comme contre-ion en présence de sel.

Comme nous pouvons l'observer, la taille diminue lorsque la concentration en polymère augmente. En effet, lorsque  $C_p$  augmente, les chaînes se rapprochent de plus en plus et

entraînent alors une diminution de la maille du réseau. La valeur que nous mesurons dans ces conditions pourrait correspondre à cette distance.

Système\ Cp (mg/ml)	75	60	50	40	20
PARbL	2,2	2,6	–	–	4,9
PARb4-3	2,7	2,8	3,2	4,6	5,3
PACs4-1	2,4	–	3	–	5,5
PACs6-1	2	–	2,5	–	4,7

*Tableau 9 : Tailles en nm obtenues à partir des temps de relaxation associés au mode rapide (mesurés à 90° et en présence de sel Csel=500mM) en régime semi dilué pour quatre systèmes*

Les mesures obtenues sur des solutions sans sel ajouté ont fait apparaître une taille de l'ordre de 1nm. Des tailles plus grandes que celles obtenues avec du sel étaient attendues. En effet, nous pensions que du fait des répulsions électrostatiques, les chaînes auraient tendance à s'éloigner. Ces derniers résultats sont donc difficilement explicables. Les tailles obtenues correspondent-elles à un phénomène réel ou à des artefacts? Avec les données dont nous disposons et étant donné la complexité des systèmes polyélectrolytes en régime semi-dilué, il est prudent de garder une certaine réserve vis-à-vis des résultats obtenus et nous ne nous risquerons donc pas à conclure cette discussion.

### **III. ÉTUDE DES SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS ET DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES**

La diffusion de neutrons et la diffusion de rayons X aux petits angles sont les techniques que nous avons utilisées pour étudier l'organisation de nos systèmes en solution ainsi que pour comparer le comportement des systèmes polyélectrolytes linéaires et en étoile. Cependant, si nos premières expériences de diffusion ont fait appel à l'utilisation des neutrons, la quasi-totalité de ce chapitre sera consacrée aux études menées par diffusion de rayons X aux petits angles pour les raisons que nous allons développer ultérieurement. Il est aussi important de noter que toutes les expériences suivantes ont été réalisées en régime semi-dilué ( $C_p > C_p^*$ , domaine où les chaînes sont enchevêtrées) puisque nos systèmes polyélectrolytes ne diffusent pas assez pour être étudiés par de telles techniques en régime dilué.

### III.1. ÉTUDE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA, Saclay, juillet 2001) et concernent les échantillons PANaL ainsi que l'étoile polyélectrolyte de masse molaire équivalente PANa4-2. Les polyélectrolytes linéaires sont connus pour faire apparaître dans de telles études un pic de nature électrostatique. Nous avons donc, dans un premier temps, voulu confirmer la présence de ce pic dans le cas du système linéaire PANaL avant de s'intéresser plus particulièrement au système étoilé.

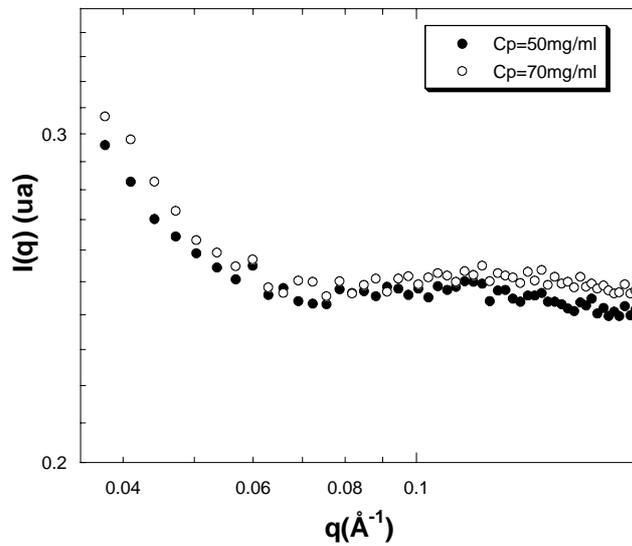


Figure 48 : Intensité diffusée en fonction de  $q$  pour le système polyélectrolyte linéaire PANaL à deux concentrations en polyélectrolyte  $C_p$

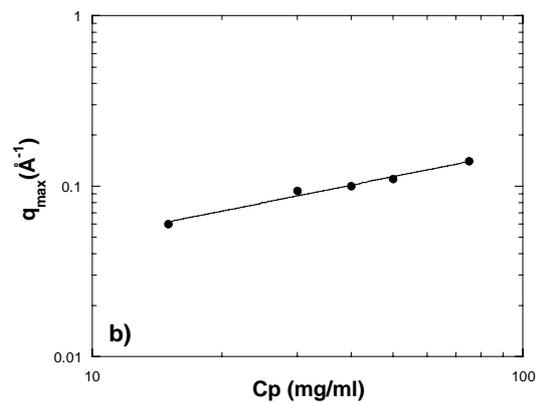
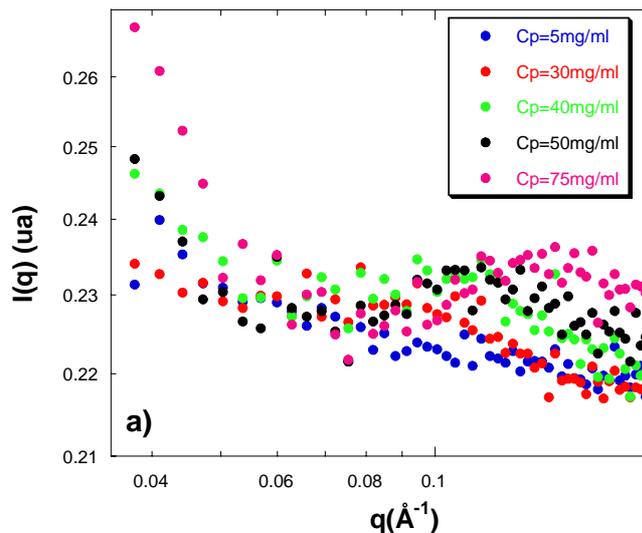


Figure 49 : a) Intensité diffusée en fonction de  $q$  pour le système polyélectrolyte en étoile PANa4-2 à différentes concentrations en polyélectrolyte  $C_p$

b) Représentation de  $q_{max}$  en fonction de  $C_p$  pour PANa4-2

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 48 et la Figure 49, un pic apparaît pour le système linéaire mais aussi pour l'étoile, malgré une mauvaise statistique. La position de ce pic semble varier selon la concentration en polyélectrolyte  $C_p$ . Lorsque la concentration en polyélectrolyte augmente, le pic se déplace vers des plus grandes valeurs du vecteur d'onde. En traçant la position de ce pic  $q_{\max}$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte pour le système PANa4-2 (Figure 49b), on peut constater que  $q_{\max}$  suit une loi en  $C_p^{1/2}$ , comme dans le cas de polyélectrolytes linéaires, caractéristique d'un régime semi-dilué. La comparaison du système linéaire et étoilé, réalisée à  $C_p=50\text{mg/ml}$ , ne semble pas mettre en évidence de différences significatives (Figure 50).

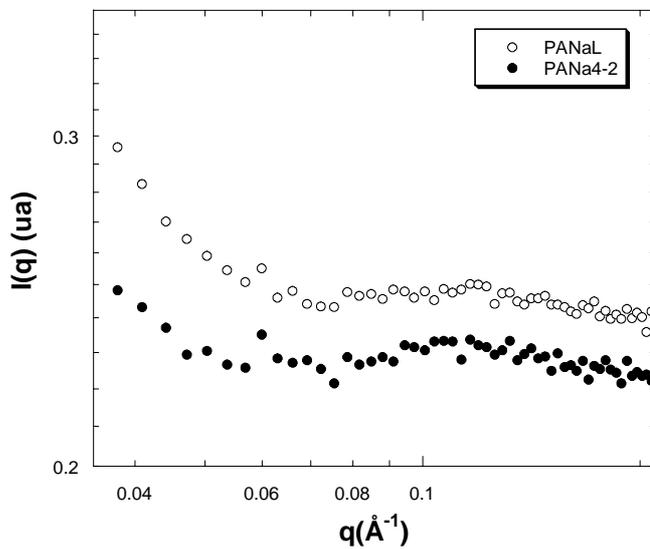


Figure 50 : Comparaison de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  entre le système polyélectrolyte linéaire PANaL et son équivalent étoilé PANa4-2 à la même concentration  $C_p=50\text{mg/ml}$

L'effet de l'ajout d'un simple électrolyte, NaCl, semble avoir pour conséquence la disparition du pic (Figure 51) indiquant alors la nature électrostatique de ce dernier.

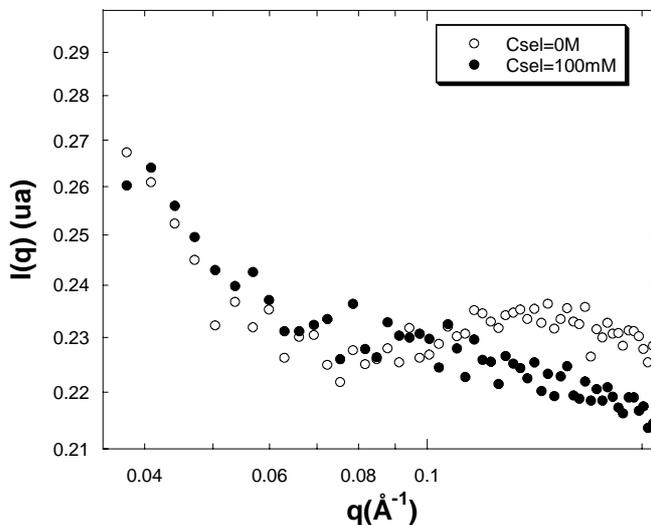


Figure 51 : Influence de l'effet de sel sur l'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour le système polyélectrolyte en étoile PANa4-2 à  $C_p=75\text{mg/ml}$

L'évolution de la position du pic avec l'ajout de sel, qui demeure au centre de nombreuses discussions scientifiques, ne peut pas ici être étudiée de façon précise du fait d'une mauvaise statistique.

Dans ces conditions non optimales, il nous semblait difficile de conclure définitivement sur ces points. Nous avons donc tenté de cisailier le système par l'intermédiaire d'un rhéomètre de type Couette. Le cisaillement a tendance à orienter toutes les molécules dans la même direction. Si les molécules s'orientent, l'ordre est plus important et nous pensions pouvoir ainsi faire ressortir de manière plus distincte le premier pic et peut être faire apparaître des pics secondaires comme cela a été préalablement réalisé sur d'autres systèmes polyélectrolytes (voir partie bibliographique III.1.1.1.d). Cependant, comme nous le voyons sur la Figure 52, aucun changement n'est apparu lors du cisaillement.

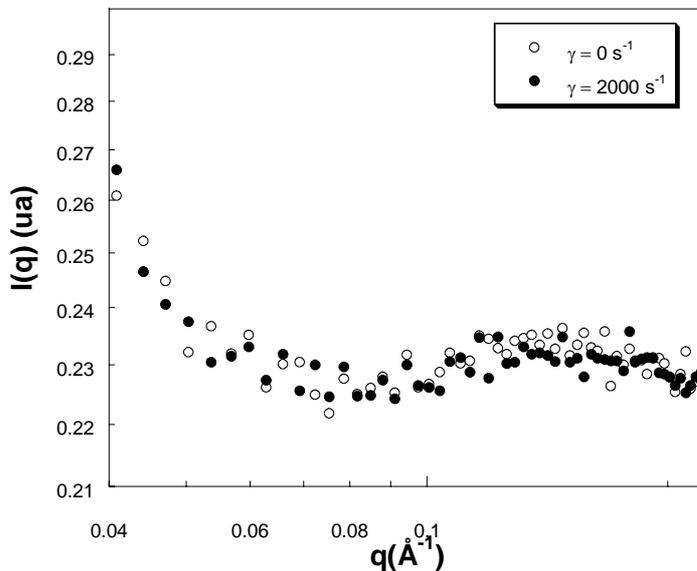


Figure 52 : Influence de l'effet de cisaillement sur l'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour le système polyélectrolyte en étoile PANA4-2 à  $C_p=75\text{mg/ml}$

Ces expériences de diffusion de neutrons aux petits angles nous ont tout de même permis d'obtenir des résultats préliminaires sur trois points essentiels:

- l'existence d'un pic dans les systèmes polyélectrolyte en étoile
- la variation de ce pic avec la concentration en polyélectrolyte
- l'influence de l'ajout d'un simple électrolyte sur ce pic de diffusion.

Cependant, une étude rigoureuse ne pouvait être débutée dans ces conditions. Afin d'améliorer le contraste et d'obtenir une meilleure statistique, il aurait été intéressant de travailler avec un autre type de contre-ion, comme le tétraméthyle ammonium TMA qui multiplie globalement le contraste par 4. Pourtant, nous n'avons pas effectué ce changement car nous nous sommes ensuite tournés vers l'utilisation de la technique de la diffusion de rayons X aux petits angles.

### III.2. ÉTUDE DU PIC DE DIFFUSION PAR DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES

Le pic de diffusion déjà observé par diffusion de neutrons aux petits angles sur des échantillons de poly(acrylate de sodium) a été mis en évidence, comme nous le voyons sur la Figure 53, puis largement étudié par diffusion de rayons X.

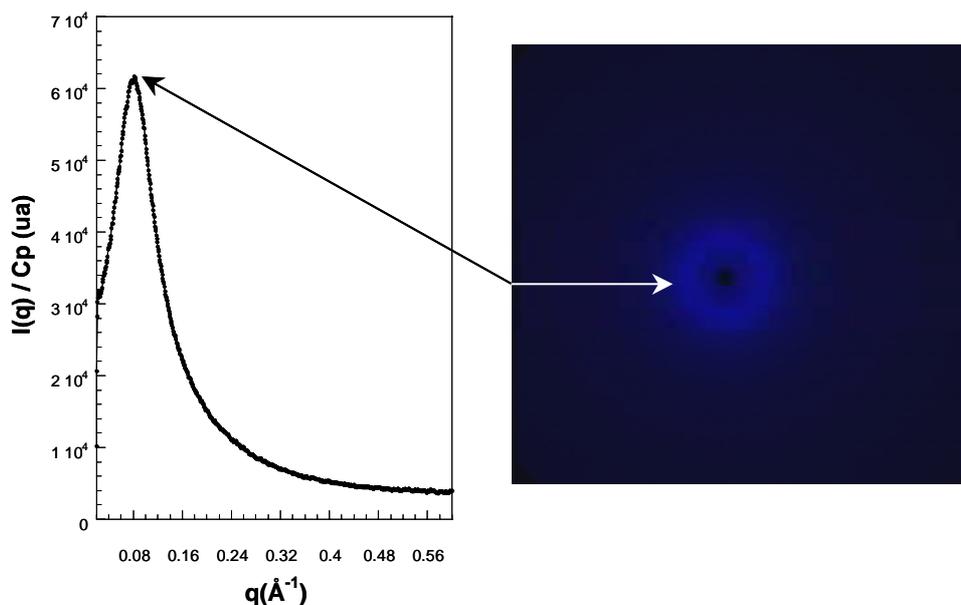


Figure 53 : Image 2 dimensions de l'intensité diffusée par diffusion de rayons X aux petits angles faisant apparaître un anneau de diffusion (correspondant au pic observé sur la courbe  $I(q)=f(q)$ ) obtenu à partir d'une solution de polyélectrolyte en étoile à 4 branches PARb4-3 à  $C_p=40\text{mg/ml}$ .

Cette technique semble en effet plus appropriée puisque, dans ce cas, le contraste, lié à la différence de densité électronique entre le solvant et l'échantillon, est suffisamment important pour réaliser notre étude dans de bonnes conditions. Dans un premier temps, nous avons étudié des systèmes avec du sodium comme contre-ion puis, pour augmenter le contraste et pour étudier l'influence du contre-ion, nous avons ensuite travaillé avec des systèmes à base de rubidium et de césium.

Les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles ont été principalement réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) avec l'aide de Cyrille Rochas. D'autres expériences effectuées au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) nous ont permis d'optimiser ou de compléter les expériences réalisées à l'ESRF. Les conditions expérimentales ainsi que les indications portant sur le matériel utilisé sont détaillées dans l'annexe traitant des techniques expérimentales.

### III.2.1. INFLUENCE DE CP ET DE LA MASSE MOLAIRE SUR LE PIC DE DIFFUSION

L'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour 3 systèmes différents est représentée sur la Figure 54.

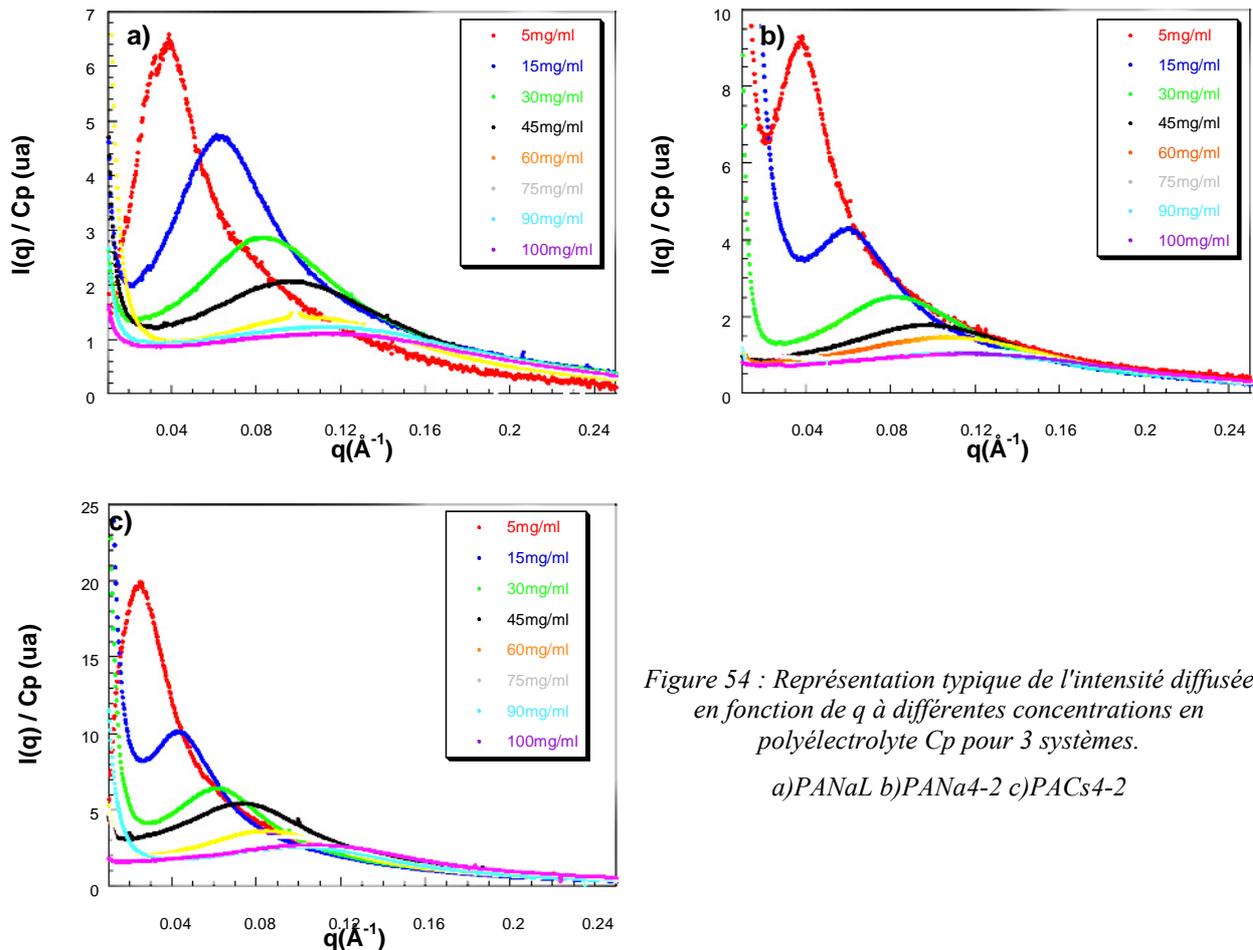


Figure 54 : Représentation typique de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  à différentes concentrations en polyélectrolyte  $C_p$  pour 3 systèmes.

a) PANaL b) PANa4-2 c) PACs4-2

Dans tous les systèmes que nous avons étudiés, un pic est observé et ceci, quelle que soit la concentration du système (rappel :  $C_p > C_p^*$ ). Ce pic, visible à un certain vecteur d'onde noté  $q_{\max}$ , voit sa position évoluer en fonction de  $C_p$ . Il apparaît clairement que lorsque  $C_p$  augmente,  $q_{\max}$  se déplace vers des valeurs plus grandes de  $q$ . La variation de  $q_{\max}$  en fonction de  $C_p$  a donc été mise en évidence. Elle est représentée pour deux systèmes polyélectrolytes en étoile (PANa4-2 et PACs4-2) sur la figure ci-dessous.

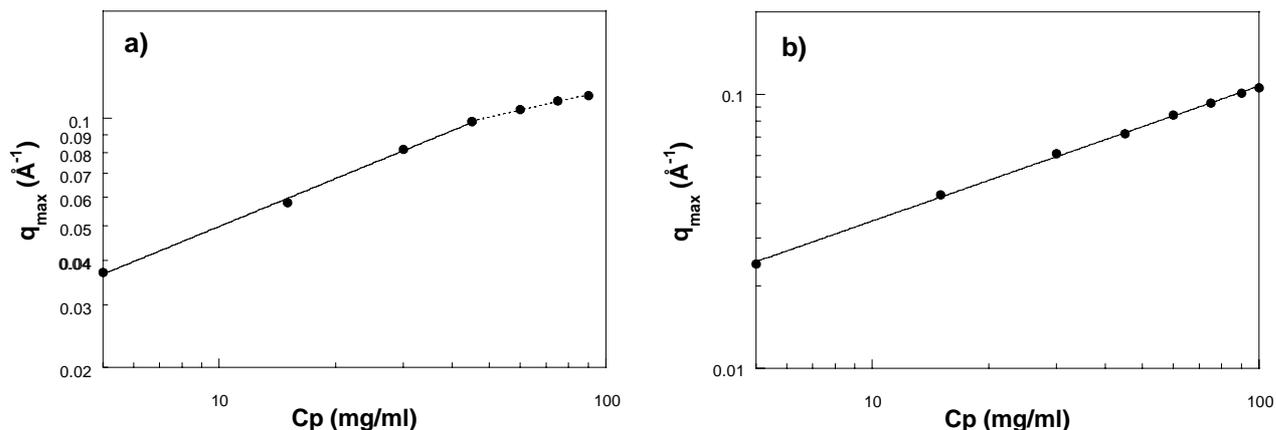


Figure 55 : Position du pic de diffusion  $q_{max}$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$

a) PANA4-2 b) PaCs4-2

La relation générale  $q_{max} \propto C_p^{1/2}$ , observée pour l'ensemble des systèmes et ceci quelle que soit l'architecture, semble confirmer les résultats obtenus par diffusion de neutrons. Cet exposant, caractéristique du régime semi-dilué, a été observé dans la plupart des études menées sur les polyélectrolytes linéaires (voir partie bibliographique III.1.1.1). Les systèmes à base de sodium comme contre-ion présentent cependant une variation vis-à-vis des autres systèmes (contre-ion césium ou rubidium). Il semble qu'à partir d'une certaine concentration en polyélectrolyte ( $C_p \approx 50 \text{ mg/ml}$ ) la pente de  $q_{max}$  en fonction de  $C_p$  évolue et  $q_{max}$  semble varier non plus en  $C_p^{1/2}$  mais plutôt en  $C_p^{1/4}$ . Cette discontinuité, déjà observée dans une autre étude sur du poly(acrylate de sodium) [215], a été reliée à la transition entre le régime semi-dilué et concentré. Cependant, ceci n'explique pas pourquoi des échantillons de masses molaires équivalentes mais avec d'autres contre-ions ne présentent pas le même comportement. Nous reviendrons sur ce point dans les pages suivantes lorsque nous comparerons les différents systèmes (III.2.3).

L'influence de la masse molaire a aussi été étudiée pour des systèmes présentant la même architecture et le même contre-ion (Figure 56). Classiquement, étant donné qu'en régime semi-dilué, les chaînes individuelles ne peuvent pas être distinguées, la variation de la masse molaire n'entraîne aucune modification du pic observé. L'intensité ainsi que la position du pic sont donc indépendantes de ce paramètre.

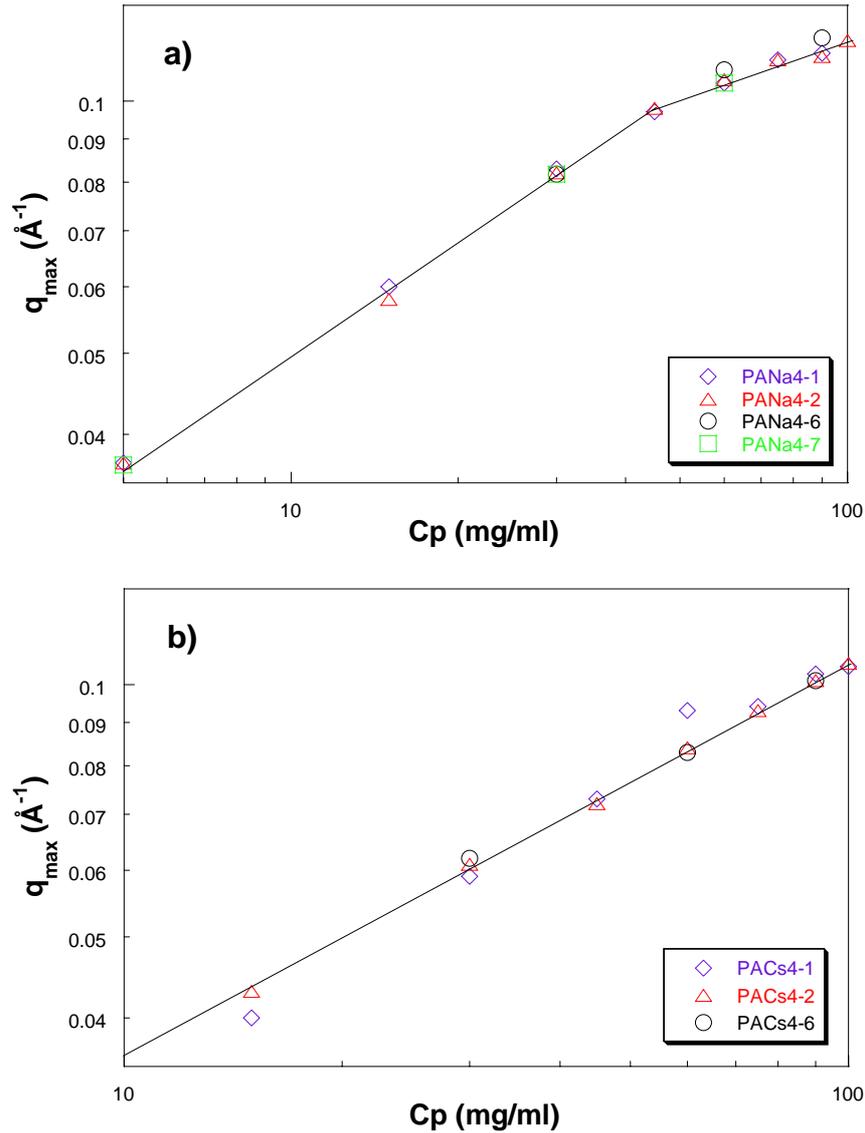


Figure 56 : Effet de la masse molaire  $q_{max}$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$

a) PANa4-1 (DP=617) PANa4-2 (DP=860) PANa4-6 (DP=1609) PANa4-7 (DP=1776)

b) PACs4-1 (DP=617) PACs4-2 (DP=860) PACs4-6 (DP=1609)

Contrairement à l'étude expérimentale menée par Heinrich et al. sur des étoiles de poly(styrène sulfonate) [162], notre étude n'a révélé la présence que d'un seul pic de diffusion. Les précédents auteurs, en étudiant leurs étoiles obtenues par voie convergente et présentant un nombre moyen de branches égal à 12, ont observé en régime semi-dilué 2 pics de diffusion décrits par les auteurs comme un pic de structure et un pic de nature électrostatique. Pour comparer ces résultats avec les nôtres, il était tout d'abord nécessaire de savoir quelle était l'origine du pic que nous observons dans nos systèmes. Pour déterminer la nature de ce dernier ainsi que pour confirmer nos expériences préliminaires de diffusion de neutrons, il était alors nécessaire d'étudier l'influence de l'ajout d'un simple électrolyte.

### III.2.2. INFLUENCE DE L'ADDITION D'UN SIMPLE ÉLECTROLYTE SUR LE PIC DE DIFFUSION

Comme lors des études menées en diffusion de lumière, les contre-ions apportés dans les solutions polyélectrolytes par l'ajout d'un simple électrolyte sont de même nature que ceux déjà présents. Nous avons donc étudié l'effet de sel NaCl, RbCl ou CsCl sur les solutions respectives de poly(acrylate de sodium), poly(acrylate de rubidium) et de poly(acrylate césium). Pour mettre en évidence l'influence du sel sur le pic de diffusion, nous avons travaillé à une concentration en polyélectrolyte constante. L'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  a donc été mesurée pour une solution à concentration en polyélectrolyte  $C_p$  constante et pour différentes concentrations en sel  $C_{sel}$ .

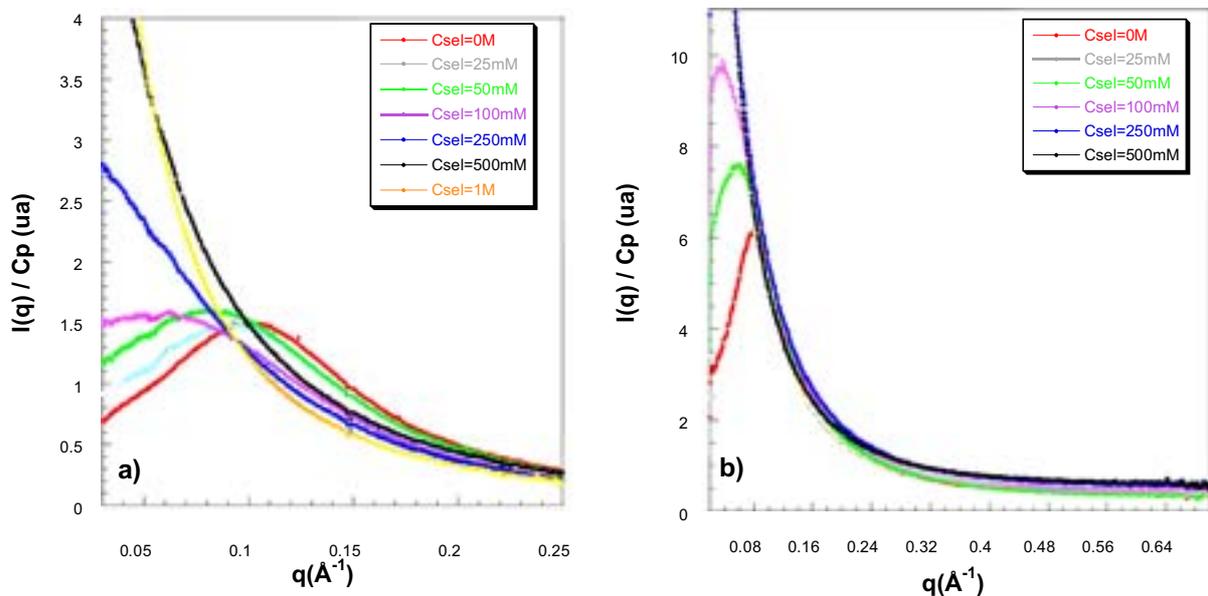


Figure 57 : Évolution typique de l'intensité diffusée (normalisée par  $C_p$ ) en fonction de  $q$  pour différentes concentrations en sel  $C_{sel}$

a) PANA4-2  $C_p=45\text{mg/ml}$     b) PARb4-3  $C_p=40\text{mg/ml}$

Comme nous le voyons sur la Figure 57 le pic disparaît progressivement lorsque la concentration en sel augmente. Puisque l'ajout de sel a pour unique conséquence l'écrantage des interactions électrostatiques du système, nous pouvons conclure que l'origine du pic est de nature électrostatique comme dans le cas de polyélectrolytes linéaires. La position du pic reflète alors une distance privilégiée entre les "fragments" de chaînes (régime semi-dilué) due aux répulsions électrostatiques. Cette position  $q_{\max}$  peut alors être reliée non pas à la taille de l'enchevêtrement mais plutôt à la distance entre deux volumes électrostatiques.

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, la question du déplacement ou non de la position du pic avec l'addition de sel reste toujours d'actualité. Sur la Figure 57,  $q_{\max}$  apparaît constant en fonction de la concentration en sel si l'on ne considère pas la courbe correspondant à la concentration en sel de 50mM. Si cette dernière est prise en considération, il semble, comme dans le cas de PARb4-3, que le pic tend à se déplacer vers des valeurs de  $q$  plus faibles lorsque  $C_{\text{sel}}$  augmente. Lorsque  $C_{\text{sel}}$  augmente, les répulsions électrostatiques sont moins prononcées et la distance entre les volumes électrostatiques correspondants est donc de plus en plus grande. L'augmentation de cette distance se traduit alors par une diminution de  $q_{\max}$ .

Lors de nos expériences sur l'ensemble de nos systèmes, nous pensons avoir obtenu un élément de réponse sur les différences de comportement qui ont été observées et décrites dans la littérature (III.1.1.1.b) quant à la position de  $q_{\max}$  en fonction de  $C_{\text{sel}}$ .

Intéressons nous à un système polyélectrolyte à 4 et 6 branches, PANa4-7 et PANa6-1 respectivement, présentant un pic de diffusion en solution sans sel ajouté (Figure 58).

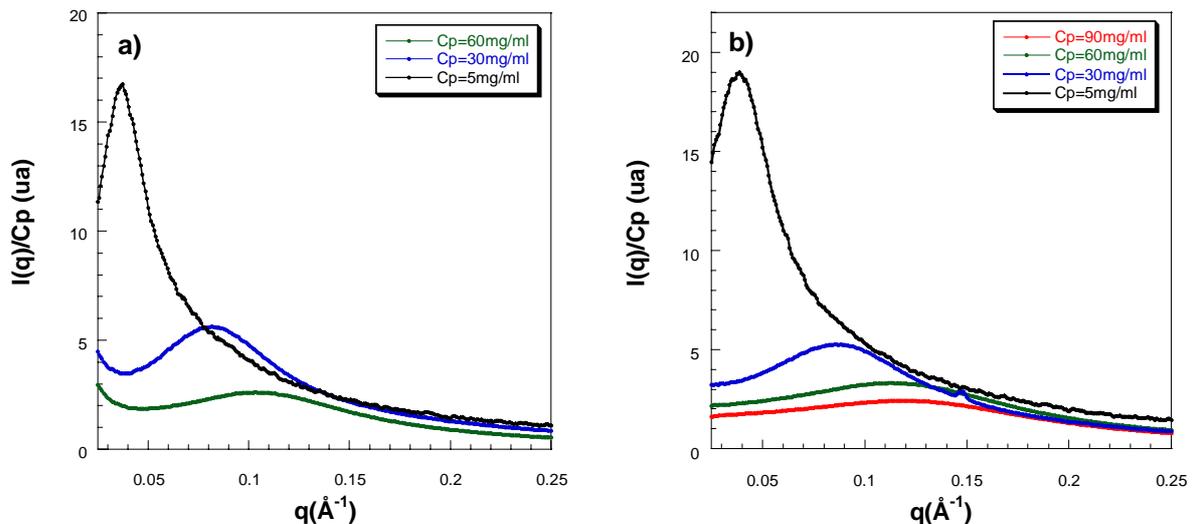


Figure 58 : Évolution de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour des solutions sans sel ajouté à différentes concentrations en polyélectrolytes  $C_p$

a) PANa4-7 b) PANa6-1

Sur ces échantillons, l'effet de sel a été étudié non pas à une seule concentration en polyélectrolyte mais à deux (Figure 59). En observant attentivement le graphique de PANa4-7, il semble que pour la concentration en polyélectrolyte la plus forte  $C_p=60\text{mg/ml}$  (Figure 59b), la position de  $q_{\max}$  est moins sensible à l'ajout de sel qu'à  $C_p=30\text{mg/ml}$  (Figure 59a). Le même commentaire semble s'adapter à l'étude de PANa6-1.

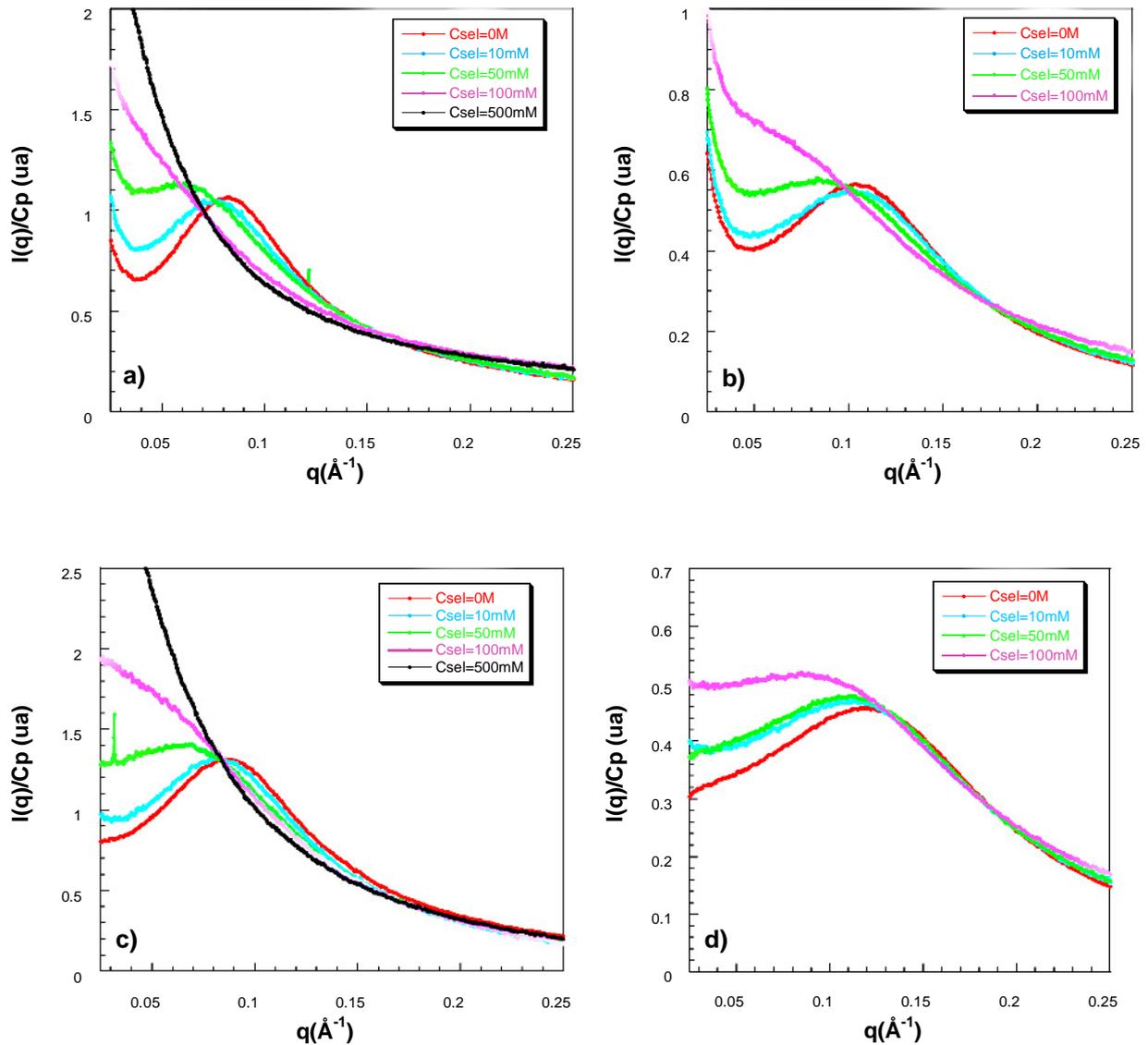


Figure 59 : Évolution de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  pour les systèmes PANa4-7 et PANa6-1 pour différentes concentrations en  $C_{sel}$

a) PANa4-7  $C_p=30\text{mg/ml}$  b) PANa4-7  $C_p=60\text{mg/ml}$

c) PANa6-1  $C_p=30\text{mg/ml}$  d) PANa6-1  $C_p=90\text{mg/ml}$

Il est possible d'imaginer que lorsque  $C_p$  est important, les volumes électrostatiques sont si proches que l'addition de sel n'entraîne alors pas une variation significative de la distance les séparant. Lorsque les interactions électrostatiques sont complètement écrantées, la variation est alors brutale (plus de pic visible). Cette dernière explication pourrait aussi permettre de comprendre la signification du point isobestique, décrit dans la partie bibliographique, qui pourrait être placé à  $q=0,09 \text{\AA}^{-1}$  pour PANa4-7.

L'influence du sel sur le pic de diffusion a mis en évidence l'origine électrostatique de ce dernier. En comparant nos travaux avec l'étude menée par Heinrich [162] sur des étoiles PSSNa avec un nombre moyen de branche égal à 12, un pic de structure n'apparaît pas dans nos systèmes. La différence entre les systèmes réside essentiellement dans le nombre de branches, plus faible dans notre étude. Nous pouvons alors penser que, dans l'étude menée par Heinrich et al., le pic de structure n'est pas relié au caractère étoilé propre mais plutôt à la densité du système qui se comporterait alors comme une "pseudo-sphère", ce qui pourrait expliquer le pic observé. Le pic de structure ne serait pas relié directement à la structure étoilée mais plutôt à la structure "pseudo-sphérique" engendrée par le nombre de branche assez important de l'étoile. C'est pourquoi nos systèmes ne présentant que 4 ou 6 branches ne présentent pas ce pic puisqu'ils ne sont pas assez denses pour se comporter en objets de type sphérique. Intéressons nous désormais aux différences de comportement pour des systèmes présentant des architectures ou des contre-ions différents.

### III.2.3. COMPARAISON DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES

#### III.2.3.1. Influence de l'architecture sur le pic de diffusion

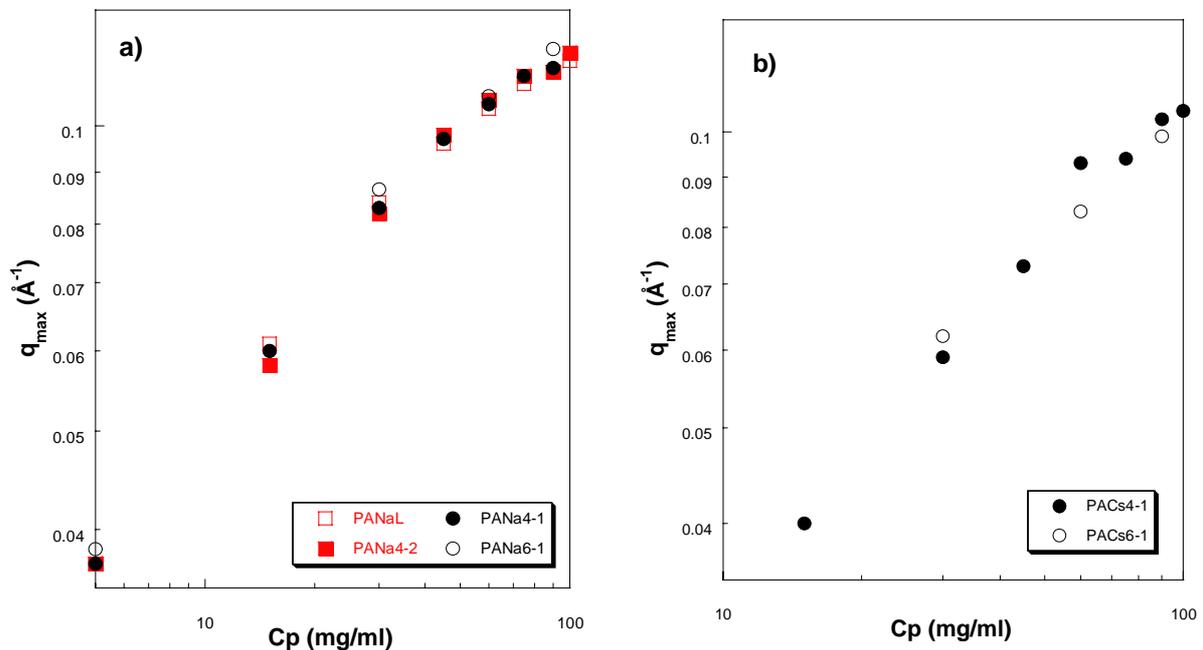


Figure 60 : Position de  $q_{max}$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$  pour des systèmes de DP équivalents mais présentant des architectures différentes

a) Système linéaire et étoile à 4 branches : PANaL (DP=840) / PANa4-2 (DP=860) ; étoile à 4 et 6 branches : PANa4-1 (DP=617) / PANA6-1 (DP=625)

b) Étoile à 4 et 6 branches : PACs4-1 (DP=617) / PACs6-1 (DP=625)

Comme nous le voyons sur la Figure 60, le comportement en régime semi-dilué ne dépend pas de l'architecture du système que l'on compare un polyélectrolyte linéaire à un polyélectrolyte en étoile, ou alors deux étoiles polyélectrolytes de fonctionnalité différente. La présence du point de ramification ponctuel (différent du point de ramification que l'on peut trouver dans des systèmes pouvant présenter un cœur avec une taille relativement importante) dans les étoiles de faible fonctionnalité (4 ou 6 branches) ne semble pas avoir de répercussion sur l'organisation des chaînes en solution semi-diluée.

### III.2.3.2. Influence du contre-ion

Deux étoiles à quatre branches présentant des contre-ions différents : Na et Cs sont comparées Figure 61 pour une même concentration massique en polyélectrolyte  $C_p$  ( $C_p$  en mg/ml).

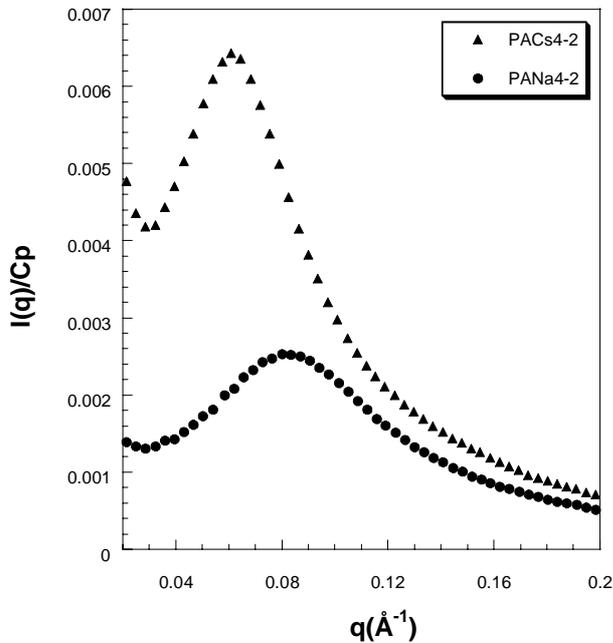


Figure 61 : Intensité diffusée en fonction de  $q$  pour des solutions sans sel ajouté à  $C_p=30\text{mg/ml}$  pour des systèmes équivalents présentant des contre-ions différents PACs4-2 et PANa4-2

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que l'intensité du pic est plus importante dans le cas du césium du fait d'une densité électronique plus grande que le sodium. La position du pic est aussi différente. Le pic visible pour le système PANa4-2 apparaît à des valeurs plus grandes de  $q$  que dans le cas du système PACs4-2. Au commencement de notre étude traitant de l'influence du contre-ion sur le pic de diffusion, les premières mesures (septembre 2001, ESRF) ont été réalisées uniquement sur des systèmes avec du sodium et du césium comme contre-ion. A cette époque, nous ne connaissions pas le taux de sulfonation de nos étoiles, c'est-à-dire leur taux de charge. Nous avons alors expliqué les différences

observées par un taux de charge d'autant plus faible que le contre-ion était gros. Si le taux de charge est plus faible, les répulsions électrostatiques sont en effet moins prononcées et la distance entre les volumes électrostatiques augmente ( $q_{\max} \downarrow$ ). En étudiant les systèmes avec du rubidium comme contre-ion, nous avons observé que  $q_{\max} \text{Cs} < q_{\max} \text{Rb} < q_{\max} \text{Na}$  comme le montre la Figure 62 représentant la position du pic ( $q_{\max}$ ) en fonction de  $C_p$  (massique).

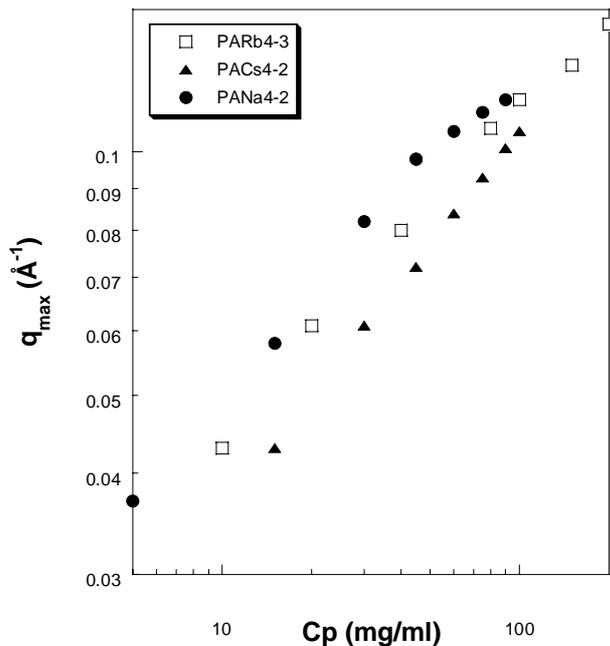


Figure 62 : Position de  $q_{\max}$  en fonction de la concentration massique en polyélectrolyte  $C_p$  pour des étoiles à 4 branches de DP équivalents et présentant différents contre-ions :  $PANA4-2$  (DP=860),  $PACs4-2$  (DP=860) et  $PARb4-3$  (DP=937)

Cependant, en connaissant le taux de sulfonation de tous nos systèmes, nous pouvons considérer que les taux de charge effectifs sont identiques même si le degré de sulfonation varie de 40 à 95% pour l'ensemble de nos systèmes. Du fait de la condensation des contre-ions sur la chaîne polyion, considérée du même ordre de grandeur pour tous nos systèmes (linéaires et étoilés), une charge effective (contre-ion dissocié du polyion) ne peut apparaître que tous les 7Å minimum (longueur de Bjerrum dans l'eau à 25°C). Notre monomère, quant à lui, ne mesure que 2,5Å. Un contre-ion ne peut alors se dissocier que tous les 3 monomères en moyenne tandis que les autres contre-ions sont condensés sur la chaîne et n'entrent donc pas en considération du point de vue de la charge effective du système. Comme tous les degrés de sulfonation obtenus font état de plus de : un monomère sur trois associé à un contre-ion, nous pouvons donc conclure que la charge effective de tous nos systèmes est identique (même nombre de contre-ion dissocié). Les différences visibles entre les systèmes ne peuvent alors s'expliquer par une variation du taux de charge. De plus, la comparaison de deux concentrations massiques (mg/ml) n'est pas rigoureuse. Du fait de la grande différence de

masse molaire du contre-ion, la concentration en chaînes de polyion n'est pas identique pour une même concentration massique où, justement la masse du contre-ion intervient. Il faut donc nécessairement revenir à des grandeurs réellement comparables. Deux possibilités sont envisageables : une comparaison en fonction de la concentration en monomère (mol/l) ou bien une comparaison en fonction de la concentration massique divisée par la masse par unité de longueur  $M_L$  ( $M_L = \frac{M_{\text{monomère}}}{b}$ ). Dans le premier cas, la contribution du contre-ion est soustraite directement (i) alors que dans le second, la masse par unité de longueur prend en compte la contribution du contre-ion et permet lors de la division de  $C_p$  par  $M_L$  de revenir à des grandeurs comparables (ii).

- (i)  $C_p$  (mol/l) de monomère =  $\frac{C_p(\text{mg/ml})(1 - \% \text{ en poids du contre-ion})}{M_{\text{monomère}}}$
- (ii)  $\frac{C_p}{M_L}$  (mol/Å<sup>2</sup>) =  $\frac{C_p(\text{g/Å}^3) b(\text{Å})}{M'_{\text{monomère}}}$  avec  $M'_{\text{monomère}} = M_{\text{monomère}} + (\text{taux de sulfonation} * M_{\text{contre-ion}})$ .

Remarquons dès à présent que, lorsque nous comparerons des systèmes présentant des contre-ions différents, nous serons amenés à exprimer  $C_p$  selon l'une ou l'autre de ces expressions. Les deux types de représentation (en fonction de  $C_p$  en mol/l de monomère ou en fonction de  $C_p/M_L$ ) apparaissent Figure 63 où nous pouvons observer le même comportement pour tous les systèmes puisque pour une concentration,  $q_{\text{max}}$  est identique quelles que soient l'architecture et la nature du contre-ion.

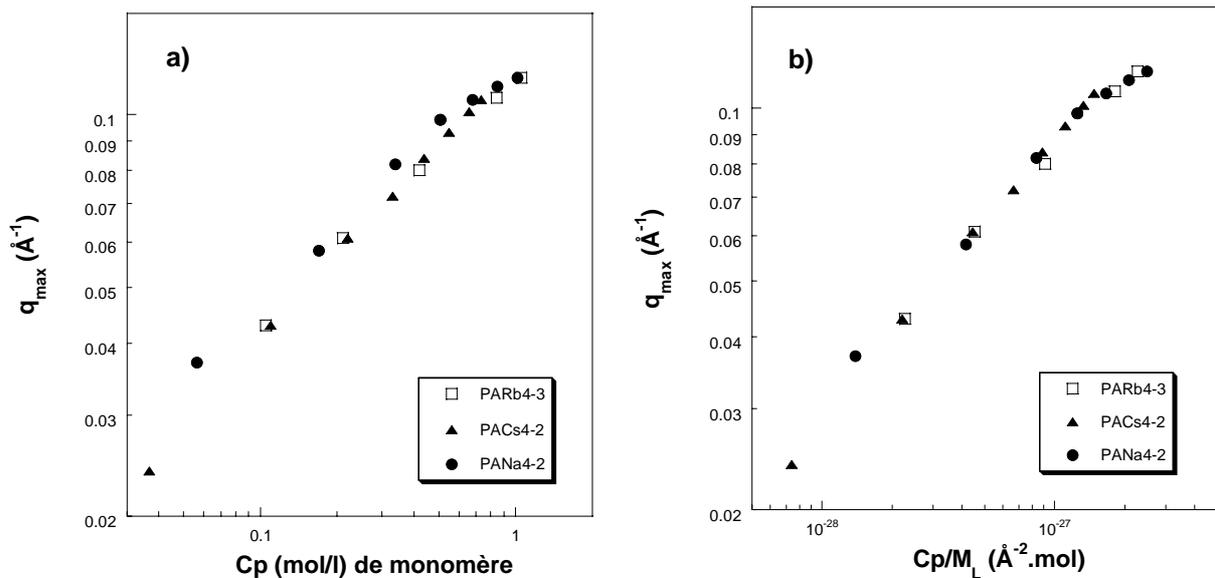


Figure 63 : Représentation de la position de  $q_{\text{max}}$

a) en fonction de la concentration  $C_p$  exprimée en mol/l de monomère b) en fonction de  $C_p/M_L$

Ainsi, nous pouvons conclure que seules les interactions électrostatiques gouvernent l'arrangement des chaînes en régime semi-dilué. Il est possible d'imaginer que l'effet du contre-ion pourrait être observable lorsque  $q_{\max}$  correspondrait à une distance de l'ordre de la taille du contre-ion lui-même (2,2Å pour Na, 3Å pour Rb et 3,3Å pour Cs). Simplement, en se basant sur la dépendance de  $q_{\max}$  en fonction de  $C_p$ , nous constatons qu'il est impossible d'atteindre en solution les concentrations que cette condition engendrait. Le changement de la loi d'échelle de  $q_{\max}$  en fonction de  $C_p$  observée précédemment dans le cas du système linéaire PANaL ( $q_{\max} \propto C_p^{1/2}$  puis  $q_{\max} \propto C_p^{1/4}$ ) est aussi observée pour les systèmes PANa4-2 et PARb4-3. Dans tous les cas étudiés, il apparaît à la même concentration en monomère ( $C_p$  (mol/l) de monomère = 0,7 mol/l). Dans le cas du système avec du césium comme contre-ion, nous pouvons imaginer que les concentrations étudiées ne permettent pas de voir cette déviation puisque les concentrations en monomère étudiées sont inférieures à 0,7 mol/l. Cette rupture pourrait donc être associée à la transition entre le régime semi-dilué et concentré définie par Odijk [24], comme l'ont suggéré Nishida et ses collaborateurs [215].

Ainsi, comme nous venons de le voir, le pic de l'intensité diffusée visible en fonction de  $q$  trouve son origine dans l'électrostatique du système. Cependant, deux types d'espèces sont majoritairement présentes dans nos solutions : les polyions et les contre-ions. L'intensité diffusée par le système est la somme de trois contributions dues aux interactions polyion/polyion  $I_{pp}$ , contre-ion/contre-ion  $I_{cc}$  et aux interactions entre polyion et contre-ion  $I_{pc}$  ( $I = I_{pp} + I_{cc} + 2I_{pc}$ ). La question : "quelle espèce contribue majoritairement à l'intensité diffusée et donc à la présence du pic?" se pose alors.

Pour répondre à cette question, nous avons réalisé des expériences de diffusion anormale de rayons X aux petits angles.

### **III.3. ÉTUDE DES SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES PAR DIFFUSION ANOMALE DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES.**

La diffusion de rayons X aux petits angles pour différentes énergies du rayonnement incident, qui sont proches de l'énergie d'absorption d'un élément, est une technique appelée : diffusion anormale. La diffusion anormale peut, contrairement à des expériences classiques de diffusion de rayons X, permettre l'obtention d'un contraste entre la diffusion due à cet élément (dont l'énergie d'absorption est proche de celle à laquelle la mesure est réalisée) et la diffusion due aux autres espèces présentes en solution.

Dans l'étude que nous avons menée, nous avons travaillé avec des échantillons de polyacrylate présentant le rubidium comme contre-ion puisque l'énergie d'absorption de cet élément ( $E = 15,2018 \text{ keV}$ ) peut être atteinte par le rayonnement synchrotron (ESRF). En réalisant des mesures de l'intensité diffusée par nos échantillons à des énergies proches du seuil d'absorption, la contribution des contre-ions Rb peut être analysée individuellement et comparée à l'intensité totale diffusée par la macromolécule dans sa globalité (polyion + contre-ion).

La contribution des contre-ions peut donc être quantifiée par cette technique, qui nous a aussi permis, dans un premier temps, de vérifier le taux exact de Rb présent dans nos systèmes : PARbL et PARb4-3.

### **III.3.1. VÉRIFICATION DU TAUX DE RB DES ÉCHANTILLONS PARbL ET PARb4-3**

L'étude de la transmission de solutions de RbCl à différentes concentrations  $C_{sel}$  ainsi que des solutions de polyélectrolytes (PARbL et PARb4-3) a été réalisée pour différentes énergies de part et d'autre de l'énergie d'absorption du Rb pour confirmer le taux de sulfonation, déterminé sur ces mêmes échantillons par analyse élémentaire (Centre CNRS, Vernaison).

Il apparaît clairement sur la Figure 64 une chute brutale de la transmission à 15,2 keV correspondant au seuil d'absorption du rubidium. Plus la concentration en Rb (c'est-à-dire en sel) est importante, plus la chute est prononcée. La transmission est donc reliée directement à la quantité de Rb présente dans les solutions étudiées. En comparant les transmissions obtenues avec du sel et avec nos polymères, il est donc possible de déterminer le taux de Rb présent dans nos systèmes.

A partir des spectres de transmission des solutions de RbCl une courbe d'étalonnage peut alors être tracée en reportant pour chaque concentration en Rb, le logarithme du rapport de la transmission avant ( $T_a$ ) et après l'énergie seuil ( $T_b$ ) (Figure 65). Cette courbe d'étalonnage peut alors permettre de remonter à la concentration en Rb de nos systèmes pour lesquels nous connaissons la variation de transmission.

Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile

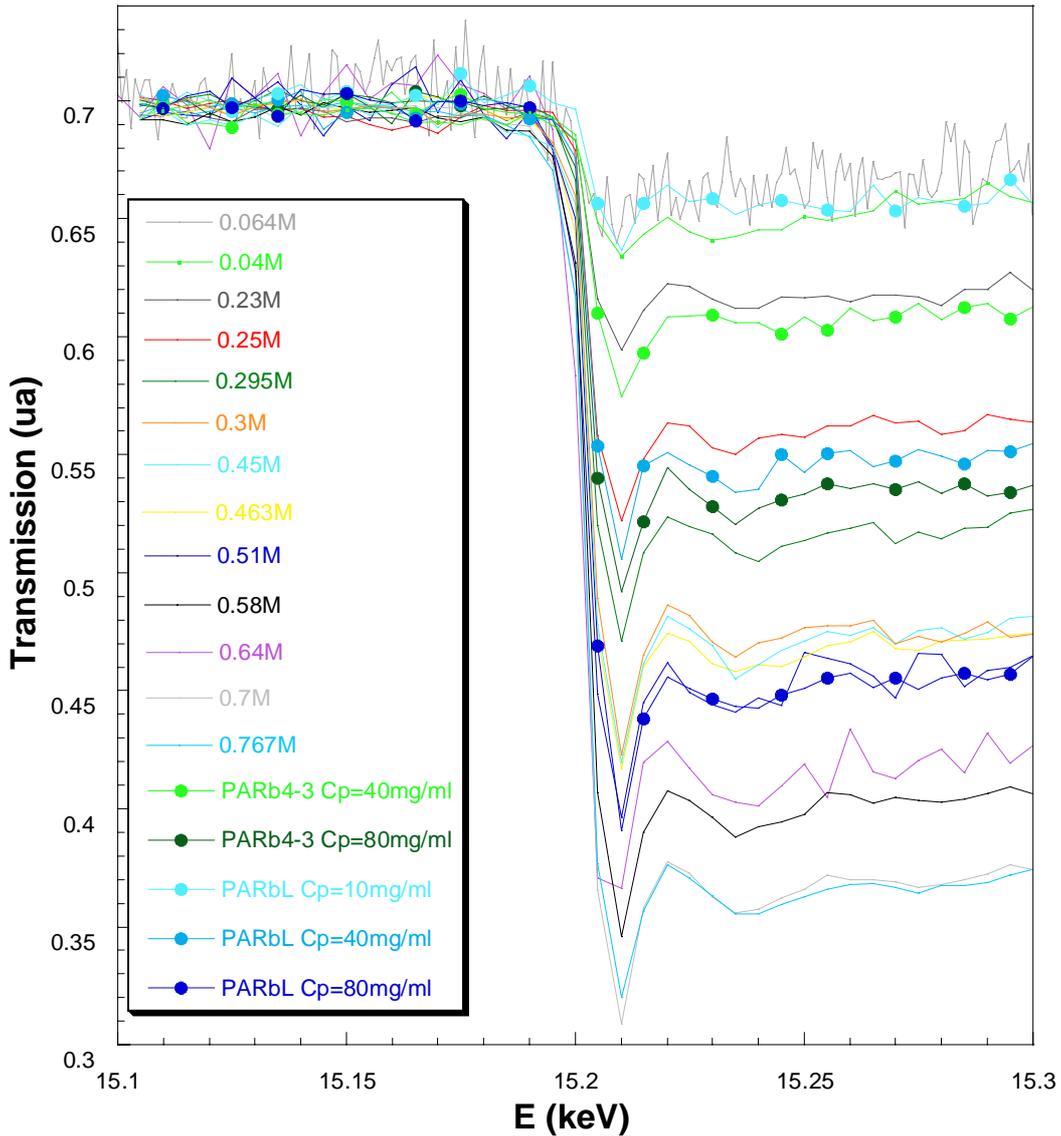


Figure 64 : Spectres des transmissions des solutions de sel RbCl à différentes concentrations. Les spectres de solutions de polyélectrolyte linéaire PARbL et en étoile PARb4-3 sont aussi représentés. Remarquons que pour améliorer la compréhension et la netteté de ce graphique, les spectres ont été alignés sur une même valeur de la transmission avant le seuil (15,2keV).

Une dispersion assez importante des points correspondant aux solutions de RbCl apparaît sur la courbe d'étalonnage. Ce phénomène peut notamment s'expliquer par le fait que les solutions de RbCl n'ont pas toutes été préparées par la même personne. En effet, lors de cette expérience réalisée à l'ESRF en novembre 2002, nous avons partagé la ligne sur laquelle nous avons travaillé, avec un groupe (I.Morfin, E.Geissler, C.Rochas) qui étudiait aussi des systèmes à base de Rb et qui avait donc aussi préparé des solutions de RbCl.

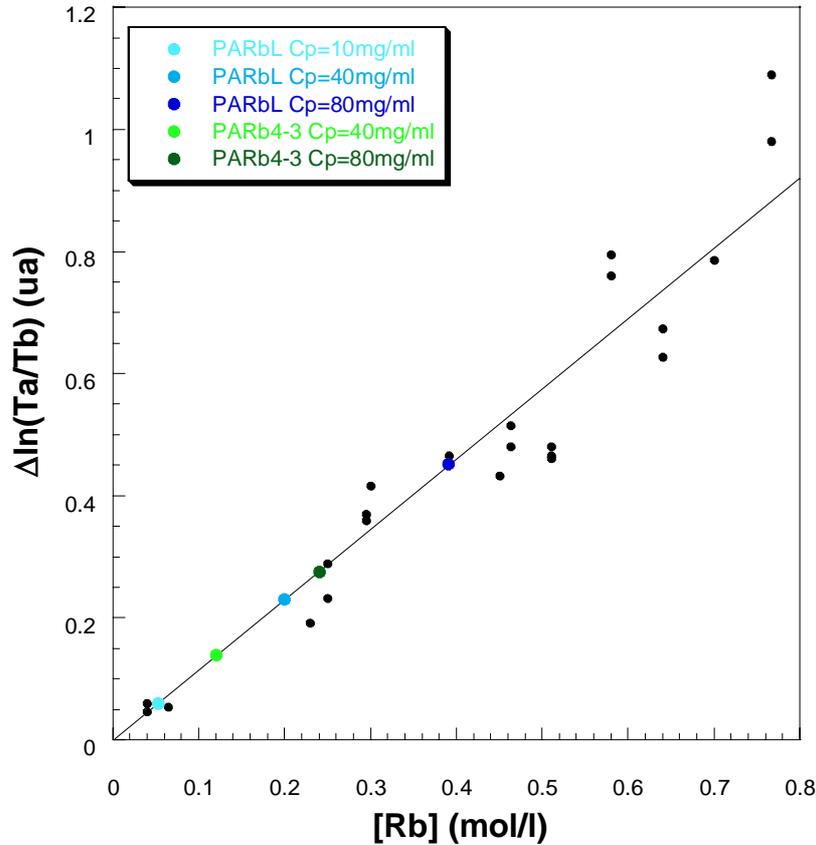


Figure 65 : Courbe d'étalonnage réalisée à partir des spectres de transmission des solutions de sel RbCl.

Afin de réduire l'erreur relative, nous avons regroupé nos données concernant la mesure des transmissions des sels (l'erreur diminue lorsque le nombre d'expérience augmente). Du fait d'un nombre important de points et malgré la dispersion de ceux-ci, la droite d'étalonnage obtenue (moyenne de toutes les données) peut nous permettre de déterminer le taux de Rb présent dans les systèmes PARbL et PARb4-3 de façon relativement précise en reportant simplement la variation de transmission pour nos systèmes polyélectrolytes.

Les taux de Rb déterminés par diffusion anormale, et regroupés dans le Tableau 10, sont en parfait accord avec ceux obtenus par analyse élémentaire. Nous souhaitons rappeler ici que même si le taux de sulfonation est différent pour PARbL et PARb4-3, le taux de charge effectif est semblable du fait de la condensation de Manning.

Les taux de Rb déterminés par diffusion anormale permettent de confirmer les données fournies par le centre de Vernaison par analyse élémentaire.

Système	Cp (mg/ml)	[Rb]exp (mol/l) (a)	[Rb] si 100% chargé (mol/l) (b)	% Rb (c)	% Rb par AE (d)
PARbL	10	0,053	0,064	83	80
	40	0,2	0,25	80	
	80	0,39	0,51	76	
PARb4-3	40	0,12	0,25	48	46
	80	0,24	0,51	47	

Tableau 10 : Valeurs de la concentration en Rb et taux de charge dans les systèmes PARbL et PARb4-3

(a) Valeurs expérimentales obtenues d'après les spectres de transmission et la courbe d'étalonnage

(b) Valeurs théoriques calculées si le taux de sulfonation était de 100%

(c) Taux de sulfonation obtenus en comparant les valeurs (a) et (b)

(d) Taux de sulfonation obtenus par analyse élémentaire.

### **III.3.2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DES CONTRE-IONS CONCERNANT L'INTENSITÉ DIFFUSÉE**

Dans ce chapitre consacré à la détermination de la contribution des contre-ions par diffusion anormale des rayons X, nous allons avoir recours à quelques expressions analytiques théoriques. Pour plus d'informations et de détails concernant ces expressions mêmes ou leurs origines, nous vous renvoyons à des articles traitant plus particulièrement de ce phénomène [165, 216].

Près du seuil d'absorption, le facteur de diffusion  $\Delta f_{\text{ion}}$  (traduisant le contraste) associé aux contre-ions immergés dans une solution, est une fonction complexe de l'énergie E :

$$\Delta f_{\text{ion}} = \Delta f_0 + f'(E) + if''(E)$$
 avec  $\Delta f_0$  un terme constant relié au nombre atomique de l'élément, au volume d'un ion et à la densité électronique.

$f'(E)$  et  $f''(E)$  dépendent de l'énergie et sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire dues à la dispersion anormale.

Chacun de ces deux derniers termes montre une variation importante au seuil d'absorption de l'élément. Dans le domaine d'énergie où nous avons effectué nos mesures ( $14,9 \text{ keV} < E < 15,197 \text{ keV}$ )  $f'(E)$  et  $f''(E)$  sont tracés sur la Figure 66 grâce aux données pour le Rb, présentes dans la littérature [217, 218].

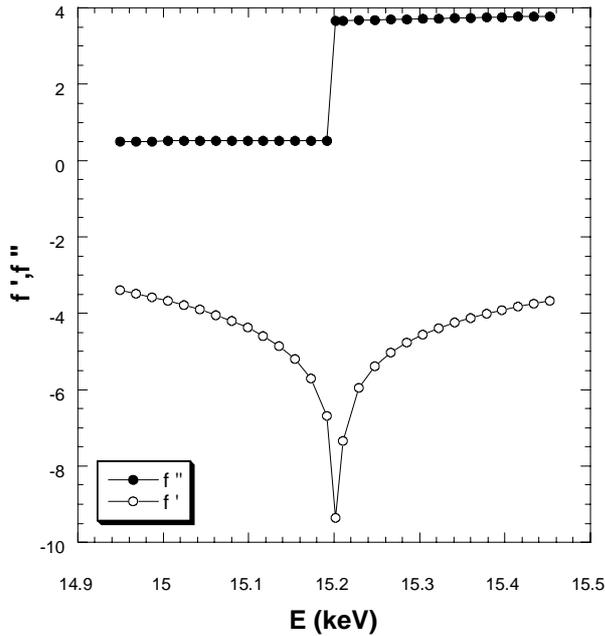


Figure 66 : Partie réelle  $f'(E)$  et partie imaginaire  $f''(E)$  du facteur de diffusion des contre-ions en fonction de l'énergie du rayonnement incident  $E$

$f''(E)$  est quasiment constant au dessous de l'énergie d'absorption  $E = 15,2018$  keV contrairement à  $f'(E)$  qui montre une brutale diminution à son voisinage immédiat. En conséquence, en travaillant juste au dessous de  $E = 15,2018$  keV, l'effet anomal sera principalement influencé et déterminé par  $f'(E)$ . Nous n'avons effectué aucune mesure au dessus du seuil car, dans ces conditions, un phénomène important de fluorescence peut masquer l'intensité diffusée.

L'intensité mesurée près du seuil d'absorption  $I(q)$  est reliée à  $f'(E)$  et  $f''(E)$  et se décompose en trois termes :

$$I(q) = F_0^2(q) + 2 f'(E) F_0(q)v(q) + [f'(E)^2 + f''(E)^2] v^2(q).$$

Le premier terme  $F_0^2(q)$  correspond à l'intensité diffusée loin du seuil par l'ensemble de la macromolécule sans tenir compte de l'effet anomal et est obtenu par des mesures conventionnelles de diffusion de rayons X aux petits angles. Le second terme  $2 f'(E) F_0(q)v(q)$  représente le terme croisé de la contribution conventionnelle et de la contribution anormale à l'intensité diffusée. Ce terme varie linéairement avec  $f'(E)$  et représente dans la quasi-totalité des cas, le terme dominant des parties dues à l'effet anomal (c'est-à-dire faisant intervenir  $f'(E)$ ,  $f''(E)$  et  $v(q)$ ). Il est cependant important de garder à l'esprit qu'il prend en considération la totalité de l'objet diffusant (polyion+contre-ion). Le troisième terme enfin,  $[f'(E)^2 + f''(E)^2] v^2(q)$  est le seul qui ne prend en considération que les parties diffusantes résonantes, c'est-à-dire les contre-ions. Pour des systèmes présentant un terme  $F_0^2(q)$  relativement important, le dernier terme est négligeable. La contribution des

contre-ions  $v(q)$  (directement reliée à la distribution spatiale des contre-ions) peut alors être déterminée facilement en connaissant  $F_0(q)$  et  $f'(E)$ .

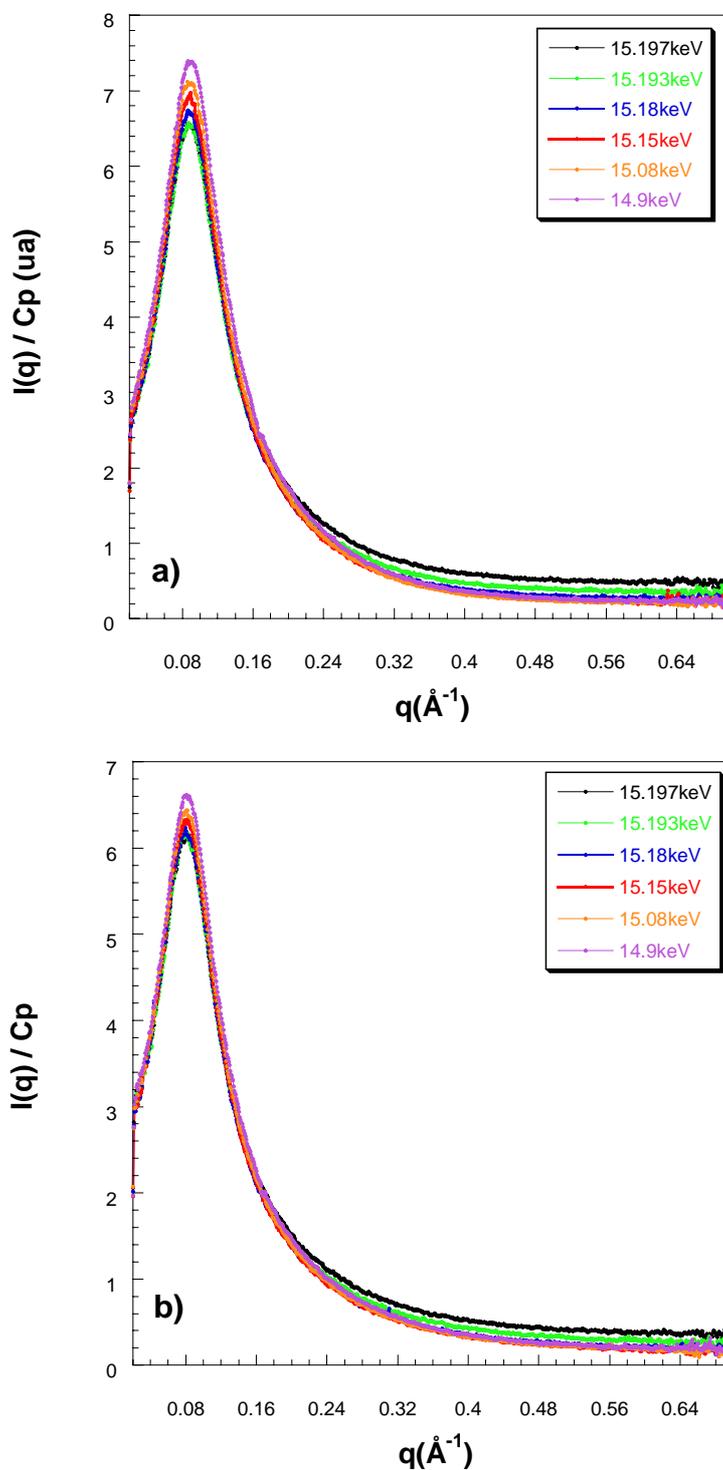


Figure 67 : Intensités diffusées en fonction du vecteur d'onde obtenues pour différentes énergies du rayonnement incident à  $Cp=40\text{mg/ml}$

a) PARbL b) PARb4-3

La Figure 67 montre les profils d'intensité obtenus pour les systèmes PARbL et PARb4-3 présentant une concentration  $C_p=40\text{mg/ml}$ , à différentes énergies du rayon incident relativement proche du seuil d'absorption.

Sur ces profils d'intensité diffusée, deux régions peuvent alors être distinguées. La première ( $q < 0,22\text{\AA}^{-1}$ ) est caractérisée par une diminution de l'intensité diffusée lorsque l'énergie se rapproche du seuil d'absorption. En s'appuyant sur l'équation de  $I(q)$  ci-dessus, et sur les valeurs de  $f'(E)$  de plus en plus négatives aux alentours du seuil, il apparaît clairement que l'intensité peut diminuer progressivement en s'approchant de  $E = 15,2018\text{ keV}$  si le troisième terme est négligeable devant  $F_0^2(q)$ . La seconde région, pour des valeurs de  $q$  plus grandes ( $q > 0,22\text{\AA}^{-1}$ ), est, au contraire, caractérisée par une intensité qui augmente lorsque l'énergie se rapproche du seuil d'absorption. Dans cette région, on peut imaginer que  $F_0^2(q)$  n'est plus assez importante pour rendre le terme  $[f'(E)^2 + f''(E)^2]v^2(q)$  négligeable dans l'expression de  $I(q)$ . L'ajout de ce troisième terme compense alors l'effet du second terme (tendant à faire diminuer  $I(q)$ ), ce qui provoque une augmentation progressive de l'intensité totale diffusée près du seuil.

Ainsi, sur l'ensemble du domaine du vecteur d'onde  $q$  sur lequel nous avons travaillé, le terme relié uniquement aux objets résonants  $[f'(E)^2 + f''(E)^2]v^2(q)$  ne peut être négligé.

Dans ces cas, la détermination de la contribution des contre-ions  $v(q)$  est réalisée en traçant l'intensité diffusée à un vecteur d'onde  $q$  en fonction de  $f'(E)$ . En effet, l'équation de  $I(q)$  peut se réécrire sous la forme :

$$I(q) = F_0^2(q) + f''(E)^2 v^2(q) + 2 f'(E) F_0(q)v(q) + v^2(q) f'(E)^2$$

c'est-à-dire sous la forme

$$I(q) = A + B f'(E) + C f'(E)^2$$

où  $I(q)$  est une fonction polynomiale de second degré en fonction de  $f'(E)$  avec  $A = F_0^2(q) + f''(E)^2 v^2(q)$ ,  $B = 2 F_0(q)v(q)$  et  $C = v^2(q)$ .

Ainsi en paramétrant la courbe  $I(q)$  obtenue pour un  $q$  donné, en fonction de  $f'(E)$  par une fonction polynomiale de second ordre, la contribution des contre-ions  $v^2(q)$  à l'intensité totale est directement déterminée ( $= C$ ) ainsi que l'intensité diffusée loin du seuil  $F_0^2(q) = \left(\frac{B}{2\sqrt{C}}\right)^2$ .

Si le processus est répété pour différentes valeurs de  $q$ , le profil de  $v^2(q)$  correspondant à la contribution due aux contre-ions peut être comparé au profil de l'intensité diffusée par les contre-ions et les polyions  $F_0^2(q)$ .

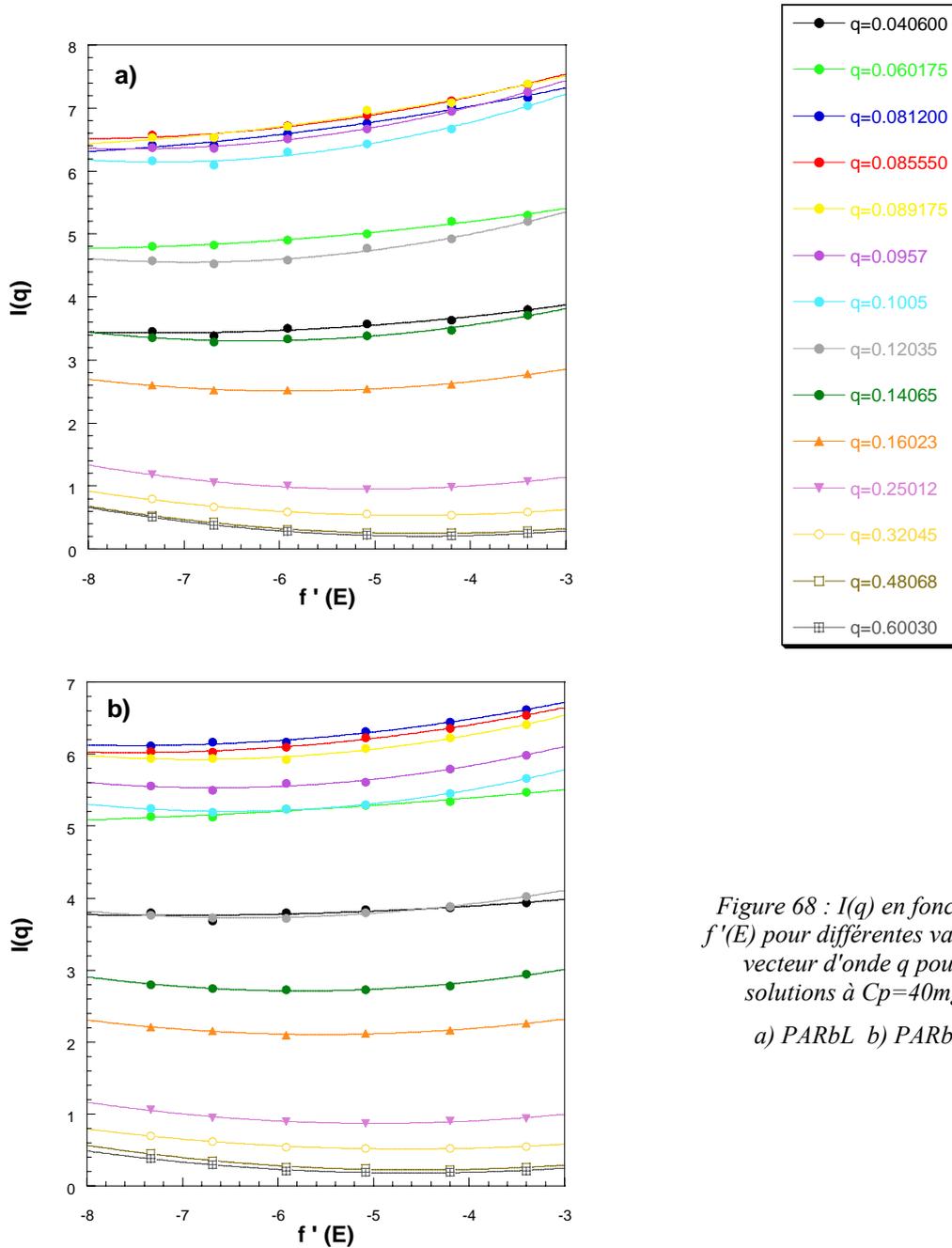


Figure 68 :  $I(q)$  en fonction de  $f'(E)$  pour différentes valeurs du vecteur d'onde  $q$  pour les solutions à  $C_p=40\text{mg/ml}$   
 a) PARbL b) PARb4-3

La Figure 68 présente les courbes de  $I(q)$  en fonction de  $f'(E)$  pour différents  $q$  pour PARbL et PARb4-3 à  $C_p = 40\text{mg/ml}$ . Ces courbes ont été obtenues de la façon suivante. A chaque valeur d'une énergie, correspond une valeur de  $f'(E)$  comme nous le voyons dans le Tableau 11.

E (keV)	f'(E)
14,9	-3,3997
15,08	-4,1996
15,15	-5,0814
15,18	-5,9146
15,193	-6,6857
15,197	-7,3352

Tableau 11 : Valeurs de  $f'(E)$  associées aux valeurs d'énergie utilisées lors de notre étude

Nous avons donc reporté pour un vecteur d'onde  $q$ , l'intensité diffusée à une énergie c'est-à-dire à une valeur de  $f'(E)$ . Nous avons appliqué ce protocole pour différentes valeurs de  $q$  afin d'obtenir les graphiques visibles sur la Figure 68. En paramétrant ensuite les courbes obtenues par une fonction polynomiale de second ordre,  $v^2(q)$  et  $F_0^2(q)$  sont déterminés.

En reportant pour chaque  $q$ , la valeur de  $v^2(q)$  et de  $F_0^2(q)$ , les profils représentés sur la Figure 69 et la Figure 70 sont obtenus.

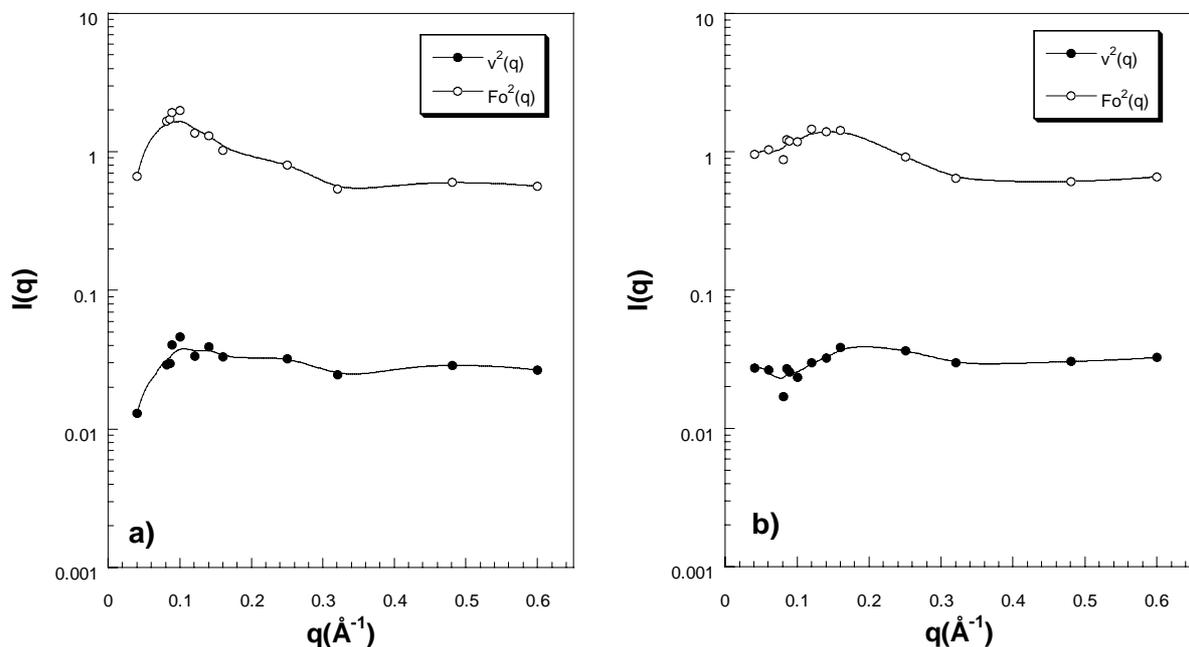


Figure 69 : Profils de  $v^2(q)$  et  $F_0^2(q)$  obtenus pour différents  $q$  selon la méthode décrite précédemment pour PARbL à deux concentrations en polyélectrolytes :

a) PARbL  $C_p=40\text{mg/ml}$  b) PARbL  $C_p=80\text{mg/ml}$

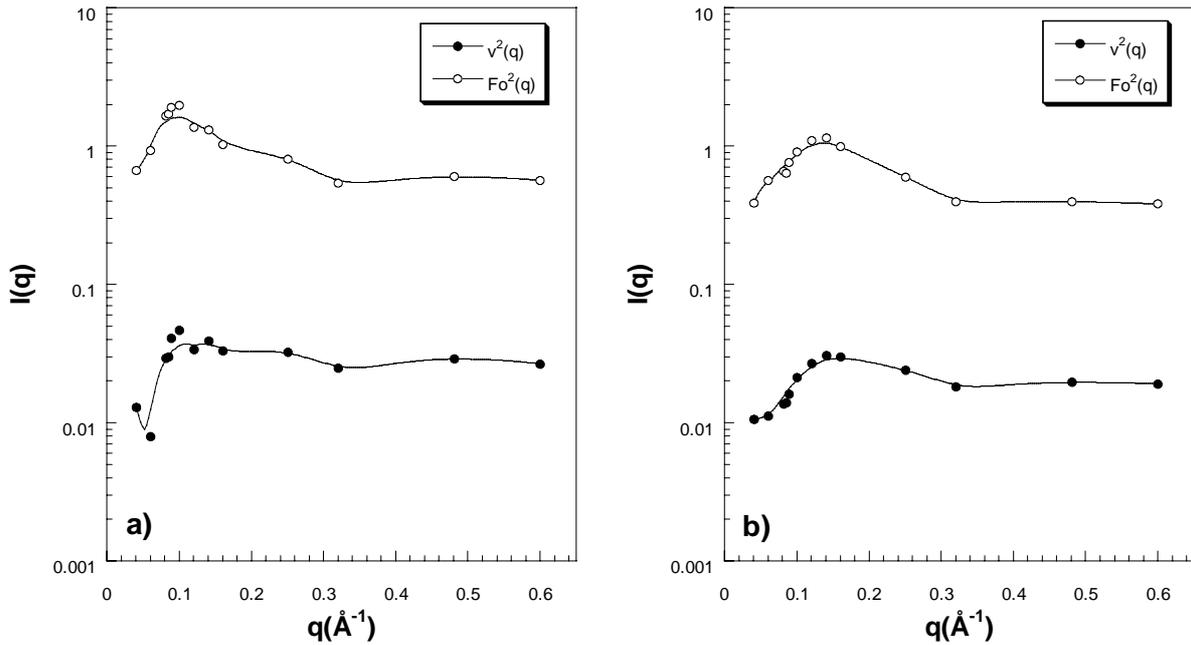


Figure 70 : Profils de  $v^2(q)$  et  $F_0^2(q)$  obtenus pour différents  $q$  selon la méthode décrite précédemment pour PARb4-3 à deux concentrations en polyélectrolytes :

a) PARb4-3  $C_p=40\text{mg/ml}$  b) PARb4-3  $C_p=80\text{mg/ml}$

Les profils d'intensité diffusée par l'ensemble des objets diffusants  $F_0^2(q)$  ou par les contre-ions uniquement  $v^2(q)$  semblent être globalement similaires sur l'ensemble du domaine de vecteur d'onde étudié.  $v^2(q)$  diffère simplement de  $F_0^2(q)$  par un facteur lié probablement à la différence de contraste entre l'ensemble des macromolécules (polyions+contre-ions) et les contre-ions seuls. Puisque les profils sont comparables, il semblerait alors que les contre-ions décorent les chaînes de polyions aussi bien dans le cas du système linéaire que dans celui de l'étoile pour les deux concentrations étudiées ( $C_p = 40$  et  $80$  mg/ml).

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Ballauff et son équipe <sup>[165]</sup> sur des sphères de latex greffées par des chaînes polyélectrolytes. Les auteurs, en effectuant des mesures de diffusion anormale sur un domaine de vecteur d'onde plus petit ( $0 < q < 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ ), ont montré cette même tendance. Cependant, les profils d'intensité de  $I(q)$  obtenus par Ballauff et son équipe en fonction de  $q$  pour différentes énergies n'ont montré, sur le domaine de  $q$  étudié, qu'une diminution de l'amplitude du pic lors du rapprochement de l'énergie vers la valeur seuil. Les auteurs ont donc pu négliger le terme  $[f'(E)^2 + f''(E)^2]v^2(q)$  et considérer l'expression simplifiée de  $I(q)$  c'est-à-dire :

$$I(q) = F_0^2(q) + 2 f'(E) F_0(q)v(q).$$

Ayant travaillé à des énergies relativement loin de la valeur seuil ils ont posé  $F_0^2(q) = I(q)$  obtenue à 12,46keV. Les auteurs ont alors calculé  $v^2(q)$  par l'expression  $\left( \frac{I(q)_E - I(q)_{12,46\text{keV}}}{2f'(E)\sqrt{I(q)}} \right)^2$ .

Nous n'avons pas pu suivre le même processus dans notre étude puisque nous n'avons négligé aucun terme de l'équation  $I(q)$ . De plus, l'énergie la plus basse, à laquelle nous avons travaillé ( $E=14,9\text{keV}$ ), n'est pas assez éloignée du seuil d'absorption pour considérer l'intensité diffusée alors mesurée comme égale à  $F_0^2(q)$  ( $f'(E)$  commence déjà à chuter à  $E=14,9\text{keV}$  comme nous le voyons sur la Figure 71).

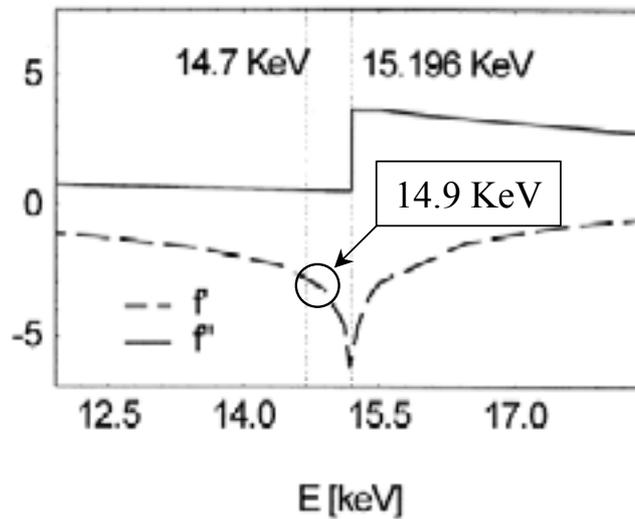


Figure 71 : Évolution de  $f'(E)$  et  $f''(E)$  en fonction de l'énergie du rayonnement incident  $E$  :  
 $12\text{keV} < E < 18,2\text{keV}$

Ainsi, les expériences de diffusion de rayons X ont permis de mettre en évidence, pour nos systèmes polyélectrolytes en étoile en régime semi-dilué, un pic électrostatique se trouvant à la même position que le pic observé pour des systèmes polyélectrolytes linéaires équivalents. Dans ce régime, l'arrangement des chaînes est essentiellement dû aux répulsions électrostatique et non à l'architecture. Les mesures de diffusion anormale, quant à elles, indiquent que la contribution des contre-ions au pic d'intensité est minoritaire et que les contre-ions décorent les chaînes de polyions.

Avant de s'intéresser aux études viscosimétriques que nous avons menées sur ces mêmes échantillons, nous souhaitons évoquer un dernier point. Grâce à la diffusion des rayons X, nous avons tenté de calculer la longueur de persistance de deux systèmes afin de la comparer à celle obtenue par les mesures de diffusion statique de la lumière.

### III.4. DÉTERMINATION DE LA LONGUEUR DE PERSISTANCE PAR DIFFUSION DE RX AUX PETITS ANGLES

La longueur de persistance peut être mesurée par des expériences de diffusion de rayons X en appliquant la méthode de Kratky pour des solutions polyélectrolytes avec un excès de sel pour des concentrations en régime dilué ou proches de  $C_p^*$ , comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (III.1.1.2). Nous avons donc tenté de déterminer la longueur de persistance en étudiant PANaL et PANa4-2. La représentation de Kratky qui consiste à tracer  $q^2 I(q)$  en fonction de  $q$  est illustrée, pour ces deux systèmes, sur la Figure 72.

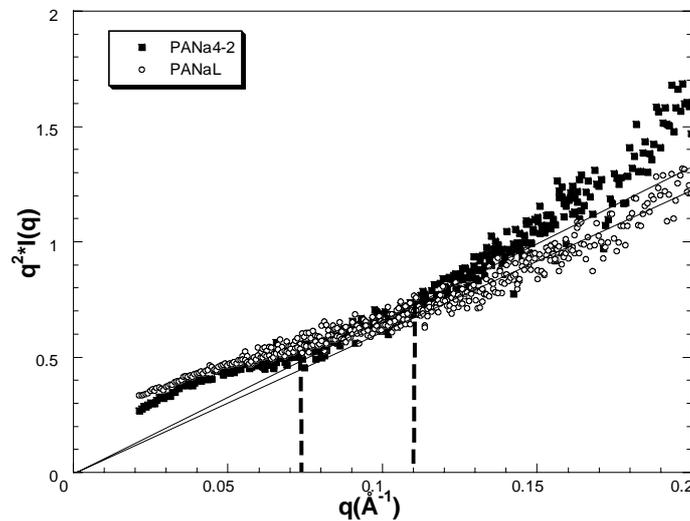


Figure 72 : Représentation de Kratky pour des solutions de polyélectrolytes de concentration  $C_p=10\text{mg/ml}$  avec un excès de sel  $C_{\text{sel}}=500\text{mM}$  pour PANaL (système linéaire) et PANa4-2 (étoile à 4 branches)

Les courbes obtenues montrent l'existence d'un plateau (région de Debye) puis un profil comparable à celui obtenu pour des bâtonnets. La cassure entre ces deux domaines  $q^*$  permet alors de remonter à la longueur de persistance puisque  $Lt' = \frac{k}{q^*}$  avec  $k = 1,91$  [84, 85] ou  $2,87$  [86] selon les modèles théoriques.

Une seconde méthode graphique permet à partir des mêmes données brutes de déterminer  $q^*$ , c'est la représentation dite de Descloiseaux, visible sur la Figure 73, qui consiste à tracer  $qI(q)$  en fonction de  $q$ .  $q^*$  correspond alors à la valeur de  $q$  pour laquelle un plateau apparaît et est relié à la longueur de persistance par la relation  $Lt \approx \frac{k}{q^*}$  avec  $k = 3,5$  [219].

Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile

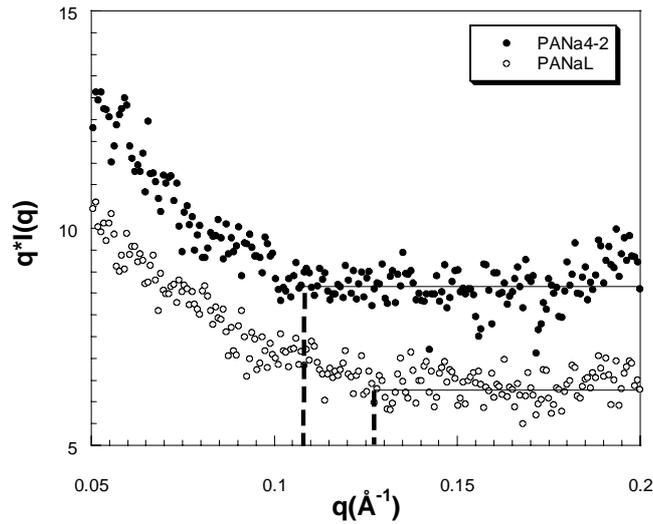


Figure 73 : Représentation de Descloiseaux pour des solutions de polyélectrolytes de concentration  $C_p=10\text{mg/ml}$  avec un excès de sel  $C_{sel}=500\text{mM}$  pour PANaL (système linéaire) et PANa4-2 (étoile à 4 branches)

Les valeurs de  $L_t$  pour PANaL et PANa4-2, obtenues par ces deux méthodes graphiques, sont regroupées dans le Tableau 12 où sont aussi rappelées les valeurs obtenues par diffusion de lumière.

Technique de Diffusion	Méthode	Valeur de k dans $L_t = k/q^*$	$L_t$ (nm) PANaL	$L_t$ (nm) PANa4-2
Rayons X	Kratky	1,91	1,74 ( $q^*=0,11$ )	2,62 ( $q^*=0,073$ )
		2,87	2,61 ( $q^*=0,11$ )	3,93 ( $q^*=0,073$ )
	Descloiseaux	3,5	2,77 ( $q^*=0,126$ )	3,24 ( $q^*=0,108$ )
Lumière	Reed	-	1,87	2,7

Tableau 12 : Longueurs de persistance obtenues par diffusion de lumière et diffusion de rayons X aux petits angles pour les systèmes PANaL et PANa4-2 selon les méthodes de Kratky, Descloiseaux et Reed.

Il apparaît clairement que la longueur de persistance d'un système linéaire est inférieure à celle d'une étoile quelle que soit la technique de détermination : rayons X (représentation de Kratky ou Descloiseaux) ou diffusion de lumière (méthode de Reed). Nous pouvons aussi remarquer que toutes ces valeurs présentent le même ordre de grandeur. La différence concernant les valeurs de  $L_t$  par les techniques de diffusion de lumière ou de rayons X peut, entre autre, s'expliquer par le fait que lors des expériences de diffusion de lumière, nous observons réellement les chaînes individuelles (mesures faites en régime dilué  $C_p < C_p^*$ ) alors que les expériences de RX ont été réalisées sur des solutions proches de  $C_p^*$ .

Cependant la confirmation par diffusion des rayons X des résultats obtenus par diffusion de lumière peut être largement discutée. D'une part, la détermination de  $q^*$  est difficile, entraînant des valeurs de  $q^*$  discutables et relativement peu précises. En effet, comme nous travaillons à des concentrations assez faibles, la statistique n'est pas optimale. De plus, ces mesures n'ont été réalisées qu'à une seule concentration en polyélectrolyte (proche de  $C_p^*$ ). En réalisant le même protocole pour différents  $C_p$  (inférieurs ou proches de  $C_p^*$ ), l'extrapolation des longueurs de persistance (apparentes) à concentration nulle permettrait d'obtenir une valeur beaucoup plus correcte.

D'autres mesures auraient donc été nécessaires pour confirmer les valeurs de  $L_t$  obtenues. Cependant, nous n'avons pas souhaité poursuivre dans cette voie et nous nous sommes plutôt dirigés vers une étude viscosimétrique de nos systèmes polyélectrolytes en solution.

## **IV. ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE DES SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES EN ÉTOILE**

Les mesures de viscosité ont été réalisées afin de poursuivre notre étude sur nos systèmes polyélectrolytes en étoile en les comparant à des systèmes équivalents linéaires. Avant de détailler les études et résultats expérimentaux, nous souhaitons dans un premier temps faire quelques rappels succincts.

### **IV.1. QUELQUES GÉNÉRALITÉS**

De toutes les techniques de caractérisation de solutions de polymères, les études viscosimétriques sont très fréquemment réalisées du fait notamment d'une relative facilité et rapidité de mise en œuvre. De plus, due à la taille non négligeable des macromolécules en solution, la viscosité de solutions même très diluées peut être mesurée.

Les grandeurs utilisées en viscosimétrie sont regroupées dans le Tableau 13 où  $\eta_0$  représente la viscosité du solvant pur et  $\eta$  la viscosité de la solution de polymère.

Le degré d'augmentation de la viscosité d'un solvant par l'addition de polymère s'exprime par la viscosité spécifique  $\eta_{sp}$ . La viscosité réduite décrit, quant à elle, le changement de la viscosité spécifique avec la concentration en polymère  $C_p$ . Une expression générale du changement de la viscosité réduite avec la concentration en polymère peut être développée grâce à une loi de puissance selon l'expression suivante :  $\eta_{red} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 C_p + k_2 [\eta]^3 C_p^2 + \dots$

Symbole	Nom	Définition
$\eta_r$	Viscosité relative	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$
$\eta_{sp}$	Viscosité spécifique	$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$
$\eta_{red}$	Viscosité réduite	$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{C_p \eta_0} = \frac{\eta_{sp}}{C_p}$
$\eta_{inh}$	Viscosité inhérente	$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{C_p} = \frac{\ln \eta_r}{C_p}$
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque	$[\eta] = \lim_{(C_p \rightarrow 0)} \eta_{red} \quad \text{ou} \quad \lim_{(C_p \rightarrow 0)} \eta_{inh}$

*Tableau 13 : Tableau récapitulatif des différentes grandeurs rencontrées lors d'études sur la viscosité*

En pratique, l'évaluation de la viscosité intrinsèque est effectuée au moyen d'équation dérivée de cette relation dont la plus utilisée est l'équation de Huggins :  $\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C_p$ . Le tracé de  $\eta_{red}$  en fonction de la concentration en polymère  $C_p$  est une droite dont l'extrapolation à concentration nulle détermine la viscosité intrinsèque. Le terme  $k_H$ , déduit de la pente, est quant à lui, communément appelé le coefficient de Huggins et caractérise les interactions hydrodynamiques spécifiques du polymère avec le solvant. L'équation de Huggins ne s'applique convenablement que pour des solutions diluées. Pour les concentrations n'appartenant pas au régime dilué, les données expérimentales tracées selon cette équation présentent une déviation à la linéarité qui induit une extrapolation erronée de la viscosité intrinsèque. Cette dernière décrit la contribution amenée par un polymère isolé à la viscosité de la solution en l'absence d'interaction entre polymère. La masse molaire, la rigidité et la topologie des chaînes de polymère ainsi que la qualité du solvant, ou encore la température sont autant de paramètres qui influent et affectent la valeur de  $[\eta]$ . La dépendance de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse molaire pour un système polymère-solvant donné est déterminé par des mesures réalisées sur ces échantillons à différentes masses molaires en utilisant la relation  $[\eta] = K M^\alpha$  de Mark Houwing Sakurada (avec  $K$  et  $\alpha$  des constantes dépendantes du système considéré)

Les études viscosimétriques peuvent aussi être réalisées en conditions dynamiques afin d'étudier la viscoélasticité des polymères. Un corps qui démontre simultanément des propriétés élastiques (donc indépendantes du temps) et un caractère visqueux (forcément

dépendant du temps) est dit viscoélastique. Selon l'échelle de temps de l'expérience, c'est l'une ou l'autre de la composante élastique ou visqueuse qui l'emporte. Le comportement viscoélastique est typique des systèmes polymères et peut être caractérisé par des techniques dynamiques au cours desquelles aussi bien la contrainte que la déformation peuvent être appliquées périodiquement. Pour de petites déformations, le domaine est qualifié de domaine de viscosité linéaire. De façon pratique, un échantillon est cisailé dans une géométrie de type plan-plan, une déformation angulaire alternée à une fréquence variant de  $10^{-2}$  à  $10^2$  Hz est appliquée et l'on mesure la réponse du matériau. En fait, une fonction complexe  $G^*(\omega)$  est mesurée, c'est le module de cisaillement complexe défini par :  $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ .  $G^*(\omega)$  se décompose en une partie réelle  $G'(\omega)$ , appelée le module de conservation, qui traduit le comportement élastique et en une partie imaginaire  $G''(\omega)$ , le module de perte, traduisant le comportement visqueux.

$G^*(\omega)$  permet de caractériser la viscosité complexe  $\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega}$  dont la partie réelle traduit la dissipation de l'énergie et équivaut, dans la limite des faibles fréquences de sollicitation, à  $\eta$ . Pour plus d'informations sur la viscoélasticité des polymères, nous vous renvoyons à des ouvrages généraux [220].

Après avoir vu ces quelques points fondamentaux, nous allons à présent nous focaliser sur l'étude viscosimétrique que nous avons menée. Dans un premier temps, l'étude de la viscosité de solutions aqueuses de nos systèmes sans sel ajouté sera décrite puis nous nous attarderons sur les travaux réalisés en présence de sel, permettant l'obtention de la viscosité intrinsèque ainsi que la vérification de la fonctionnalité de nos systèmes. Enfin, brièvement, nous détaillerons les quelques tests menés sur des solutions concentrées pour déterminer  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ .

## **IV.2. ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE DE SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES EN ÉTOILE EN RÉGIME DILUÉ**

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique consacrée aux études viscosimétriques de solutions polyélectrolytes (III.2), ces systèmes chargés présentent un comportement spécifique qui entraîne une complication au niveau de l'interprétation des expériences surtout au niveau de la détermination de la viscosité intrinsèque. En effet, les systèmes polyélectrolytes linéaires voient leur viscosité réduite augmenter avec la diminution de la

concentration en polymère et mettent en évidence, à de très faibles  $C_p$ , l'existence d'un maximum pour  $\eta_{red}$ .

Nous avons alors souhaité étudier le comportement de nos systèmes polyélectrolytes en étoile afin de les comparer aux systèmes linéaires équivalents. Cependant, afin de tester la validité des mesures effectuées sur nos solutions très diluées à l'aide du rhéomètre RS 300 avec une géométrie de type couette (voir techniques expérimentales), nous avons étudié un poly(styrène sulfonate) PSSNa de masse molaire  $\overline{Mn} = 350\ 000$  g/mol comparable à un des systèmes de Cohen et al [127].

#### IV.2.1. ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE DE PSSNA SANS SEL AJOUTÉ (RÉGIME DILUÉ)

La réponse de solutions diluées et très diluées de solution de poly(styrène sulfonate) ( $\overline{Mn} = 350\ 000$  g/mol) a été étudiée en fonction du taux de cisaillement appliqué. La Figure 74 montre l'évolution de la viscosité apparente  $\eta$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

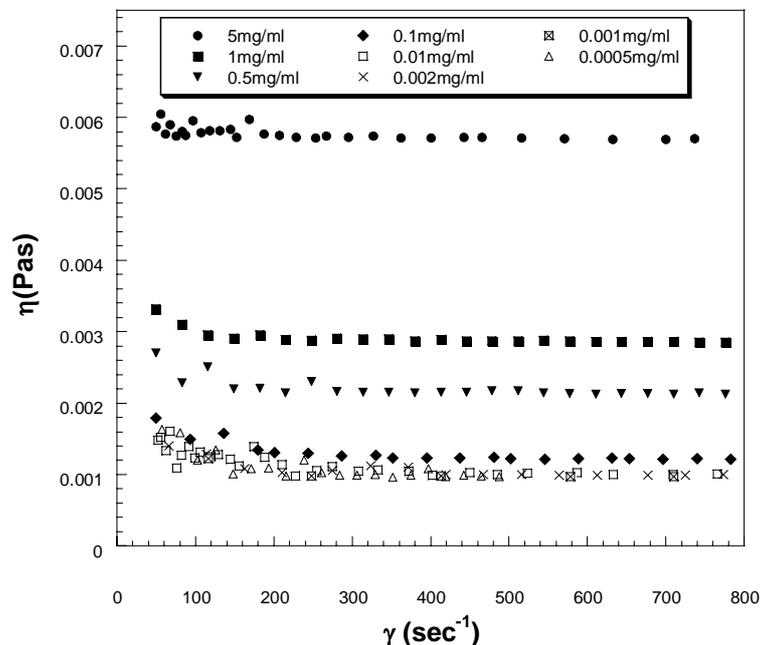
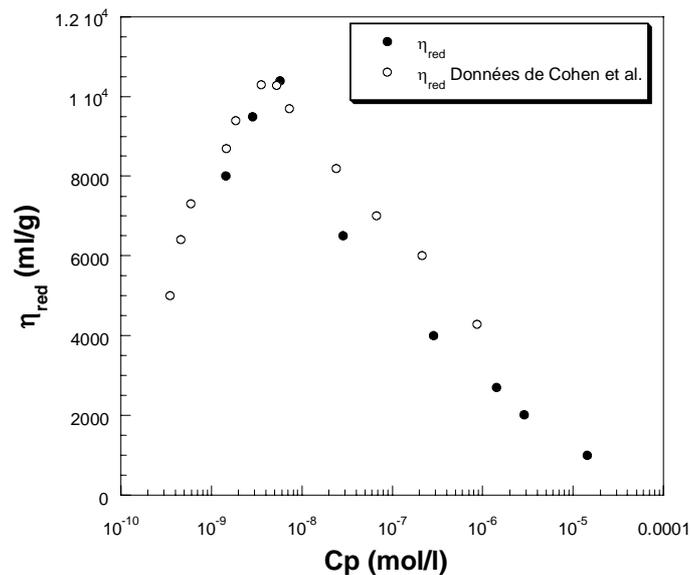


Figure 74 : Évolution de la viscosité apparente  $\eta$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour différentes concentrations de solutions de PSSNa ( $\overline{Mn} = 350\ 000$  g/mol)

Puisque les expériences ont été réalisées en régime dilué, voire très dilué, la dépendance en fonction du taux de cisaillement n'apparaît pas clairement pour le domaine de  $\dot{\gamma}$  considéré. La viscosité du régime newtonien (domaine où  $\eta$  est constante en fonction de  $\dot{\gamma}$ ) peut alors être utilisée pour déterminer la viscosité réduite. Ainsi, avec les viscosités  $\eta$  obtenues à différentes concentrations  $C_p$ , la viscosité réduite est calculée puis tracée en fonction de  $C_p$  exprimée en mol/l de polyion (Figure 75) afin d'être comparée à la viscosité réduite obtenue par Cohen et ses collaborateurs [127] lors de leurs travaux sur un poly(styrène sulfonate) de masse molaire  $\overline{M}_n$  égale à 345 000g/mol.



*Figure 75 : Viscosité réduite en fonction de  $C_p$  exprimé en mol/l pour les solutions de PSSNa ( $\overline{M}_n = 350\ 000$  g/mol). Les valeurs obtenues par Cohen et al [127] sont aussi reportées sur le graphique pour comparaison.*

$\eta_{red}$  augmente bien lors de la diminution de la concentration en polyélectrolyte et montre un maximum pour une concentration très faible de l'ordre de  $2.10^{-3}$  mg/ml c'est-à-dire pour  $C_p=6.10^{-9}$  mol/l. Le profil de  $\eta_{red}=f(C_p)$  que nous avons obtenu est très similaire à celui de Cohen et al., de plus le maximum de  $\eta_{red}$  apparaît globalement à la même concentration  $C_p$ . Nous pouvons à présent, grâce à cette étude, nous intéresser plus particulièrement à nos systèmes polyacrylate en étoile et travailler dans les mêmes domaines de concentrations puisque la géométrie couette utilisée permet des mesures fiables de la viscosité même pour des solutions très diluées, comme nous venons de le montrer.

Nous pouvons rappeler ici que différentes investigations menées sur des systèmes polyélectrolytes linéaires ont révélé que la position du pic est très sensible à l'addition d'un simple électrolyte indiquant alors que les interactions électrostatiques sont à l'origine du

maximum observé. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (III.2) ce pic est habituellement expliqué par le phénomène d'expansion des chaînes. Lorsque l'on dilue le système, il y a une augmentation de la distance sur laquelle les interactions électrostatiques se manifestent (augmentation liée à la diminution de la force ionique totale) ce qui entraîne une expansion des chaînes de polymères considérées. Un phénomène similaire est-il observable pour des solutions de polyélectrolytes présentant une architecture plus complexe? Pour répondre à cette question, les systèmes polyélectrolytes en étoile à notre disposition (avec les trois types de contre-ions Na, Rb et Cs) ont été étudiés et comparés, lorsque cela était possible, à leurs équivalents linéaires.

#### IV.2.2. ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE DES SOLUTIONS POLYÉLECTROLYTES LINÉAIRES SANS SEL AJOUTÉ (RÉGIME DILUÉ)

Les systèmes PANaL et PARbL, présentant respectivement un DP égal à 840 et 992, ont été étudiés suivant le même processus que PSSNa afin d'obtenir la variation de  $\eta_{red}$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$ . Cette concentration ne peut être exprimée en mg/ml pour pouvoir réellement comparer les deux systèmes du fait d'une différence trop importante au niveau de la masse molaire du contre-ion. Nous allons donc exprimer  $C_p$  en concentration molaire (mol/l) de monomère. L'évolution de la viscosité réduite des systèmes PANaL et PARbL en fonction de  $C_p$  exprimée en mol/l de monomère (notée  $C_{mono}$ ) est représentée sur la Figure 76.

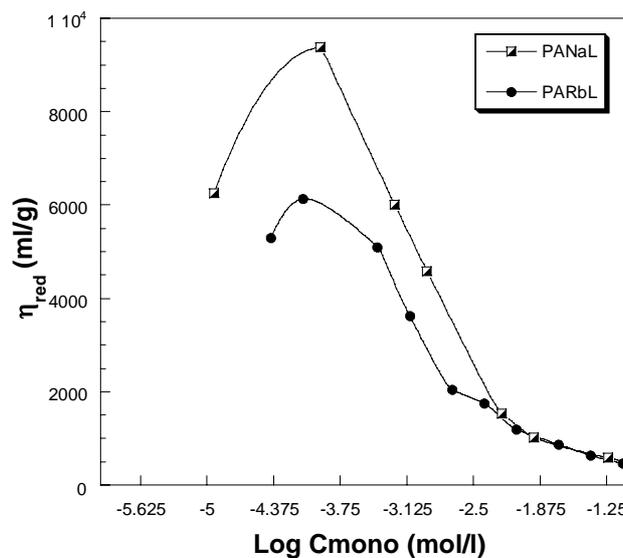


Figure 76 : Viscosité réduite en fonction du logarithme de la concentration en polyélectrolyte exprimée en mol/l de monomère pour les systèmes polyélectrolytes linéaires PANaL et PARbL

Comme précédemment, les deux systèmes présentent une variation atypique de  $\eta_{red}$  en fonction de  $C_p$  vis-à-vis des systèmes neutres puisque  $\eta_{red}$  présente un pic à de très faibles concentrations  $C_p$ . Nous pouvons remarquer que la position de ce maximum est identique et apparaît pour une même concentration en monomère  $C_{mono}$  telle que  $\log C_{mono} = -3,8$  (c'est-à-dire pour  $C_p \approx 0,01 \text{ mg/ml}$ ) tandis que l'amplitude du phénomène n'est pas du même ordre de grandeur  $\eta_{red \text{ PANaL}} > \eta_{red \text{ PARbL}}$ . Alors que les DP des deux systèmes sont proches (c'est-à-dire que les systèmes présentent une longueur totale équivalente), le pic de  $\eta_{red}$  est moins prononcé dans le cas de PARbL. Ceci est d'autant plus surprenant car le système PARbL présente un DP légèrement supérieur et nous aurions pu penser que le pic correspondant à ce système serait du même ordre de grandeur, voire, un peu plus prononcé que le pic correspondant au système PANaL (un DP plus petit aurait pu engendrer une expansion moindre). L'expansion des chaînes semble donc plus importante dans le cas de PANaL. L'une des explications pourrait être une différence du taux de charge, avec un taux de charge plus important pour le système PANaL. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné le taux de charge effectif de nos systèmes est identique et ne peut donc pas être à l'origine de la différence observée. La particularité de ces systèmes réside alors dans la nature du contre-ion qui semble donc engendrer une différence de comportement au niveau de l'expansion des chaînes. Avant d'essayer de comprendre ce phénomène, observons ce qui se passe au niveau des systèmes étoilés et voyons si un comportement similaire peut être mis en évidence.

#### **IV.2.3. ÉTUDE DES SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES EN ÉTOILE SANS SEL AJOUTÉ (RÉGIME DILUÉ)**

Comme dans le cas des polyélectrolytes linéaires, nous avons mis en évidence un maximum de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$  lors des investigations menées sur les systèmes polyélectrolytes en étoile. Nous avons alors souhaité mettre en évidence l'influence de certains facteurs tels que l'effet de l'ajout de sel aux systèmes, de la masse molaire, de l'architecture mais aussi l'influence du contre-ion.

##### **IV.2.3.1. Influence de la force ionique**

La Figure 77 présente le profil de la viscosité réduite en fonction de  $C_p$  obtenu pour des solutions avec ou sans sel ajouté. Remarquons que le profil de  $\eta_{red}$  obtenu pour des solutions sans sel ajouté ne fait pas apparaître dans cette représentation linéaire le pic de viscosité. Ce dernier n'est en effet visible que lors de représentation logarithmique puisqu'il n'apparaît qu'à

de très faibles concentrations en polyélectrolyte. Dans la représentation utilisée ici, le pic est caractérisé par une augmentation brutale de  $\eta_{red}$  aux faibles concentrations  $C_p$ . Il apparaît alors que la remontée brutale de  $\eta_{red}$  (le pic) disparaît lorsque les mesures de  $\eta_{red}$  sont réalisées pour des solutions de force ionique importante.

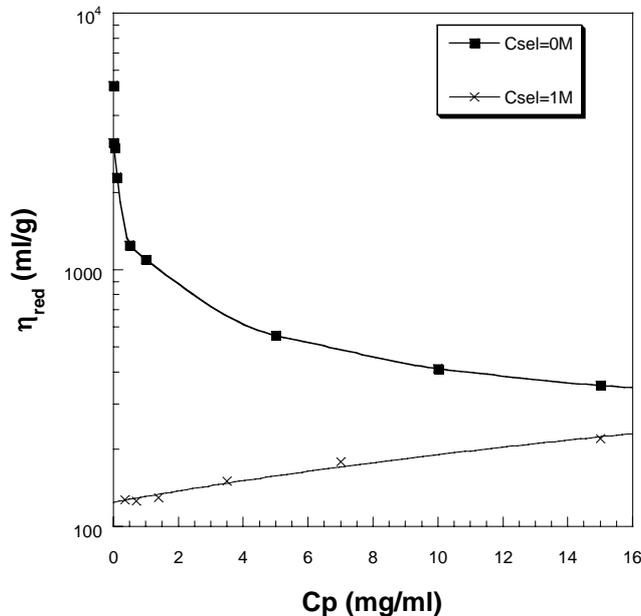


Figure 77 : Profils de viscosités réduites typiques obtenus lors de l'étude de solutions de polyélectrolytes en étoile PANA4-2 avec ou sans sel ( $C_{sel}=1M$  et  $C_{sel}=0M$  respectivement) en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$

La disparition de la remontée de  $\eta_{red}$  aux petits  $C_p$ , c'est-à-dire la disparition du maximum de  $\eta_{red}$  avec l'addition d'un simple électrolyte confirme l'origine électrostatique du pic, comme dans le cas des polyélectrolytes linéaires. La présence du maximum de  $\eta_{red}$ , observée lors de l'étude sans sel de ces systèmes, entraîne alors une certaine difficulté en ce qui concerne la détermination de la viscosité intrinsèque qui, dans ce cas, ne peut être déterminée par extrapolation de  $\eta_{red}$  à concentration  $C_p$  nulle. Nous reviendrons sur  $[\eta]$  dans les pages suivantes mais focalisons nous pour le moment sur l'influence des autres paramètres tels que la masse molaire, l'architecture et la nature du contre-ion sur la viscosité réduite.

#### IV.2.3.2. Influence de la masse molaire (du DP)

La Figure 78 met en évidence l'influence de la masse molaire sur la viscosité réduite. Il apparaît clairement que plus la masse molaire est grande (c'est-à-dire plus le DP est grand), plus la valeur de  $\eta_{red}$  est importante quelle que soit la concentration en polyélectrolyte. Pour

PANa4-1 et PANa4-2 ainsi que pour PACs4-1 et PACs4-2, la variation n'est pas très visible pour les concentrations les plus élevées mais apparaît plus clairement dans le régime très dilué. Ceci peut s'expliquer par une faible différence au niveau de la masse molaire ( $DP_{\text{PANa4-1, PACs4-1}}=617$  et  $DP_{\text{PANa4-2, PACs4-2}}=860$ ). En revanche, la variation de  $\eta_{\text{red}}$  est plus marquée en observant le profil de  $\eta_{\text{red}}$  en fonction de  $C_p$  pour PANa4-7 vis-à-vis des autres systèmes avec du sodium comme contre-ion.

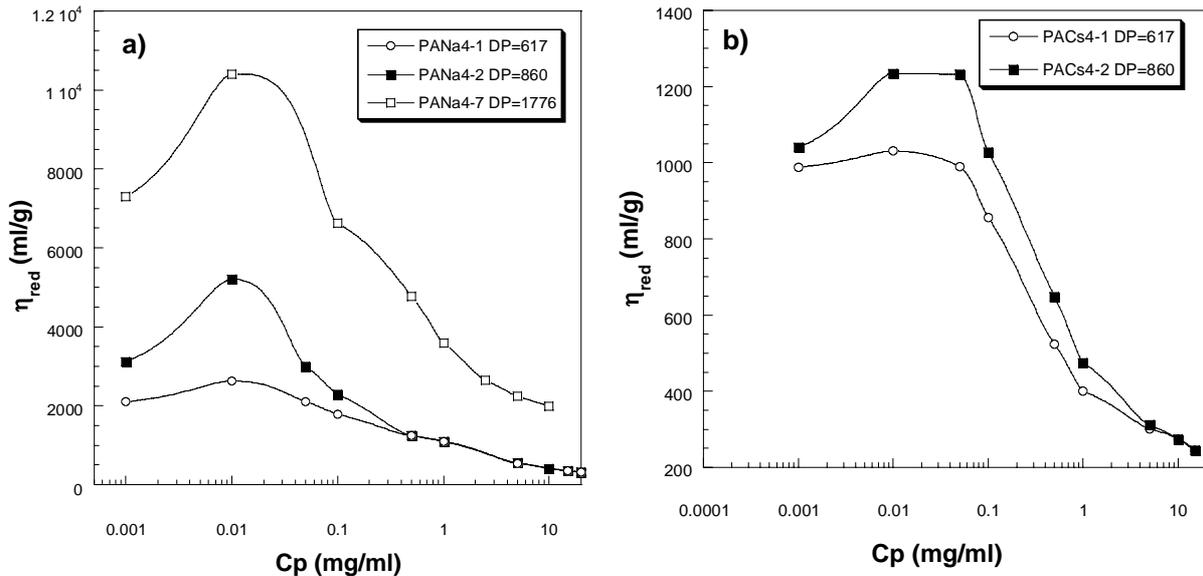


Figure 78 : Viscosités réduites en fonction de la concentration en polyélectrolyte pour différentes masses molaires

a) PANa4-1 (DP=617) PANa4-2 (DP=860) et PANa4-7 (DP=1776)

b) PACs4-1 (DP=617) et PACs4-2 (DP=860)

Le fait que  $\eta_{\text{red}}$  augmente avec la masse molaire est facilement explicable puisque la viscosité est relié au rayon de giration ( $\eta \approx Rg^3$ ). Plus la masse molaire (ou le DP) augmente, plus le rayon de giration est important et donc plus la viscosité augmente. En ce qui concerne le maximum de  $\eta_{\text{red}}$ , nous pouvons constater que le pic est plus ou moins prononcé mais que sa position reste globalement constante pour un système considéré (présentant le même contre-ion). Le pic est plus prononcé pour les masses molaires les plus grandes. En raisonnant en terme d'expansion de chaînes, l'expansion est alors d'autant plus prononcée que le DP augmente. Ce résultat peut être expliqué de façon qualitative. Nous pouvons imaginer que, du fait du point de ramification présent dans les étoiles, l'expansion au cœur du système est inférieure à l'expansion en bout de branches où les contraintes stériques sont plus faibles. En conséquence, plus la masse molaire augmente, plus les chaînes sont longues et plus la

proportion de l'expansion en bout de branche est importante vis-à-vis de celle se réalisant au cœur de l'étoile. L'expansion globale du système est donc plus marquée dans le cas de masse molaire élevée et explique donc la présence d'un maximum plus prononcé.

#### IV.2.3.3. Influence de l'architecture

Dans un premier temps, comparons les systèmes de DP équivalents avec une architecture en étoile et une architecture linéaire : PANaL/PANa4-2 et PARbL/PARb4-3 (Figure 79).

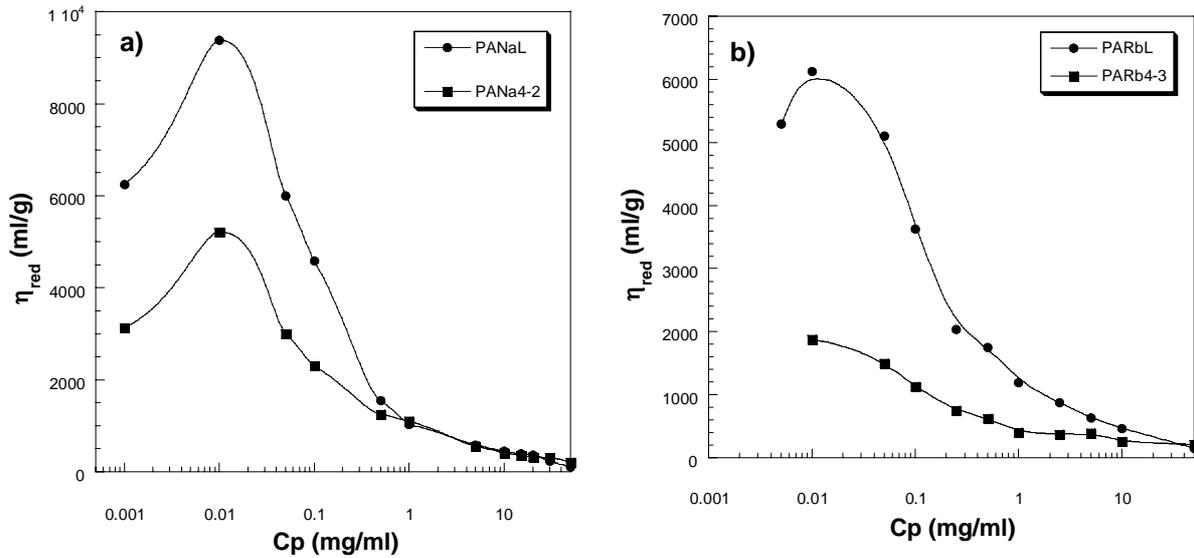


Figure 79 : Viscosités réduites en fonction de  $C_p$  pour des solutions sans sel ajouté de polyélectrolytes linéaires et leurs équivalents en étoile

a) PANaL/PANa4-2    b) PARbL/PARb4-3

Dans les deux cas,  $\eta_{red}$  du système linéaire est supérieure à la viscosité réduite du système polyélectrolyte équivalent en étoile dans le domaine de concentration étudié (dilué et très dilué). Comme précédemment avec les masses molaires, nous pouvons relier ce phénomène aux rayons de giration. Le rayon de giration d'un système linéaire étant supérieur à celui du système équivalent en étoile, la viscosité augmente avec le  $R_g$ . De plus, concernant le maximum de  $\eta_{red}$ , ce dernier est plus prononcé dans le cas des systèmes linéaires. Du fait du point de ramification présent dans les étoiles (engendrant un degré de liberté des chaînes plus petit vis-à-vis des polymères neutres), l'expansion dans les systèmes étoilés est moindre. Puisque l'expansion est plus faible alors le pic est tout naturellement moins prononcé pour les étoiles.

Si nous nous intéressons désormais à des étoiles polyélectrolytes équivalentes mais de fonctionnalités différentes PANa4-1/PANa6-1 et PACs4-1/PACs6-1 de DP égal à 617 et 625 pour les étoiles à 4 et 6 branches respectivement, les mêmes conclusions peuvent être apportées (Figure 80). Nous observons que  $\eta_{red}$  étoile à 6 branches  $<$   $\eta_{red}$  étoile à 4 branches. De plus, le système de fonctionnalité 6, présentant le degré de liberté des chaînes le plus faible, est caractérisé par un maximum de  $\eta_{red}$  moins prononcé aussi bien pour les systèmes avec des ions sodium ou césium comme contre-ions. Cependant, la différence concernant l'amplitude du pic est plus grande lorsqu'on compare un système linéaire et son équivalent étoilé que deux systèmes étoilés de fonctionnalités différentes (4 et 6) du fait d'une expansion peu différente.

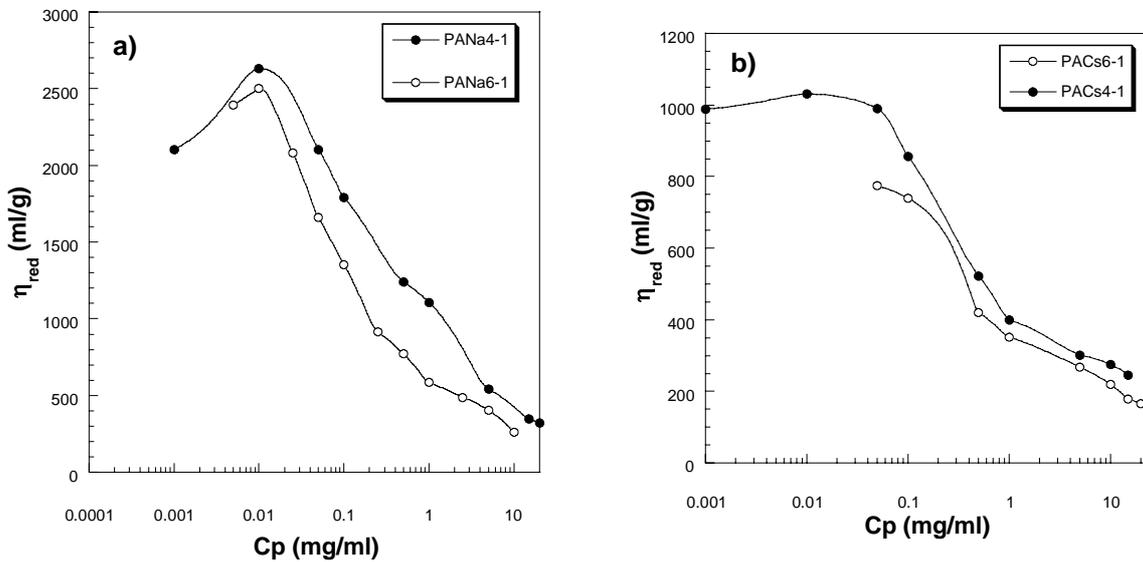


Figure 80 : Viscosités réduites en fonction de  $C_p$  pour des solutions sans sel ajouté de polyélectrolytes équivalents en étoile de fonctionnalités différentes  $f=4$  et  $6$

a) PANa4-1/PANa6-1    b) PACs4-1/PACs6-1

Même si notre étude s'est particulièrement focalisée sur le régime dilué en vue d'observer le maximum de  $\eta_{red}$ , il est aussi important de remarquer que pour des concentrations proches de la concentration d'enchevêtrement  $C_p^*$ , les viscosités réduites d'un système polyélectrolyte linéaire ou en étoile semblent être très similaires. A des concentrations supérieures à  $C_p^*$ , il semble que  $\eta_{red}$  étoile  $>$   $\eta_{red}$  linéaire (Figure 79). L'explication de ce phénomène rejoint celle que l'on peut avancer dans le cas de systèmes neutres. Dans le régime de concentration où apparaissent les enchevêtrements des chaînes, les contraintes exercées par ces enchevêtrements sur la mobilité des chaînes n'ont pas du tout les mêmes effets selon l'architecture du système. Le phénomène s'explique qualitativement de la façon suivante. Les mouvements des macromolécules les unes par rapport aux autres en fonction des

enchevêtrements sont différents selon s'il s'agit d'un système linéaire ou en étoile. Pour un système linéaire, les mouvements d'une chaîne ne sont pas limités par l'architecture tandis que pour un système étoilé (comportant des ramifications), le mouvement d'une chaîne est plus complexe. En effet, dans ce dernier cas, la contribution de chaque branche au mouvement global de la molécule n'est pas identique (Schéma 9).

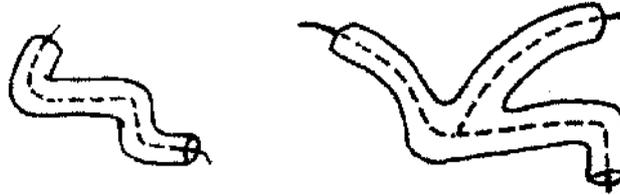


Schéma 9 : Illustration du mouvement de chaîne d'un polymère linéaire et d'un polymère en étoile (avec 3 branches) en solution

Il s'ensuit que le mouvement translationnel de cette étoile au milieu d'autres étoiles du même type sera d'autant plus réduit que la longueur de la branche sera plus grande. Dans un milieu à concentration élevée en polymère en étoile, il faut donc tenir compte des effets d'enchevêtrements, facteurs de restriction de la mobilité des macromolécules considérées, qui se traduit inévitablement par une augmentation de la viscosité.

#### IV.2.3.4. Influence du contre-ion

Les systèmes linéaires de DP équivalent ont montré un comportement différent au niveau du maximum de  $\eta_{red}$  en fonction de la nature du contre-ion (IV.2.2.). Considérons donc à présent des systèmes polyélectrolytes en étoile à 4 branches et de DP équivalent (proche de 900) PANa4-2, PACs4-2 et PARb4-3 (Figure 81).

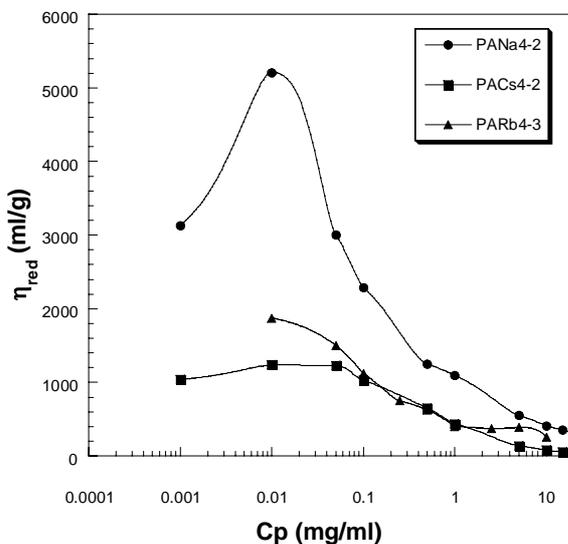


Figure 81 : Viscosités réduites en fonction de  $C_p$  pour des solutions de polyélectrolyte en étoile de DP équivalent mais présentant différents contre-ions PANa4-2, PACs4-2 (DP=860) et PARb4-3 (DP=937)

Pour pouvoir réellement comparer ces systèmes, il est nécessaire de revenir à des concentrations équivalentes. Comme lors de notre étude par diffusion de rayons X, nous allons donc comparer la viscosité réduite des systèmes en fonction de la concentration en monomère (mol/l). Comme nous le voyons sur la Figure 82, les trois systèmes présentent des viscosités réduites différentes.

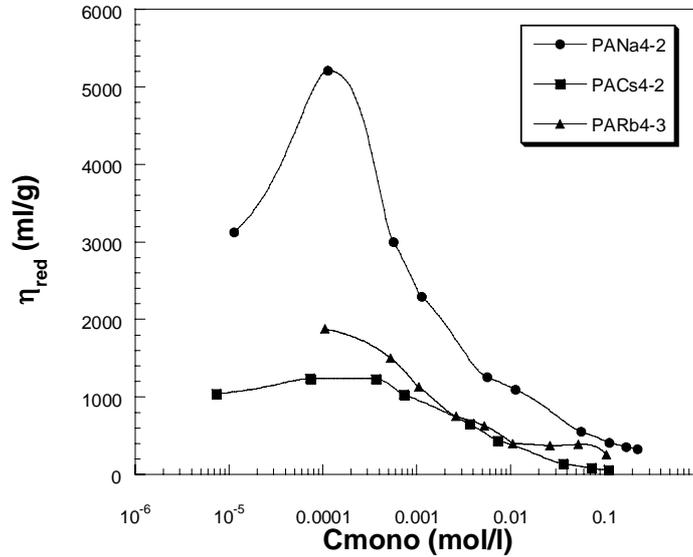


Figure 82 : Viscosités réduites en fonction de  $C_p$  (exprimée en mol/l de monomère) pour des solutions de polyélectrolyte en étoile de DP équivalent avec différents contre-ions PANa4-2, PACs4-2 (DP=860) et PARb4-3 (DP=937)

Globalement pour une même concentration, nous pouvons constater que  $\eta_{red\ PACs4-2} < \eta_{red\ PARb4-3} < \eta_{red\ PANa4-2}$ . De plus, le pic semble de plus en plus prononcé lorsque la taille du contre-ion diminue. Le pic de PARb4-3 n'est pas visible car nous n'avons pas réalisé de mesure dans le domaine de concentration nécessaire. Cependant, étant donné le profil et d'après les résultats obtenus avec les autres systèmes, il est raisonnable d'envisager que le dernier point de PARb4-3 (à  $C_{mono} \approx 0.0001$  mol/l) correspond à la concentration à laquelle le maximum de  $\eta_{red}$  apparaît. Les mêmes phénomènes concernant l'amplitude du pic apparaissent donc dans les systèmes polyélectrolytes linéaires et en étoile. Puisque le taux de charge effectif est identique pour tous les systèmes, il est difficile d'expliquer l'origine de cette différence de  $\eta_{red}$  selon le contre-ion. La différence majeure entre les systèmes réside dans la nature du contre-ion. Pour un polymère donné et pour une concentration fixée, la différence au niveau de la viscosité réduite ne peut provenir que de la différence d'interaction entre la chaîne de polymère (polyion) et le contre-ion puisque le squelette de la chaîne ainsi que le solvant sont identiques.

Quelques équipes de recherche se sont déjà intéressées à l'influence du contre-ion dans les systèmes polyélectrolytes par des mesures de coefficients d'activité, de conductimétrie ou par des études viscosimétriques en régime dilué [221, 222]. Cependant, à notre connaissance, l'influence du contre-ion sur le maximum de  $\eta_{red}$  n'a jamais été mise en évidence puisque, aucune étude expérimentale traitant de l'effet du contre-ion n'a été réalisée dans le domaine de concentration  $C_p$  permettant la visualisation de ce pic. Les différences observées selon la nature du contre-ion ont été reliées aux interactions entre le contre-ion et le polyion plus ou moins préférentielles. Plus l'interaction entre le polyion et le contre-ion est forte, plus les contre-ions forment un "bouclier" entre les charges du polyion. En conséquence, les interactions répulsives entre les charges d'une chaîne diminuent et provoquent une diminution de la taille globale de la chaîne qui entraîne donc une diminution de la viscosité réduite. En appliquant ce concept à nos résultats expérimentaux, il semble que les interactions entre les contre-ions Na, Rb et Cs ne soient pas similaires. Une viscosité réduite importante indique alors des interactions faibles entre le contre-ion et le polyion. Ainsi nous pouvons déduire que les interactions entre le contre-ion et le polyion ( $I_{cp}$ ) sont telles que  $I_{cp Na} < I_{cp Rb} < I_{cp Cs}$  c'est-à-dire qu'elles augmentent avec la taille du contre-ion.

Pour des polyélectrolytes avec des groupements chargés sulfonate (exemple : polystyrène sulfonate), des études ont montré [221, 222] que l'interaction entre le contre-ion et le polyion ( $I_{cp}$ ) est d'autant plus forte que le contre-ion est petit ( $I_{cp Li} > I_{cp Na} > I_{cp K}$ ) alors que les polyélectrolytes avec des groupements chargés carboxylate semblent avoir des interactions contre-ion/polyion qui, au contraire, sont d'autant plus importantes que le contre-ion est gros ( $I_{cp Li} < I_{cp Na} < I_{cp K}$ ). Hara, quant à lui, a étudié plus particulièrement la viscosité réduite en fonction de la nature du contre-ion pour des solutions non aqueuses (DMF) de ionomères [223, 224]. Les ionomères sont des polymères ne présentant que 10 à 15% de groupements ioniques et sont donc par définition, des polyélectrolytes à part entière. Deux types de ionomères ont été étudiés : un ionomère de poly(styrène sulfonate) et un ionomère copolymère polystyrène-co-poly(acide méthacrylique) avec différents types de contre-ions monovalents Li, Na, K et Cs. Pour l'ionomère monovalent de poly(styrène sulfonate), la viscosité réduite est de plus en plus importante lorsque la taille du contre-ion diminue ( $\eta_{red Cs} < \eta_{red K} < \eta_{red Na}$ ) pour une concentration en polymère donnée. Pour le second ionomère (copolymère polystyrène-co-poly(acide méthacrylique)), la viscosité réduite varie complètement différemment puisque dans ce cas,  $\eta_{red Li} < \eta_{red Na} < \eta_{red K} < \eta_{red Cs}$  dans le même domaine de concentration que précédemment. D'après ces résultats, il semble donc que pour les ionomères sulfonate  $I_{cp Li} < I_{cp Na} \dots$  et que pour les ionomères d'origine carboxylate  $I_{cp Li} > I_{cp Na} \dots$  L'auteur explique alors

les différences entre les deux systèmes par une différence de solvation des contre-ions. Pour le système sulfonate, les contre-ions entourés de molécule de solvant interagissent alors avec les charges du polymères à travers cette couronne de solvant, tandis que, pour le système carboxylate, les contre-ions peuvent interagir plus directement (les contre-ions sont moins solvatés) avec les charges du polymère. L'auteur indique alors que le facteur déterminant les interactions est donc la taille du contre-ion solvaté (pour les ionomères sulfonate) et non solvaté (ionomères de type carboxylate) et conclut que les interactions sont d'autant plus fortes que la taille du contre-ion est petite. Les résultats de Hara, obtenus sur des ionomères, mettent en évidence un ordre totalement inversé vis-à-vis des systèmes polyélectrolytes concernant l'importance des interactions contre-ion/polyion. Il est cependant important de remarquer que les travaux de Hara ont été effectués en milieu organique polaire (DMF). Le DMF et l'eau sont deux solvants polaires mais le premier est aprotique alors que l'eau est un solvant protique. Cette différence ne devrait pourtant pas engendrer une solvation très différente des systèmes or, les interactions ne semblent pas évoluer de la même façon pour les ionomères étudiés dans le DMF que pour des polyélectrolytes plus fortement chargés étudiés dans l'eau, ce qui est difficilement explicable.

Notre étude semble mettre en évidence des interactions de plus en plus importantes lorsque la taille du contre-ion augmente. Nous pouvons imaginer que plus le contre-ion présente une grande taille, plus l'effet "bouclier" dû à ce contre-ion entre deux charges du polyion pourrait être prononcé. Ce phénomène permettrait alors une diminution de la taille globale de la chaîne et une diminution de la viscosité. Cette hypothèse semble être confirmée par les rayons hydrodynamiques obtenus par diffusion dynamique de la lumière puisque  $Rh_{PARb4-3} < Rh_{PANa4-2}$ .

En étudiant la viscosité réduite des solutions de polyélectrolytes linéaires ou en étoile, il apparaît que la viscosité intrinsèque est difficile à déterminer pour des solutions sans sel ajouté. L'addition d'un simple électrolyte engendre une disparition des interactions électrostatiques. Les groupements chargés des systèmes polyélectrolytes sont ainsi neutralisés ce qui permet au système de se comporter de façon similaire à un système neutre. Dans ces conditions, la détermination de  $[\eta]$  peut être réalisée en extrapolant  $\eta_{red}$  à concentration en polyélectrolyte nulle.

### IV.3. ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE EN RÉGIME DILUÉ DE SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES EN PRÉSENCE DE SEL

L'évolution de la viscosité réduite en fonction de  $C_p$  est représentée pour différentes concentrations en sel sur la Figure 83. Avec l'addition progressive de sel (entraînant l'augmentation de la force ionique), le profil de  $\eta_{red}$  en fonction de  $C_p$  tend à se rapprocher d'un profil typique de polymère neutre.  $\eta_{red}$  diminue avec l'augmentation de la concentration en sel puis se stabilise lorsque la concentration en sel, nécessaire pour écranter totalement les interactions électrostatiques, est atteinte.

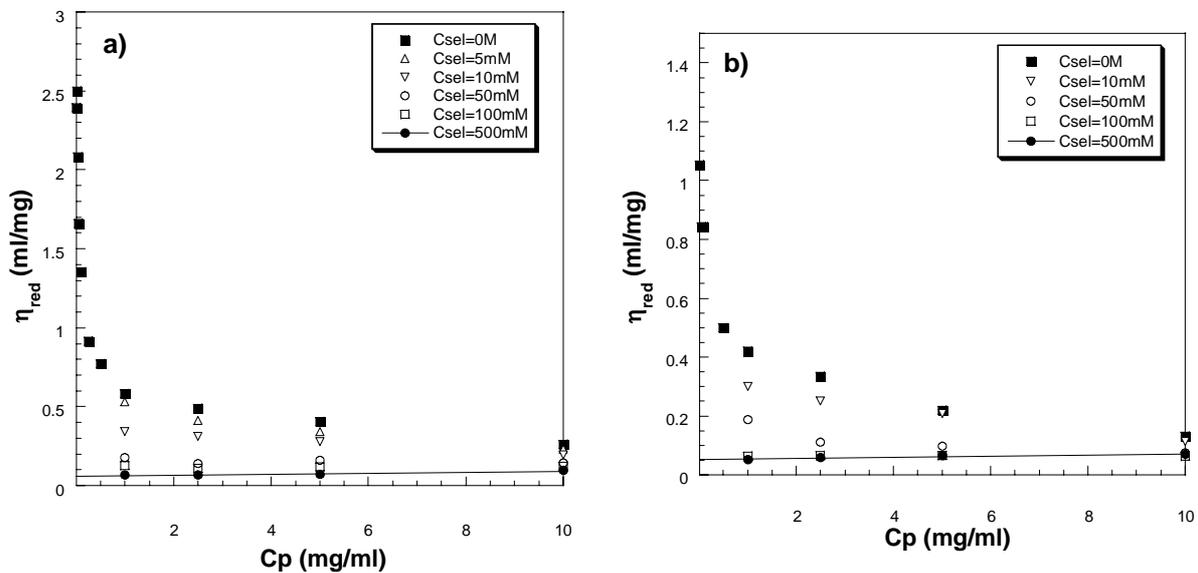


Figure 83 : Évolution typique de  $\eta_{red}$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte  $C_p$  pour des solutions de polyélectrolytes en étoile (ici avec une fonctionnalité égale à 6) pour différentes concentrations en sel

a) PANa6-1    b) PACs6-1

Ainsi la viscosité intrinsèque de quelques systèmes a pu être déterminée comme nous le voyons dans le tableau ci-dessous.

	Linéaire		Étoile à 4 branches			Étoile à 6 branches	
	PANaL	PARbL	PANa4-1	PANa4-2	PARb4-3	PANa6-1	PACs6-1
$[\eta]$ ml/mg	0,162	0,163	0,118	0,124	0,119	0,065	0,053
$k_H$	0,5	0,4	0,53	0,43	0,45	0,77	0,68

Tableau 14 : Viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et coefficient de Huggins  $k_H$  pour différents systèmes polyélectrolytes déterminés en excès de sel  $C_{sel}=500mM$

$[\eta]$  des systèmes polyélectrolytes linéaires est inférieur à  $[\eta]$  des systèmes polyélectrolytes en étoile équivalent en présence de sel. En effet, cette évolution est classique puisque nos systèmes sont à présent comparables à des systèmes neutres. De la même façon,  $[\eta]$  augmente lorsque le DP augmente  $[\eta]_{\text{PANA4-1 (DP=617)}} < [\eta]_{\text{PANA4-2 (DP=840)}}$ . Concernant les systèmes équivalents d'un point de vue de l'architecture et du DP,  $[\eta]$  ne semble pas augmenter lorsque le contre-ion est plus gros. D'après les mesures de diffusion statique de la lumière, nous avons déterminé  $R_{g \text{ PANA4-2}} > R_{g \text{ PARb4-3}}$  et  $R_{g \text{ PACs6-1}} > R_{g \text{ PANA6-1}}$ . Puisque  $[\eta]$  est proportionnel à ce rayon hydrodynamique, il est normal d'observer  $[\eta]_{\text{PANA4-2}} > [\eta]_{\text{PARb4-3}}$  mais troublant de constater que la variation de  $[\eta]$  ne suit pas celle des  $R_g$  en ce qui concerne les systèmes à 6 branches. Les valeurs de  $[\eta]$  relativement faibles, peuvent expliquer des incertitudes au niveau de la détermination de  $[\eta]$ . De plus, comme nous le voyons sur la Figure 83 concernant PANA6-1 et PACs6-1, la variation de  $[\eta]$  entre 100 et 500mM est plus importante pour PANA6-1 que pour PACs6-1. Des mesures à une concentration en sel de 1M auraient peut être révélées une valeur de  $[\eta]$  légèrement plus faible en ce qui concerne PANA6-1.

Les coefficients de Huggins peuvent permettre de donner une indication de la qualité du solvant mais l'interprétation de ce coefficient reste assez délicate. De nombreuses valeurs pour les polymères en bon solvant ont été publiées. Typiquement, dans la littérature [225], elles sont comprises entre 0,3 et 0,6 et sont indépendantes de la masse molaire. Au delà de 0,6, les données expérimentales sont à traiter avec prudence puisqu'elles indiqueraient l'agrégation des chaînes polymères. Les valeurs obtenues avec nos étoiles polyélectrolytes écrantées sont proches de 0,5 pour l'ensemble de nos systèmes excepté pour les étoiles à 6 branches qui présentent un coefficient légèrement plus élevé de l'ordre de 0,7-0,8. Il semblerait donc que les étoiles à 6 branches ont tendance à s'agréger. Cependant, ces valeurs, du même ordre de grandeur que celle obtenues en travaillant avec des polymères neutres, doivent être considérées avec prudence. Nous devons garder à l'esprit que nous ne sommes pas réellement en présence de polymères neutres mais de systèmes polyélectrolytes dont les interactions électrostatiques ont été écrantées, et que nos systèmes sont branchés. En conséquence, nous donnons simplement  $k_H$  à titre indicatif pour montrer une certaine similitude avec les polymères neutres.

A partir des viscosités intrinsèques  $[\eta]$ , il est possible de remonter à la fonctionnalité de nos étoiles et de confirmer ces dernières en appliquant la méthode employée dans le cas de polymères neutres.

### IV.3.1. DÉTERMINATION DE LA FONCTIONNALITÉ DES SYSTÈMES À PARTIR DE $[\eta]$ .

La comparaison des viscosités intrinsèques de systèmes linéaires et en étoile présentant la même masse molaire est utile pour déterminer la fonctionnalité  $f$ . En solvant  $\theta$  (c'est-à-dire lorsque  $A_2$  est nul) les différentes relations, visibles ci-dessous, ont été établies concernant le paramètre moléculaire  $g'$  défini comme  $\frac{[\eta]_{\text{polymère en étoile}}}{[\eta]_{\text{polymère linéaire équivalent}}}$  en fonction de la fonctionnalité  $f$  des systèmes branchés.

(i)  $g' = f^{3/2} [2 - f + 2^{1/2} (f - 1)]^{-3}$  d'après Fixman et Stockmayer [26]

(ii)  $g' = \left(\frac{2}{f}\right)^{3/2} [0,39 (f - 1) + 0,196] / 0,586$  d'après le modèle de Zimm et Kilb [226] fondé sur la marche aléatoire

(iii)  $\log g' = 0,36 - 0,8 \log f$  d'après la relation empirique de Roovers [147].

Même si ces relations ont été établies dans le cas d'un solvant  $\theta$ , la valeur de  $g'$  en bon solvant est très proche de celle obtenue dans les conditions  $\theta$  comme cela a été montré dans la littérature [4, 227]. En bon solvant, l'expansion des systèmes branchés peut être différente vis-à-vis des polymères linéaires et explique ainsi les légères différences de  $g'$  en bon ou solvant  $\theta$ . Le Tableau 15 regroupe les valeurs théoriques de  $g'$  ainsi que les valeurs expérimentales obtenues en comparant les systèmes PANaL/PANa4-2 (DP respectif de 840 et 860) et PARbL/PARb4-3 (DP=992 et 937).

Système	$[\eta]$ (ml/mg)	$g'_{\text{exp}} = \frac{[\eta]_{\text{étoile}}}{[\eta]_{\text{linéaire}}}$	$g'$ Zimm	$g'$ Fixman	$g'$ Roovers
PANaL	0,162		0,82	0,71	0,76
PANa4-1	0,118	0,73			
PANa4-2	0,124	0,76			
PARbL	0,163				
PARb4-3	0,119	0,72			
PANaL	0,162		0,7	0,51	0,55
PANa6-1	0,065	0,4			

Tableau 15 : Valeurs expérimentales du paramètre moléculaire  $g'$  ( $[\eta]_{\text{étoile}}/[\eta]_{\text{linéaire}}$ ) et valeurs théoriques selon différents modèles utilisés.

Le rapport  $g'$  a aussi été calculé pour PANaL/PANa4-1 (DP=840 et 617) et PANaL/PANa6-1 (DP=840 et 624). Même si les valeurs de  $g'$  dans ces deux derniers cas ne sont pas correctes puisque les systèmes ne présentent pas le même degré de polymérisation, nous avons cependant souhaité effectuer cette comparaison. En effet, n'ayant pas de système linéaire équivalent au système étoilé à 6 branches, la comparaison avec PANaL de DP supérieur peut permettre d'obtenir une idée de grandeur de  $g'$  et donc de  $f$ . Cependant, avant d'effectuer cette comparaison PANaL/PANa6-1, nous avons calculé  $g'$  pour les systèmes PANaL/PANa4-1 qui présente la même différence au niveau du DP afin de voir si ce rapport donnait une valeur très différente de celle de  $g'$  calculée pour PANaL/PANa4-2.

Comme nous pouvons le constater, le rapport  $g'$  pour PANaL/PANa4-2 et PARbL/PARb4-3 est proche des valeurs théoriques confirmant ainsi une fonctionnalité égale à 4 pour ces systèmes. Concernant les systèmes n'ayant pas exactement le même DP, il est raisonnable de conclure que PANa6-1 présente une fonctionnalité de 6. En effet, le système linéaire présentant un DP équivalent à PANa6-1 et celui équivalent à PANa4-1 seraient caractérisés par une viscosité intrinsèque plus petite que le système PANaL, en conséquence, le rapport  $g'$  devrait être plus important que le  $g'$  que nous avons calculé et se rapprocherait donc des valeurs théoriques. Les fonctionnalités de nos systèmes sont ainsi vérifiées et montrent que notre technique de synthèse par ATRP à partir d'un amorceur tétrafonctionnel ou hexa-fonctionnel conduit bien à des architectures parfaitement définies.

Après avoir étudié la viscosité réduite et intrinsèque de nos systèmes, nous souhaitons présenter quelques tests de mesure de viscosité dynamique afin de voir si les composantes élastiques  $G'(\omega)$  et visqueuses  $G''(\omega)$  du module de cisaillement complexe évoluait différemment selon l'architecture du système.

#### **IV.4. TESTS DE VISCOÉLASTICITÉ DE SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES SANS SEL AJOUTÉ EN RÉGIME CONCENTRÉ**

Les résultats que nous présentons ici permettent d'obtenir des informations préliminaires qui pourront être repris lors d'une prochaine étude plus approfondie sur la viscoélasticité de polyélectrolyte en étoile. Les échantillons de PANaL (polyélectrolyte linéaire) ainsi que ceux de son équivalent polyélectrolyte en étoile PANa4-2 ont été analysés afin de mettre en évidence le comportement de chacun de ces systèmes.

Afin de pouvoir mesurer dans de bonnes conditions les composantes élastiques  $G'(\omega)$  et visqueuses  $G''(\omega)$  du module de cisaillement complexe  $G^*(\omega)$ , nous avons travaillé à des concentrations relativement importantes de 18% à 57% massique.

La première étape pour effectuer des mesures viscoélastiques dynamiques est de s'assurer de travailler dans le régime linéaire pour lequel  $G^*(\omega)$  est indépendant de la déformation  $\tau$ . La

Figure 84 montre la dépendance du module de cisaillement  $|G^*(\omega)|$  défini comme

$|G^*(\omega)| = \left( |G'(\omega)|^2 + |G''(\omega)|^2 \right)^{1/2}$  (où  $G'(\omega)$  est le module de conservation et  $G''(\omega)$  est le module de perte) en fonction de  $\tau$  à une fréquence constante  $f$  ( $f = 1\text{Hz}$ ).

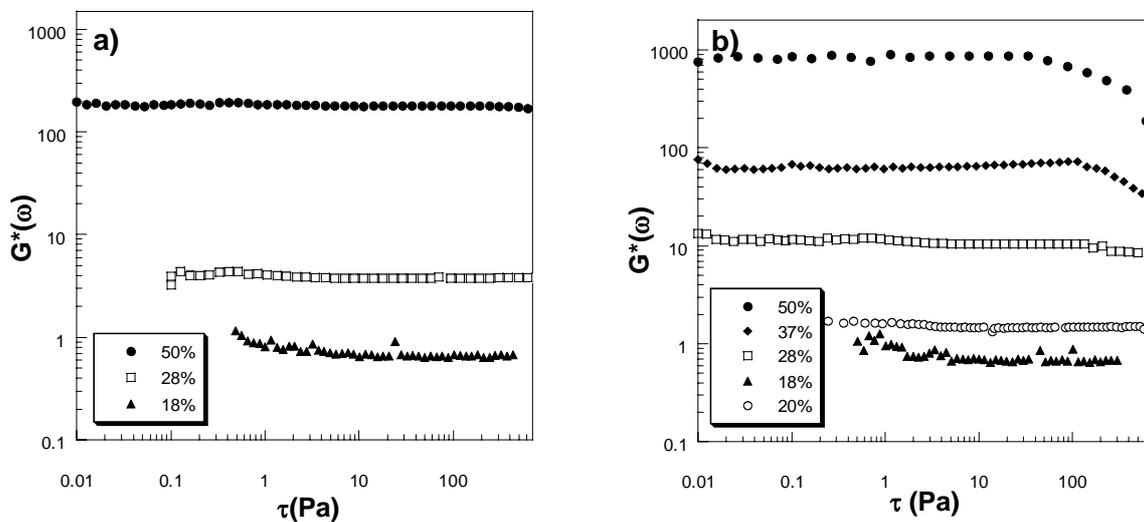


Figure 84 : Module de cisaillement en fonction de la déformation  $\tau$  pour différentes concentrations massiques  $C_p$  (mesures réalisées à  $f=1\text{Hz}$ )

a) PANaL b) PANa4-2

Pour une concentration en polymère donnée,  $|G^*(\omega)|$  du système étoilé PANa4-2 est supérieur à  $|G^*(\omega)|$  du système linéaire équivalent PANaL indiquant bien, comme nous l'avons déjà souligné, que la viscosité de l'étoile est dans ce régime (concentré) plus grande que celle du système linéaire ( $\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega}$ ). En effet, la mobilité des chaînes est réduite pour une étoile dans le régime concentré du fait des enchevêtrements. Pour le domaine de concentration étudié,  $|G^*(\omega)|$  est globalement constant en fonction de  $\tau$  puis à partir d'une valeur critique  $\tau_c$  de  $\tau$ , il diminue progressivement.  $\tau_c$  correspond donc à la valeur limite au dessus de laquelle les conditions ne sont plus réunies pour être dans le régime linéaire

viscoélastique. Pour être dans le régime linéaire et pour maintenir une déformation constante quelle que soit la concentration du système, nous avons donc choisi de travailler à  $\tau=5\text{Pa}$  pour étudier l'évolution de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence  $f$  (ou de la pulsation  $\omega$  avec  $\omega = 2\pi f$ ) du cisaillement.

La Figure 85 présente l'évolution de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de  $\omega$  pour différentes concentrations. Dans un premier temps, nous constatons que les concentrations égales à 28% en masse pour les systèmes PANaL et PANa4-2 ne permettent pas d'observer un profil régulier. Il en est de même pour le système PANa4-2 à  $C_{p_{massique}} = 37\%$ . Pour les autres concentrations, il apparaît clairement que  $G''(\omega)$  est supérieur à  $G'(\omega)$  pour les valeurs les plus faibles de  $\omega$  indiquant alors que le comportement visqueux l'emporte sur le comportement élastique.

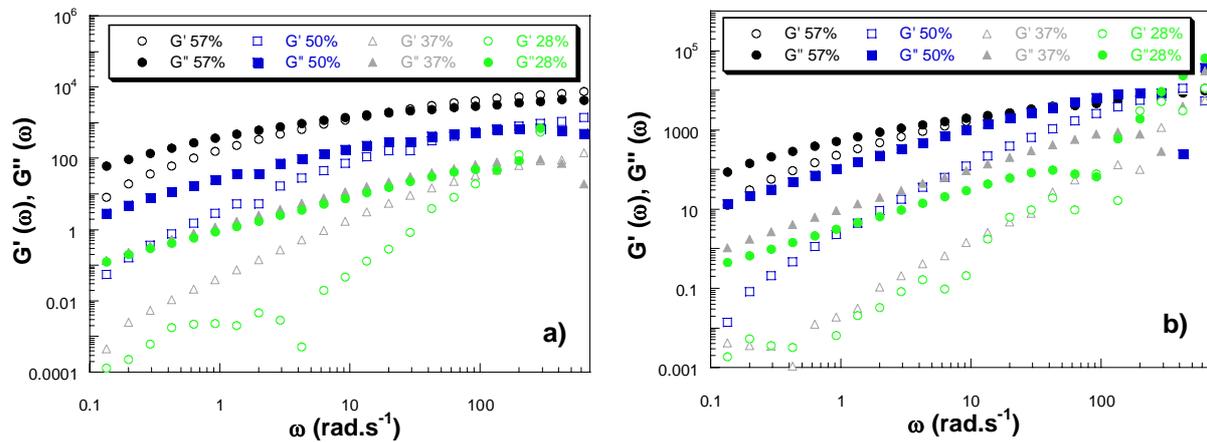


Figure 85 : Évolution de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de  $\omega$  pour différentes concentrations à déformation constante  $\tau=5\text{Pa}$  pour différentes concentrations massiques  $C_p$

a) PANaL b) PANa4-2

L'écart entre  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  diminue jusqu'au moment où les comportements s'inversent et où  $G'(\omega)$  devient supérieur à  $G''(\omega)$  pour une valeur de  $\omega$  notée  $\omega_i$  dépendante de la concentration  $C_p$ . Pour le système PANaL  $\omega_i=284$ , 103 et 13 rad/s pour des concentrations massiques respectives égales à 37, 50 et 57% alors que pour le système en étoile équivalent,  $\omega_i = 290$  et 20 rad/s pour  $C_{p_{massique}} = 50$  et 57%. La transition, entre le moment où la composante majoritaire de  $G^*(\omega)$  est  $G''(\omega)$  puis  $G'(\omega)$ , semble donc être atteinte à des valeurs de  $\omega$  plus petites dans le cas du système linéaire (Figure 86). Nous devons cependant rester prudent sur ce point car la différence concernant la valeur de  $\omega_i$  entre le système linéaire et en étoile semble relativement faible à  $C_{p_{massique}} = 57\%$ .

*Etude des solutions de polyélectrolytes en étoile*

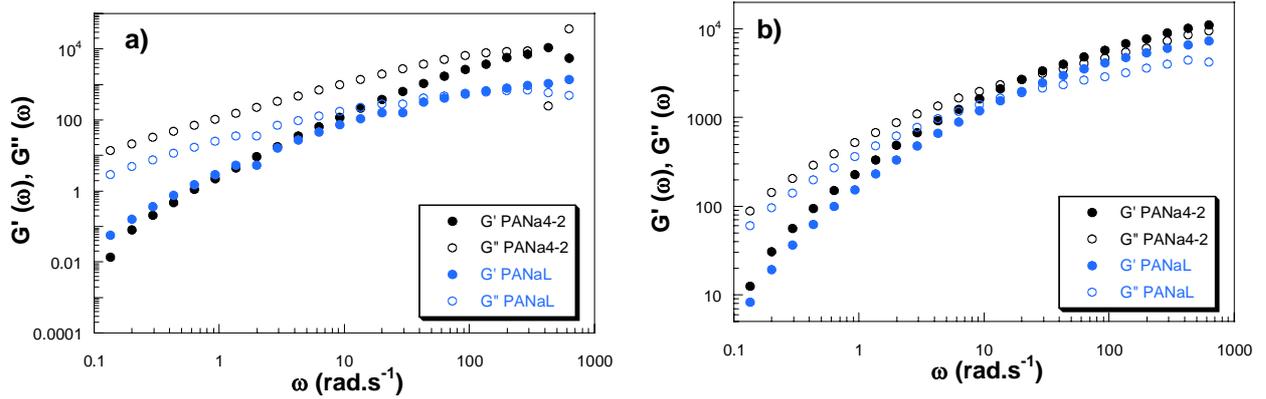


Figure 86 : Comparaison de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de  $\omega$  (à déformation constante  $\tau = 5Pa$ ) pour PANaL et PANa4-2 à deux concentrations massiques  $C_p$

a)  $C_{p_{massique}}=50\%$  b)  $C_{p_{massique}}=57\%$

Ce changement à  $\omega_i$  indique une évolution de la réponse des solutions de polyélectrolytes étudiées. Elles passent d'un comportement de type liquide à un comportement plus proche de celui des solides à des pulsations (ou des fréquences) d'autant plus basses que la concentration en polyélectrolyte est élevée comme dans le cas de polymères neutres.

Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, ces résultats ne constituent qu'une approche préliminaire de l'étude viscoélastique des solutions de polyélectrolyte qui devrait être menée prochainement.

**CONCLUSION**



## *Conclusion*

L'objectif de ce travail s'étalant sur trois ans, a consisté à étudier les systèmes polyélectrolytes, et plus particulièrement ceux présentant une architecture contrôlée complexe en étoile, pour lesquels peu d'études expérimentales ont été menées jusqu'à ce jour.

Dans un premier temps, nous avons développé une méthode relativement facile à mettre en œuvre pour obtenir les systèmes désirés. Nous avons donc pu optimiser les conditions de réaction pour synthétiser des étoiles à quatre et six branches de polymère neutre qui, une fois hydrolysées et neutralisées, nous ont permis d'accéder à des systèmes polyélectrolytes en étoile fortement chargés.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'étude du comportement de ces systèmes en solution et sur les différences qui pouvaient être observées vis-à-vis de systèmes équivalents polyélectrolytes plus classiques, présentant une structure linéaire. Différents domaines de concentrations (régime dilué, semi-dilué, concentré) ont été étudiés selon la technique d'analyse employée.

Ainsi, en régime dilué, la diffusion statique et la diffusion dynamique de la lumière nous ont permis d'accéder à des paramètres caractéristiques de nos systèmes tels que la masse molaire, le second coefficient du viriel mais aussi les rayons de giration et les rayons hydrodynamiques. Concernant l'étude de ces derniers, nous avons vu, entre autre, que le rayon hydrodynamique des systèmes étoilés, mesuré avec ou sans présence de sel, reste toujours inférieur à celui des systèmes linéaires équivalents. De plus, la contraction au niveau de la taille des étoiles polyélectrolytes n'est que de 20 à 25% environ lors de l'ajout d'un simple électrolyte écrantant les interactions électrostatiques alors qu'elle est d'environ 30% pour les systèmes polyélectrolytes linéaires. Les mesures de diffusion dynamiques de la lumière ont aussi mis en évidence l'existence de deux modes de relaxation (dans tous les domaines de

## Conclusion

concentration étudiés) qui ont pour origine, comme pour les polyélectrolytes linéaires, la diffusion des chaînes de polyion (mode de relaxation le plus rapide) et la diffusion d'agrégats (relaxation lente). Nous pouvons aussi noter que des expériences de diffusion statique de la lumière (réalisées sur des solutions avec sel en régime dilué) nous ont aussi permis de remonter à la longueur de persistance de nos systèmes, celles-ci ont ensuite été vérifiées par des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles.

Le comportement de nos systèmes polyélectrolytes en étoile a aussi été analysé par des mesures viscosimétriques. En régime dilué et très dilué, le comportement atypique de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polyélectrolyte a été mis en évidence. En effet, une augmentation progressive puis la présence d'un maximum pour  $\eta_{red}$  en diminuant  $C_p$  est un comportement caractéristique des systèmes polyélectrolytes. Le pic de  $\eta_{red}$  trouve son origine dans l'électrostatique du système et est relié au phénomène d'expansion des chaînes mais aussi à la nature des interactions entre les contre-ions et le polyion. L'influence du contre-ion s'est en effet révélée être un paramètre important. La viscosité réduite diminue, pour une concentration donnée, lorsque la taille du contre-ion augmente caractérisant une augmentation des interactions entre le polyion et les contre-ions. L'architecture du système constitue un facteur non négligeable car pour des systèmes présentant le même degré de polymérisation et le même contre-ion, il est apparu clairement que le maximum est plus prononcé pour un système linéaire que pour un système en étoile. De plus, pour deux étoiles polyélectrolytes équivalentes, le pic est d'autant moins marqué que la fonctionnalité augmente et ceci dû à une expansion des chaînes de plus en plus contrariée par des facteurs stériques notamment.

En régime semi-dilué et concentré, la diffusion de rayons X aux petits angles (classique ou anormale) est la technique que nous avons principalement mise à profit. Cette dernière a permis de mettre en évidence le pic électrostatique de l'intensité diffusée (caractéristique des systèmes polyélectrolytes) ainsi que sa variation selon différents paramètres ( $C_p$ , contre-ion, architecture). Si nous pensions, de prime abord, que le point de ramification présent dans les étoiles pouvait entraîner une organisation différente vis-à-vis des systèmes polyélectrolytes linéaires, il semble qu'il n'y ait pas de différence en régime semi-dilué selon l'architecture du système polyélectrolyte (ni selon la nature du contre-ion d'ailleurs) alors que cette différence est apparue très clairement lors de l'étude de ces systèmes en régime dilué. La contribution des contre-ions à l'intensité diffusée totale a pu être quantifiée par des expériences de diffusion anormale de rayons X. Cette technique, très peu utilisée jusqu'à présent pour l'étude

## *Conclusion*

de polymères, révèle une contribution faible des contre-ions qui semblent décorer la chaîne de polyion.

A notre connaissance, ce travail constitue l'une des premières études expérimentales menées sur des systèmes polyélectrolytes en étoile avec différents contre-ions. Nous avons souhaité combiner les techniques (lumière, rayons X, viscosimétrie) afin de donner un éventail des propriétés de tels systèmes. Ces expériences qui méritent d'être approfondies, par une étude rhéologique complète (en régime semi-dilué, concentré et en masse) et par l'étude des propriétés mécaniques et électroniques, devraient être utiles pour la compréhension de systèmes plus complexes comme des étoiles de fonctionnalité plus importante, des systèmes hyperbranchés ou encore des (super)structures faisant intervenir l'aspect polyélectrolyte (copolymère multibloc possédant un bloc chargé par exemple).

Les perspectives de ce travail sont donc nombreuses. Tout d'abord, du point de vue de la synthèse, il serait intéressant d'obtenir des masses molaires plus importantes que celles avec lesquelles nous avons travaillé pour pouvoir analyser ensuite l'influence réelle de ce paramètre sur une gamme plus étendue. Il serait aussi intéressant de disposer d'étoiles de fonctionnalités plus élevées afin d'étudier l'influence du nombre de branches sur l'organisation des systèmes en solution, leur conformation, et la condensation des contre-ions. De plus, l'effet de contre-ions de valence supérieure à 1 (contre-ion divalent comme le strontium ou trivalent) reste à explorer. Ces différents critères ainsi que la variation du taux de charge effective permettraient alors d'avoir une vision plus globale du comportement de ces systèmes d'étoiles polyélectrolytes en solution. Il est ensuite envisageable de transposer l'ensemble de cette démarche à des systèmes polyélectrolytes en étoile de nature chimique différente comme par exemple des étoiles de polypeptides chargées positivement ou négativement. Enfin, l'analyse d'un même système en milieu aqueux et en solvant organique devrait aussi permettre de mettre en évidence un comportement universel.



**PARTIE ANNEXE : TECHNIQUES  
EXPÉRIMENTALES**



## I. SYNTHÈSE

### I.1. SYNTHÈSE DES ÉTOILES DE POLYACRYLATE DE TERTIO-BUTYLE PTBUA

Les étoiles de poly(acrylate de *tertio*-butyle) PtBuA à quatre et six branches ont été réalisées par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome. Le monomère acrylate de *tertio*-butyle ( $M=128,2$  g/mol, Aldrich) est séché durant une nuit sur  $\text{CaH}_2$  puis distillé sous vide avant d'être utilisé. L' amorceur tétra- et hexafonctionnel, le CuBr ( $M=143,45$ g/mol), la 2-2' bipyridyle ( $M=156,19$ g/mol) et le carbonate d'éthylène CE ( $M=88,06$ g/mol) ont été utilisés sans purification particulière.

La masse molaire désirée de l'échantillon de PtBuA va conditionner la quantité nécessaire d'amorceur et donc des autres constituants puisque :

$$[\text{amorceur}] = \frac{[\text{Monomère}] * \text{conv} * M_{\text{monomère}}}{M_{\text{nThéo}}}$$

Typiquement, pour une masse molaire de 120 000g/mol désirée avec un taux de conversion de 50%, la procédure de synthèse d'une étoile à quatre branches de PtBuA est la suivante.

Dans un schlenk muni d'un barreau aimanté sont introduits successivement :

- 1g de carbonate d'éthylène ( $1,13 \cdot 10^{-2}$  mol),
- 0,017g de tétrakis bromométhyle benzène TBMB ( $M=449,83$ g/mol,  $3,78 \cdot 10^{-5}$  mol),
- 0,092g de 2-2' bipyridyle ( $5,89 \cdot 10^{-4}$  mol)
- et 0,041g de CuBr ( $2,85 \cdot 10^{-4}$  mol) tel que  $\frac{[\text{CuBr}]}{[2-2' \text{ bipyridyle}]} = 0,5$ .

Le schlenk est alors mis sous vide puis 10ml( $6,9 \cdot 10^{-5}$  mol) de monomère acrylate de *tertio*-butyle sont ajoutés. Le mélange réactionnel est alors dégazé trois fois minimum par une série de cycles congélation-décongélation. Le mélange est ensuite plongé dans un bain d'huile à 100°C tout en étant sous agitation. La solution devient marron après 2 à 3 minutes. Après 72 heures de réaction, le mélange réactionnel est dilué dans du THF et passé sur une colonne d'alumine afin d'éliminer les sels de cuivre. La solution obtenue est précipitée dans un mélange eau/méthanol (10:90 v/v) puis le précipité est séché sous vide puis caractérisé par CES et RMN  $^1\text{H}$ .

Pour les étoiles à 6 branches, le même protocole est suivi mais cette fois avec l'hexakis bromométhyle benzène (amorceur hexafonctionnel,  $M=303,99$ g/mol).

Quelques synthèses ont aussi été réalisées en changeant de ligand, avec la pentaméthyle diéthylène PMDETA ( $M=173,3 \text{ g/mol}$ ,  $\rho=0,83\text{g/cm}^3$ ). Dans ces conditions, en visant une masse molaire de  $120\,000\text{g/mol}$ , on ajoute, comme précédemment, les mêmes quantités de CE, TBMB, CuBr, puis  $120\mu\text{l}$  de solution de PMDETA ( $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ), le même processus est ensuite mis en place.

## **I.2. HYDROLYSE DES ÉTOILES DE PTBUA**

L'hydrolyse des étoiles de PtBuA est effectuée pour déprotéger les fonctions esters et pour obtenir des étoiles de poly(acide acrylique) PAA. Le protocole est le suivant : les étoiles de PtBuA sont dissoutes dans du dichlorométhane puis un excès important d'acide trifluoroacétique ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $M=114\text{g/mol}$ ) est ajouté sous azote (typiquement  $9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  de  $\text{CF}_3\text{COOH}$  pour  $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  de PtBuA). Le mélange est mis sous agitation 1 heure à  $0^\circ\text{C}$  puis 1 heure à température ambiante. A la fin de la réaction, la solution est sous forme d'une "gélatine" marron. Après évaporation du solvant, le polymère brut est alors dissout dans l'eau (la solubilisation demande une nuit). Le polymère est ensuite précipité dans l'acétonitrile puis caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  pour voir la disparition du signal correspondant aux groupements esters.

## **I.3. NEUTRALISATION DES ÉTOILES DE PAA**

Les étoiles de PAA obtenues sont dissoutes dans l'eau puis des solutions de NaOH ( $M=39,99\text{g/mol}$ ), CsOH ( $M=149,92\text{g/mol}$ ) ou RbOH ( $M=102,48\text{g/mol}$ ) sont ajoutées en excès pour obtenir respectivement des étoiles polyélectrolytes présentant Na, Cs ou Rb comme contre-ion. Les solutions de NaOH sont préparées à partir de pastilles de soude alors que pour les solutions de CsOH ou RbOH, des solutions commerciales (Aldrich) à 50% en poids sont utilisées.

Typiquement, la quantité d'hydroxyde ajoutée est telle que  $n_{\text{NaOH,RbOH ou CsOH}} = 3 n_{\text{fonctions acides}}$ . Le mélange réactionnel est mis sous agitation à température ambiante pendant une semaine.

Les solutions sont ensuite dialysées pendant une semaine avec des membranes Spectra/Pores (laissant passer des masses molaires égales ou inférieures à  $1\,000\text{g/mol}$ ), puis lyophilisées afin d'obtenir des étoiles polyélectrolytes sous forme de poudre. Les produits obtenus sont alors conservés à l'abri de l'air et de la lumière.

## II. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTÉRISATION

### II.1. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE CES

La chromatographie d'exclusion stérique a permis de caractériser les échantillons de poly(acrylate de *tertio*-butyle) PtBuA (environ 3mg/ml) à température ambiante. L'appareil utilisé, de marque Waters, est équipé de quatre colonnes TSK de porosités différentes (G2000HXL, G3000HXL, G4000HXL, G5000HXL), il est muni d'une double détection : un détecteur réfractométrique (Varian star 9040) et un détecteur spectrométrique UV à 254 nm (Varian Prostar 340). Le THF est utilisé comme éluant et le débit est de 1 ml/min. Calibré à l'aide de standard de polystyrène PS linéaire, la CES classique ne peut permettre la détermination exacte des masses molaires pour des polymères présentant une nature chimique très différente. Les masses alors obtenues avec d'autres types de polymères linéaires sont des masses en équivalent PS. Elles ne constituent de bonnes approximations que dans le cas où l'on considère des macromolécules linéaires de rigidité comparable à celle du PS. Dans le cas où l'on s'intéresse à des macromolécules en étoile (comme tous les polymères ramifiés), la CES ne permet pas l'obtention des masses molaires absolues puisque les étoiles présentent un volume hydrodynamique plus petit que les linéaires équivalents. Dans ces cas, elle peut cependant être utilisée pour déterminer l'indice de polymolécularité  $I_p$ , appelé aussi indice de polymétrie, égal au rapport de la masse molaire moyenne en poids sur celle moyenne en nombre :  $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$ .

Pour déterminer la masse réelle de nos polymères en étoile, il faut utiliser un étalonnage universel en considérant la variation du volume hydrodynamique  $[\eta]M$ , où  $[\eta]$  représente la viscosité intrinsèque du polymère, en fonction du volume d'éluion  $V$ . En pratique, pour utiliser la loi universelle  $\log([\eta]M)=f(V)$ , il faut connaître la loi de Mark Houvink du couple polymère/solvant que l'on étudie ou bien utiliser un détecteur viscosimétrique couplé à l'appareil. C'est ce dernier dispositif qui nous a permis de déterminer les masses molaires de nos échantillons (avec des concentrations de 8mg/ml  $K=0,0004$  et  $\alpha=0,5$ ). L'appareil utilisé, de marque Waters (Alliance GPCV2000) utilise le tétrachlorobenzène comme éluant à 150°C, avec un débit de 1ml/min. Il est équipé de trois colonnes de porosités différentes (2 Styragel HT6E et Styragel HT2E) et est muni d'une double détection : un réfractomètre couplé à un détecteur viscosimétrique.

## **II.2. SPECTROSCOPIE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE RMN**

L'analyse des échantillons par RMN a été réalisée avec un appareil Bruker AC200, à une fréquence de 200 MHz en ce qui concerne la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du proton (90 MHz pour le carbone) et à température ambiante. Les échantillons de PtBuA ont été dissouts dans le chloroforme deutérié ( $\text{CDCl}_3$ , pic caractéristique à 7,26 ppm) puis introduits dans un tube de 5mm de diamètre, tandis que l'eau lourde ( $\text{D}_2\text{O}$ , pic caractéristique à 4,79 ppm) a été utilisée comme solvant des échantillons de polyacide acrylique. Dans tous les cas, la concentration des échantillons est de l'ordre de 50mg/ml.

## **II.3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER IRFT**

Les spectres infrarouge ont été réalisés avec un spectromètre Nicolet Avatar 360 présentant un faisceau de 0,6mm de diamètre, une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et un domaine spectral compris entre  $7400\text{ cm}^{-1}$  et  $375\text{ cm}^{-1}$ . Les différents échantillons ont été analysés qualitativement après évaporation d'une goutte de solution à 1mg/ml sur un wafer de silicium. Les spectres obtenus ont, dans tous les cas, été corrigés par un "blanc" (spectre du wafer de silicium).

## **II.4. ANALYSES ÉLÉMENTAIRES**

Les analyses élémentaires réalisées sur nos échantillons ont permis la détermination du taux de neutralisation des étoiles en dosant les contre-ions (Na, Cs, Rb). Ces analyses sont les seules qui n'ont pas été effectuées par nos propres soins. Elles ont été réalisées par le service central d'analyse du CNRS de Vernaison (69).

## **II.5. LA DIFFUSION DE LUMIÈRE**

Les mesures de diffusion de la lumière statique et dynamique ont été effectuées avec le goniomètre ALV 5000 Laser (ALV, Allemagne) visible sur l'Image 1.

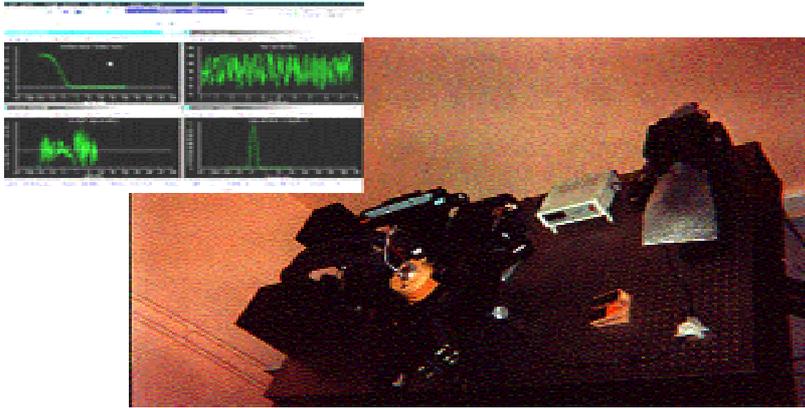


Image 1 : Photographie de l'appareil de diffusion de lumière ALV 5000

La source du rayonnement est un laser hélium-néon dont la longueur d'onde  $\lambda$  est égale à 632,8 nm. Les mesures ont été réalisées à 25°C, grâce à un bain thermostaté qui permet de contrôler et de maintenir une température constante. Les solutions utilisées ont été préparées selon le protocole suivant. L'eau dé-ionisée, utilisée comme solvant pour tous nos systèmes, a été filtrée avec des filtres Millipores en acétate de cellulose présentant une taille de pores égale à 0,1  $\mu\text{m}$ . Le produit brut lyophilisé est alors dissout avec cette eau préalablement filtrée et la solution obtenue est agitée durant deux jours à 30°C. 2ml de cette solution sont ensuite introduits directement dans les cellules de diffusion (de 1 cm de diamètre) après filtration avec des filtres Millipores en acétate de cellulose caractérisés par une taille de pores égale à 0,22  $\mu\text{m}$  afin d'éliminer toutes les impuretés. L'intensité diffusée est alors reportée en fonction du vecteur d'onde  $q$  défini par  $q = \frac{4\pi}{\lambda_0} n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 632,8\text{nm}$ ),  $n$  l'indice de réfraction du milieu ( $n = 1,33$ ) et  $\theta$  l'angle de diffusion.

Nous pouvons noter que toutes les mesures ont été réalisées pour des angles de diffusion  $\theta$  supérieurs à 40°. En effet, en dessous de cet angle la statistique n'est pas bonne du fait de l'utilisation de l'eau comme solvant.

### II.5.1. DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIÈRE

L'intensité diffusée a été mesurée entre  $40^\circ < \theta < 140^\circ$  par pas de 10°. Chaque mesure, correspondant à 3 accumulations de 5 secondes chacune, est répétée automatiquement jusqu'à ce que l'erreur statistique soit inférieure à 5%. Toutes les intensités diffusées ont été normalisées par le toluène, utilisé comme standard, et corrigées par l'intensité du solvant qui est soustraite du signal obtenu.

## **II.5.2. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE**

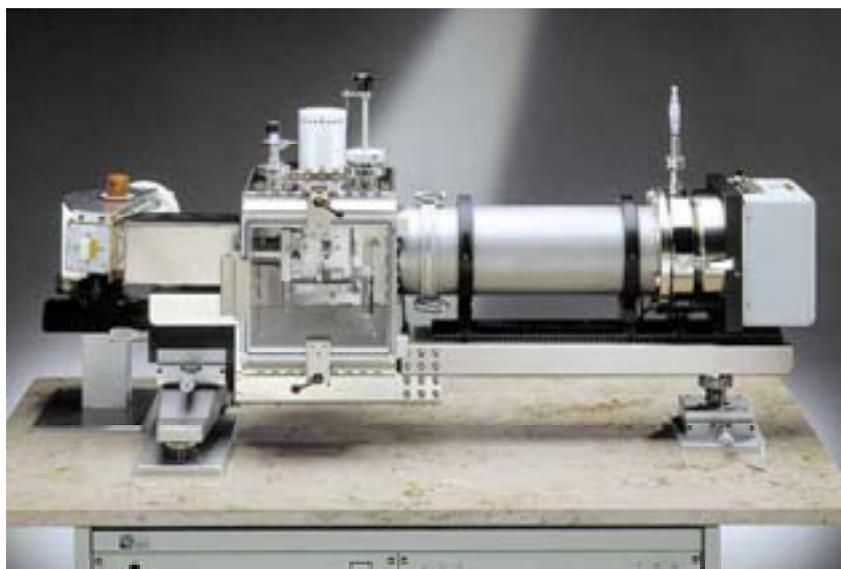
Les mesures ont été réalisées à six angles distincts ( $\theta = 50, 60, 80, 90, 100$  et  $120^\circ$ ) et sur une période de 5 minutes (par angle). Les fonctions de corrélation ainsi obtenues sont ensuite traitées selon la méthode Contin permettant de déterminer le nombre de populations présentes ainsi que leurs caractéristiques (temps de relaxation).

## **II.6. DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES.**

La diffusion de rayons X aux petits angles communément notée SAXS (d'après le terme anglosaxon: Small Angle X ray Scattering) est une technique que nous avons largement employée pour caractériser nos solutions d'étoiles de polyélectrolytes. Certaines mesures ont été réalisées au laboratoire même (LCPO, Bordeaux), d'autres à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities, Grenoble) avec la collaboration de Cyrille Rochas (local contact).

### **II.6.1. DIFFUSION CLASSIQUE**

Au LCPO, les mesures de diffusion ont été effectuées sur l'appareil Nanostar SAXS System de Bruker AXS (voir image ci-dessous) équipé d'une source de rayons X ( $\text{Cu-K}\alpha=1,54\text{\AA}$ ) travaillant à 45kV et 30mA. La distance entre l'échantillon et le détecteur peut être réglée à 23, 65 ou 105cm.



*Image 2 : Photographie de l'appareil de rayons X aux petits angles Nanostar SAXS*

Les échantillons préparés par dissolution du produit lyophilisé dans l'eau désionisée, sont alors déposés dans des capillaires en quartz de 2mm de diamètre. Ces derniers sont ensuite installés dans une enceinte mise sous vide pour effectuer les mesures.

L'intensité diffusée par les capillaires contenant les solutions de polyélectrolytes est corrigée par la réponse du détecteur, par le "dark" (intensité diffusée sans échantillon) ainsi que par les transmissions. L'intensité du solvant et celle du capillaire sont aussi soustraites au signal obtenu pour ne considérer que la diffusion due à nos systèmes polyélectrolytes en étoile. Les intensités diffusées obtenues sont alors reportées en fonction du vecteur d'onde  $q$  défini par la distance échantillon/détecteur et par la taille du détecteur (Tableau 16).

Distance échantillon/détecteur (en cm)	Domaine du vecteur d'onde $q$ (en $\text{\AA}^{-1}$ )
23	$0,1 < q < 1$
65	$0,02 < q < 0,35$
105	$0,01 < q < 0,2$

Tableau 16 : domaines du vecteur d'onde obtenus selon la distance entre l'échantillon et le détecteur

Notons que le temps de comptage dans ces conditions, dans la gamme de concentration étudiée, est de 15 heures par échantillon.

A l'ESRF, les expériences de diffusion ont été réalisées sur la ligne française BM02 (CRG-D2AM), avec un rayonnement monochromatique incident d'énergie égale à 15 keV et présentant une section de  $0,3*0,3\text{mm}^2$ . Le montage comprend un détecteur bidimensionnel CDD (Princeton Instruments) de  $1242*1152$  pixels. Les solutions (0,5 ml) à étudier sont déposées dans des portes-échantillons en acier inoxydable présentant un chemin optique de 1mm fermé par deux fenêtres de mica de  $25\mu\text{m}$  d'épaisseur. La distance échantillon/détecteur a été fixée à 1m, ce qui permet d'avoir une fenêtre de  $q$  comprise entre 0,02 et  $0,3 \text{\AA}^{-1}$ . Le temps d'exposition a été de 300 secondes par échantillon. Comme précédemment, l'intensité diffusée par les différents échantillons est corrigée de la réponse du détecteur, du *dark*, du solvant, de la cellule puis des transmissions.

## II.6.2. DIFFUSION ANOMALE

Ces expériences de diffusion anormale ont aussi été réalisées à l'ESRF sur la ligne BM02, que nous venons de décrire précédemment. Les solutions de poly(acrylate de rubidium) ont été passées dans les mêmes portes-échantillons.

Cependant, pour réaliser ce type de diffusion, l'énergie monochromatique du faisceau incident varie de part et d'autre de l'énergie seuil du contre-ion (autour de 15,2 keV dans le cas du Rb), déterminée par des scans en énergie entre 14,9 et 15,3 keV (30 secondes par scan). Ainsi, nous avons étudié l'intensité diffusée à six énergies différentes : 14,9 15,08 15,15 15,18 15,193 et 15,197 keV et à deux distances échantillon/détecteur 129 et 51,5 cm permettant respectivement d'obtenir les fenêtres de vecteur d'onde  $q$  comprises entre 0,02 et 0,3 Å<sup>-1</sup> et entre 0,02 et 0,7 Å<sup>-1</sup>. Le temps d'exposition a été de 50 secondes. Les intensités diffusées obtenues ont été corrigés en suivant le même protocole qu'en diffusion classique.

## **II.7. DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES**

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin LLB, à Saclay (réacteur Orphée) sur la ligne PAXY avec la collaboration de Laurence Noiret. La longueur d'onde incidente du rayonnement est égale à  $\lambda = 5\text{Å}$ . La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 2m ; le détecteur est un multidétecteur à deux dimensions (64\*64cm<sup>2</sup>). Les échantillons sont préparés par dissolution du produit brut lyophilisé dans le D<sub>2</sub>O puis placés dans les cellules adéquates, les mesures ont été effectuées à température ambiante. Le temps de pose nécessaire pour effectuer des mesures correctes a été de 3 heures par échantillon. 0,5 ml était la quantité nécessaire de solution pour remplir les cellules. Comme pour les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles, l'intensité diffusée a été corrigée selon un processus identique.

## **II.8. MESURES VISCOSIMÉTRIQUES**

Les mesures viscosimétriques ont été réalisées sur l'appareil RheoStress 300 de Thermohaake (voir Image 3) équipé d'un système de régulation de température permettant de contrôler et de maintenir une température constante.

Les expériences ont été effectuées à 22°C (à 0,05°C près). Pour effectuer les mesures de viscosité en fonction du cisaillement  $\dot{\gamma}$ , 8 ml de solution sont nécessaires en travaillant avec la géométrie de type couette (2 cylindres coaxiaux DG41Ti). La plupart de ces expériences ont été réalisées à des taux de cisaillement inférieur à 1000 s<sup>-1</sup> pour se trouver dans les conditions newtoniennes. En ce qui concerne les mesures dynamiques de viscosité (détermination de G' et G''), les mesures ont été réalisées avec la géométrie plan-plan de diamètre 2cm (PP20) avec 2 ml de solution et à la même température que précédemment.



*Image 3: RheoStress 300*



# **BIBLIOGRAPHIE**



## Bibliographie

- [1] R. M. Fuoss, *Science* **1948**, *108*, 545.
- [2] H. Staudinger and E. Urech, *Helv. Chim. Acta* **1929**, *12*, 1107.
- [3] H. Matsuoka and N. Ise, *Adv. Polym. Sci.* **1994**, *114*, 187.
- [4] W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *143*, 113.
- [5] W. Kern, *Z. Phys. Chem. A* **1938**, *181*, 249.
- [6] W. Kern, *Z. Phys. Chem. A* **1939**, *184*, 197.
- [7] W. Kuhn, O. Kunzle and A. Katchalsky, *Helv. Chim. Acta* **1948**, *31*, 1994.
- [8] N. Imai and T. Onishi, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1115.
- [9] T. Onishi, N. Imai and F. Oosawa, *J. Phys. Soc. Jap.* **1960**, *15*, 896.
- [10] G. S. Manning, *Annual Rev. Phys. Chem.* **1972**, *23*, 117.
- [11] G. S. Manning, *Q. Rev. Biophys.* **1978**, *11*, 179.
- [12] G. V. Ramanathan and C. P. Woodbury, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4133.
- [13] T. Nicolai and M. Mandel, *Macromolecules* **1989**, 2348.
- [14] S. Paoletti, J. C. Benegas, S. Pantano and A. Vetere, *Biopolym.* **1999**, *50*, 705.
- [15] H. Zimm and M. Le Bret, *Biopolym.* **1984**, *23*, 271.
- [16] P. Ander and M. Kardan, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2431.
- [17] J. W. Klein and B. R. Ware, *J. Chem. Phys.* **1884**, *80*, 1334.
- [18] M. J. Stevens and K. Kremer, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1670.
- [19] H. Schiessel and P. Pincus, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7953.
- [20] H. Schiessel, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5673.
- [21] T. Odijk, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 477.
- [22] J. Skolnick and M. Fixman, *Macromolecules* **1977**, *10*, 944.
- [23] T. Odijk and A. C. Houwaart, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1978**, *16*, 627.
- [24] T. Odijk, *Macromolecules* **1979**, *12*, 688.
- [25] M. Tricot, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1698.
- [26] M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 6346.
- [27] M. Le Bret, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 6243.
- [28] N. Borovoch, H. Eisenberg and Z. Kam, *Biopolym.* **1981**, *20*, 231.
- [29] P. J. Hagerman, *Biopolym.* **1981**, *20*, 1503.
- [30] Y. Muroga, I. Noda and M. Nagasawa, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1576.
- [31] J. Plestil, Y. M. Ostanevich, V. Y. Bezzabotonov, D. Hlavata and J. Labsky, *Polymer* **1986**, *27*, 839.

## Bibliographie

- [32] J. Plestil, D. Hlavata, J. Labsky, Y. M. Ostanevich and V. Y. Bezzabotonov, *Polymer* **1987**, 28, 213.
- [33] J. L. Barrat and J. F. Joanny, *Europhys. Lett.* **1993**, 24, 333.
- [34] B.-Y. Ha and D. Thirumalai, *Macromolecules* **1995**, 28, 577.
- [35] M. Ullner and C. E. Woodward, *Macromolecules* **2002**, 35, 1437.
- [36] W. F. Reed, S. Ghosh, G. Medjahdi and J. Francois, *Macromolecules* **1991**, 24(23), 6189.
- [37] L. W. Fisher, A. R. Sochor and J. S. Tan, *Macromolecules* **1977**, 10, 949.
- [38] E. Buhler and F. Boué, *Eur. Phys. J. E* **2003**, 10, 89.
- [39] K. Nishida, H. Urakawa, K. Kaji, B. Gabrys and J. S. Higgins, *Polymer* **1997**, 38, 6083.
- [40] H. H. Trimm and B. R. Jennings, *Biochem. J.* **1983**, 213, 671.
- [41] C. E. Reed and W. F. Reed, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 8479.
- [42] S. Lifson and A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.* **1954**, 13, 43.
- [43] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco and F. Brochard, *J. Phys. France* **1976**, 37, 1461.
- [44] K. Kaji, T. Urakawa, T. Kanaya and R. Kitamaru, *J. Phys. France* **1988**, 49, 993.
- [45] T. Witten and P. Pincus, *Europhys. Lett.* **1987**, 3, 315.
- [46] N. Ise, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1986**, 25, 323.
- [47] N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura and Y. Hiragi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7901.
- [48] K. S. Schmitz, M. Lu and J. Gauntt, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 5059.
- [49] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein and S. P. Obukhov, *Macromolecules* **1996**, 29, 2974.
- [50] H. J. Limbach and C. Holm, *Comp. Phys. Comm.* **2002**, 147, 321.
- [51] A. V. Dobrynin and M. Rubinstein, *Macromolecules* **1999**, 32, 915.
- [52] T. A. Vilgis, A. Johner and J. F. Joanny, *Eur. Phys. J. E* **2000**, 3, 289.
- [53] F. J. Solis and M. O. De la Cruz, *Macromolecules* **1998**, 31, 5502.
- [54] J. P. Cotton and M. Moan, *J. Physique-Lettres* **1976**, 37, 75.
- [55] D. P. Riley and G. Oster, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 107.
- [56] M. Nierlich, C. E. Williams, F. Boue, J. P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinaudo and P. G. De Gennes, *J. Phys. France* **1979**, 40, 701.
- [57] M. Drifford, J. P. Dalbiez, K. Tabti and P. Tivant, *J. Chim. Phys.* **1985**, 82, 571.
- [58] R. Krause, E. E. Maier, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, S. F. Schulz and R. Weber, *Physica A* **1989**, 160, 135.

## Bibliographie

- [59] R. Borsali in *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, S. K. Tripathy, J. Kumar and S. Nalwa, American Scientific Publishers, Los Angeles **2002**, 249
- [60] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya and T. Shibano, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4084.
- [61] I. Morfin, W. F. Reed, M. Rinaudo and R. Borsali, *J. Phys. II France* **1994**, *4*, 1001.
- [62] M. Milas, M. Rinaudo, R. Duplessix, R. Borsali and P. Lindner, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3119.
- [63] R. Borsali, H. Nguyen and R. Pecora, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1548.
- [64] L. Wang and V. A. Bloomfield, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5791.
- [65] R. Borsali, *Macromol. Chem. Phys* **1996**, *197*, 3947.
- [66] J. P. Martenot, J. C. Galin, C. Picot and G. Weill, *J. Phys. France* **1989**, *50*, 493.
- [67] H. Matsuoka, D. Schwahn and N. Ise, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4227.
- [68] M. Villetti, R. Borsali, O. Diat, V. Soldi and K. Fukada, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9418.
- [69] W. Essafi, F. Lafuma and C. E. Williams, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *9*, 261.
- [70] N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto and Y. Ishii, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3294.
- [71] M. Nierlich, F. Boue, A. Lapp and R. Oberthur, *J. Phys. France* **1985**, *46*, 649.
- [72] M. H. J. Koch, Z. Sayers, P. Sicre and D. Svergun, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4904.
- [73] L. Harnau and P. Reineker, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 437.
- [74] S. Förster and M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 53.
- [75] T. A. Vilgis and R. Borsali, *Phys. Rev. A.* **1991**, *43*, 6857.
- [76] P. Pfeuty, *J. Phys. Colloq. Fr.* **1978**, *39*, C2.
- [77] A. R. Khokhlov and K. A. Kachaturian, *Polymer* **1982**, *23*, 1742.
- [78] K. Nishida, K. Kaji and T. Kanaya, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2472.
- [79] W. Essafi, F. Lafuma and C. E. Williams, *J. Phys. II France* **1995**, *5*, 1269.
- [80] F. Boue, J. P. Cotton, A. Lapp and G. Jannink, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 2562.
- [81] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1099.
- [82] M. Sedlak in *Light Scattering. Principles and development*, B. W., Clarendon Press, Oxford **1996**, 120
- [83] S. Förster, M. Schmidt and M. Antonietti, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4008.
- [84] O. Krattky, *Kolloid-Z.* **1962**, *182*, 7.
- [85] R. Koyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, *34*, 1029.
- [86] W. Burchard and K. Kajiwara, *Proc. R. Soc. London, A* **1970**, *316*, 185.
- [87] S. C. Lin, W. I. Lee and J. M. Schurr, *Biopolym.* **1978**, *17*, 1041.

## Bibliographie

- [88] F. Grüner, W. P. Lehmann, H. Fahlbusch and R. Weber, *J. Phys. A* **1981**, *14*, L307.
- [89] R. S. Koene and M. Mandel, *Macromolecules* **1983**, *16*, 973.
- [90] M. Drifford and J. P. Dalbiez, *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L311.
- [91] M. Drifford and J. P. Dalbiez, *Biopolym.* **1985**, *24*, 1501.
- [92] M. Sedlak, C. Konak, P. Stepanek and J. Jakes, *Polymer* **1987**, *28*, 873.
- [93] M. Schmidt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 89.
- [94] M. Sedlak and E. J. Amis, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 817.
- [95] B. D. Ermi and E. J. Amis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7378.
- [96] S. Förster, M. Schmidt and M. Antonietti, *Polymer* **1990**, *31*, 781.
- [97] J. J. Tanahatoe and M. E. Kuil, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9233.
- [98] J. J. Tanahatoe and M. E. Kuil, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10839.
- [99] R. S. Koene and M. Mandel, *Macromolecules* **1983**, *16*, 220.
- [100] R. G. Smits, M. E. Kuil and M. Mandel, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6808.
- [101] R. S. Koene, T. Nicolai and M. Mandel, *Macromolecules* **1983**, *16*, 227.
- [102] M. Sedlak, *Langmuir* **1999**, *15*, 4045.
- [103] M. Sedlak, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1158.
- [104] F. Schosseler, F. Ilmain and S. J. Candau, *Macromolecules* **1991**, *24*, 225.
- [105] *"Dynamic light scattering"*, B. J. Berne and R. Pecora, New York **1996**
- [106] B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 242.
- [107] M. Sedlak, C. Konak and J. Labsky, *Polymer* **1991**, *32*, 1688.
- [108] J. J. Tanahatoe and M. E. Kuil, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5905.
- [109] M. Sedlak, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10140.
- [110] X. Li and W. F. Reed, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4568.
- [111] J. Ray and G. S. Manning, *Langmuir* **1994**, *10*, 2450.
- [112] B. Y. Ha and A. J. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1289.
- [113] M. J. Stevens, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 101.
- [114] S. Ghosh, R. M. Peitzsch and W. F. Reed, *Biopolym.* **1992**, *32*, 1105.
- [115] A. Topp, L. Belkoura and D. Woermann, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5392.
- [116] R. M. Peitzsch, M. J. Burt and W. F. Reed, *Macromolecules* **1992**, *25*, 806.
- [117] M. Sedlak, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5236.
- [118] D. F. Hodgson and E. J. Amis, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4581.
- [119] M. Muthukumar, *Polymer* **2001**, *42*, 5921.
- [120] R. W. Rosser, N. Nemoto, J. L. Schrag and J. D. Ferry, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1974**, *16*, 1031.

## Bibliographie

- [121] H. Eisenberg and J. Pouyet, *J. Polym. Sci.* **1954**, *13*, 85.
- [122] R. L. Darskus, D. O. Jordon, T. Kuruscev and M. L. Martin, *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3*, 1941.
- [123] J. Yamanaka, H. Matsuoka, H. Kitano, M. Hasegawa and N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 587.
- [124] M. Antonietti, A. Briel and S. Förster, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 7795.
- [125] I. Roure, M. Rinaudo, M. Milas and E. Frollini, *Polymer* **1998**, *39*, 5441.
- [126] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya and N. Fanjat, *Polymer* **2002**, *43*, 1295.
- [127] J. Cohen, Z. Priel and Y. Rabin, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7111.
- [128] C. D. Boris and R. H. Colby, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5746.
- [129] W. E. Krause, J. S. Tan and R. H. Colby, *J. Polym. Sci. : Part B* **1999**, *37*, 3429.
- [130] J. Yamanaka, H. Matsuoka, H. Kitano, N. Ise, T. Yamaguchi, S. Saeki and M. Tsubokawa, *Langmuir* **1991**, *7*, 1928.
- [131] J. Cohen and Z. Priel, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 9062.
- [132] H. Vink, *Polymer* **1992**, *33*, 3711.
- [133] K. Nishida, K. Kaji and T. Kanaya, *Polymer* **2001**, *42*, 8657.
- [134] D. T. F. Pals and J. J. Hermans, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 733.
- [135] C. Rochas, A. Domard and M. Rinaudo, *Polymer* **1979**, *20*, 76.
- [136] Y. Mylonas, G. Staikos and M. Ullner, *Polymer* **1999**, *40*, 6841.
- [137] D. F. Hodgson and E. J. Amis in *Polyelectrolytes Science and Technology*, M. Hara, Marcel Dekker, Inc, New York **1993**, 127
- [138] Y. Rabin, *Phys. Rev. A* **1987**, *35*, 3579.
- [139] H. Hess and R. Klein, *Adv. Polym. Sci.* **1982**, *32*, 173.
- [140] R. Borsali and T. A. Vilgis, *Macromol. Theory Simul.* **1994**, *3*, 73.
- [141] A. V. Dobrynin, W. E. Krause, J. S. Tan and R. H. Colby, *J. Polym. Sci. B* **1999**, *37*, 3429.
- [142] A. J. Konop and R. H. Colby, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2803.
- [143] H. Yamakawa and M. Fujii, *Macromolecules* **1974**, *7*, 128.
- [144] T. Kitano, A. Taguchi, I. Noda and M. Nagasawa, *Macromolecules* **1980**, *13*, 57.
- [145] M. Milas, M. Rinaudo and R. Borsali, *Carbohydr. Research. Brazil* **1993**, *45*, 46.
- [146] K.-F. Lin and H.-L. Cheng, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4961.
- [147] J. Roovers in *Star and hyperbranched polymers*, M. K. Mishra and S. Kobayashi, Marcel Dekker, Inc., New York **1999**, 285
- [148] W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, *48*, 1.

## Bibliographie

- [149] M. Daoud and J. P. Cotton, *J. Phys. France* **1982**, 43, 531.
- [150] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn and T. M. Birshtein, *Macromolecules* **1991**, 24, 140.
- [151] N. Khasat, R. W. Pennisi, N. Hadjichristidis and L. J. Fetters, *Macromolecules* **1988**, 21, 1100.
- [152] D. Richter, O. Jucknischke, L. Willner, L. J. Fetters, M. Lin, J. S. Huang, J. Roovers, C. Toporovski and L. L. Zhou, *J. Phys. IV France* **1993**, 3, 1993.
- [153] P. Pincus, *Macromolecules* **1991**, 24, 2912.
- [154] O. V. Borisov, *J. Phys. II France* **1996**, 6, 1.
- [155] O. V. Borisov and E. B. Zhulina, *Eur. Phys. J. B* **1998**, 4, 205.
- [156] N. Dann and M. Tirrell, *Macromolecules* **1993**, 26, 4310.
- [157] O. V. Borisov and M. Daoud, *Macromolecules* **2001**, 34, 8286.
- [158] J. K. Wolterink, F. A. M. Leermakers, G. J. Fleer, L. K. Koopal, E. B. Zhulina and O. V. Borisov, *Macromolecules* **1999**, 32, 2365.
- [159] A. Jusufi, C. N. Likos and H. Löwen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 18301.1.
- [160] J. K. Wolterink, J. Van Dale, M. A. Cohen Stuart, L. K. Koopal, E. B. Zhulina and O. V. Borisov, *Macromolecules* **2002**, 35, 9176.
- [161] J. W. Mays, *Polym. Comm.* **1990**, 31, 170.
- [162] M. Heinrich, M. Rawiso, J. G. Zilliox, P. Lesieur and J. P. Simon, *Eur. Phys. J. E* **2001**, 4, 131.
- [163] X. Guo and M. Ballauff, *Langmuir* **2000**, 16, 8719.
- [164] Q. De Robillard, X. Guo, M. Ballauff and T. Narayanan, *Macromolecules* **2000**, 33, 9109.
- [165] N. Dingenouts, R. Merckle, X. Guo, T. Narayanan, G. Goerigk and M. Ballauff, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 578.
- [166] J. R. Schaefgen and J. P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2709.
- [167] J. Mays, N. Hadjichristidis and L. J. Fetters, *Polymer* **1988**, 29, 680.
- [168] D. Held and A. X. E. Muller, *Macromol. Symp.* **2000**, 157, 225.
- [169] A. Lebreton, *Synthèse de polymères en étoile par amorçage pluricarbanionique*, Université de Bordeaux-1, **2002**
- [170] M. Sawamoto, H. Shohi, M. Sawamoto, H. Fukui and T. Higashimura, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1994**, 11, 1609.
- [171] M. Schappacher and A. Deffieux, *Macromolecules* **1992**, 25, 6744.
- [172] S. Kobayashi, H. Uyama and Y. Narita, *Macromolecules* **1992**, 25, 3232.

## Bibliographie

- [173] S. Jacob, I. Majoros and J. P. Kennedy, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8631.
- [174] J. E. Puskas and C. J. Wilds, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1998**, *36*, 85.
- [175] Z. Zhu, J. Rider, C. Y. Yank, M. E. Gilmartin and G. E. Wnek, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7330.
- [176] R. P. Quirck, T. Yoo, Y. Lee, J. Kim and B. Lee, *Adv. Polym. Sci.* **2000**,
- [177] B. Comanata, B. Noren and J. Roovers, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1609.
- [178] D. Taton, M. Saule, J. Logan, R. Duran, S. Hou, E. L. Chaikov and Y. Gnanou, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1669.
- [179] K. Y. Baek, K. Masami and M. Sawamoto, *Macromolecules* **2001**, *34*, 215.
- [180] X. Zhang, J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2340.
- [181] C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185.
- [182] I. Li, B. A. Howell, A. Elladoury, P. E. Kastl and D. B. Priddy, *Polym. Prepr.* **1995**, *36*, 469.
- [183] J. S. Wang, D. Greszta and K. Matyjaszewski, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *73*, 416.
- [184] J. Ueda, M. Matsuyama, M. Kamigaito and M. Sawamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 557.
- [185] A. M. Kasko, A. M. Heintz and C. Pugh, *Macromolecules* **1998**, *31*, 256.
- [186] Y. Gnanou, S. Robin, O. Guerret and J. L. Couturier, *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 1352.
- [187] B. Barboiu and V. Percec, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8626.
- [188] P. Moschogianni, S. Pispas and N. Hadjichristidis, *J. Polym. Chem. Part A* **2000**, *39*, 650.
- [189] V. Percec, B. Barboiu, T. K. Bera, M. Van Der Sluis, R. B. Grubbs and J. M. Frechet, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 4776.
- [190] S. Angot, S. K. Murthy, D. Taton and Y. Gnanou, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7218.
- [191] D. R. Robello, A. Andre, T. A. McCovick, A. Kraus and T. H. Mourey, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9334.
- [192] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *176*, 1168.
- [193] K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [194] M. Kamigaito, T. Ando and M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.
- [195] G. Moad, E. Rizzardo and D. H. Salomon, *Macromolecules* **1982**, *15*, 909.
- [196] D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J. P. Finet, P. Tordo and Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929.
- [197] K. Matyjaszewski in *Controlled/Living Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, American Chemical Society, Washington **2000**, 2

## Bibliographie

- [198] C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana and M. Wittaker, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **2003**, *41*, 365.
- [199] M. S. Kharash, E. V. Jensen and W. H. Hurry, *Science* **1945**, *102*, 128.
- [200] J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [201] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto and T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [202] K. A. Davis and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4039.
- [203] J. Xia, S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5958.
- [204] P. Moschogianni, S. Pipas and N. Hadjichristidis, *J Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 650.
- [205] K. Matyjaszewski, Y. Kakagawa and C. B. Jasieczek, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1535.
- [206] K. A. Davis, H. Paik and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1767.
- [207] S. G. Gaynor, S. Edelman and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1079.
- [208] S. Pascual, B. Coutin, M. Tardi, A. Polton and J.-P. Vairon, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1432.
- [209] S. Angot, *Polymerisation radicalaire controlee par transfert d'atome: synthese et caracterisation de (co)polymeres en etoile et dendritiques*, Université de Bordeaux-1, **1999**
- [210] L. Xue, U. S. Agarwal and P. J. Lemstra, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8650.
- [211] X. Zhang, J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2340.
- [212] R. Francis, B. Lepoittevin, D. Taton and Y. Gnanou, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9001.
- [213] D. E. Koppel, *J.Chem.Phys.* **1972**, *57*, 4814.
- [214] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 229.
- [215] K. Nishida, K. Kaji, K. Kiriya and T. Kanaya in *Polyelectrolytes*, I. Noda and E. Kokufuta, Yamada Science Foundation, Osaka **1999**, 137
- [216] Q. De Robillard, X. Guo, N. Dingenouts and M. Ballauff, *Macromol. Symp.* **2001**, *164*, 81.
- [217] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Table* **1993**, *54*, 181.
- [218] S. Brennan and P. L. Cowan, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 850.
- [219] S. Lecommandoux, F. Chécot, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, A. Brulet and J. P. Cotton, *Macromolecules* **2002**, 8878.
- [220] *"Rheologie of Industrial Polysaccharides : Theory and Applications"*, R. Lapasin and S. Pricl, Glaxgow **1995**
- [221] P. D. Ross and U. P. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1311.

## Bibliographie

- [222] J. Hen and U. P. Strauss, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1013.
- [223] M. Hara, A. H. Lee and J. Wu, *J. Polym. Sci., Part B* **1987**, 25, 1407.
- [224] M. Hara in *Polyelectrolytes Science and Technology*, M. Hara, Marcel Dekker, Inc, New York **1993**, 193
- [225] P. A. Lovell in *Comprehensive Polymer Science*, C. B. C. Price, Pergamon Press, **1989**, 173
- [226] H. Zimm and W. Kilb, *J. Polym. Sci.* **1959**, 37, 19.
- [227] S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.* **1979**, 30, 89.



Les polyélectrolytes sont des polymères chargés qui présentent, du fait des charges qu'ils contiennent le long de leur chaîne, des interactions électrostatiques. Ces dernières confèrent au matériau des propriétés différentes vis à vis de celles des polymères neutres qui ont souvent été décrites comme anormales, particulières ou extraordinaires. Même si les recherches sur les polyélectrolytes linéaires sont nombreuses, les études concernant des systèmes avec une architecture contrôlée plus complexe, comme les étoiles, demeurent rares d'un point de vue expérimental. L'idée maîtresse de notre étude consiste à combiner deux facteurs fondamentaux, du point de vue des propriétés qui en découlent : l'aspect polyélectrolyte et l'aspect architectural. Dans un premier temps, la synthèse d'étoiles polyélectrolytes de type polyacrylate avec différents contre-ions (sodium, césium et rubidium) et avec deux fonctionnalités (quatre et six branches) a été réalisée. Ensuite, cette étude, l'une des premières sur des systèmes polyélectrolytes en étoile d'un point de vue expérimental, a pu mettre en évidence la structure et la dynamique de ces systèmes par diffusion de rayonnement (lumière, neutrons, RX) et rhéologie.

*Mots clés : polyélectrolyte, polymère, étoile, polyacrylate, polymérisation radicalaire, diffusion de lumière, diffusion de rayons X, viscosité*

Polyelectrolytes which are charged polymers present electrostatic interactions due to the charges along the polymer chains. These interactions lead to different properties as compared with neutral polymers. These properties were often described as anomalous, particular or extraordinary. Even if linear polyelectrolyte studies are numerous, there are only few experimental research works regarding systems with more complex architecture like stars. The aim of this work is to associate two fundamental aspects : architectural and polyelectrolyte aspects. First, we performed the synthesis of polyacrylate polyelectrolyte stars with different counterions (sodium, cesium and rubidium) and with two functionalities (4-arm and 6-arm stars). Then, we showed clearly the system structure and dynamic using scattering techniques (light, neutrons or X-ray) and viscosimetric results. To our knowledge, this work is one of the first experimental study regarding polyelectrolyte stars.

*Key words : polyelectrolyte, polymer, star, polyacrylate, radical polymerization, light scattering, X-ray scattering, viscosity*