



HAL
open science

Interaction et structure de copolymères neutres-chargés dissymétriques en solution aqueuse

François Muller

► **To cite this version:**

François Muller. Interaction et structure de copolymères neutres-chargés dissymétriques en solution aqueuse. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université de la Rochelle, 2000. Français. NNT: . tel-00001847

HAL Id: tel-00001847

<https://theses.hal.science/tel-00001847>

Submitted on 21 Oct 2002

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE
SERVICE DE PHYSIQUE DE L'ÉTAT CONDENSÉ — CEA-SACLAY

spécialité : Physique des liquides

présentée par :

François MULLER

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de la Rochelle

**INTERACTION ET STRUCTURE DE
COPOLYMÈRES NEUTRES-CHARGÉS
DISSYMÉTRIQUES EN SOLUTION AQUEUSE.**

Soutenue le 1 Décembre 2000 devant la Commission d'examen :

M. J.F Joanny - Rapporteur
M. G. Porte - Rapporteur
M. M. Daoud - Président
M. P. Auroy
M. P. Guenoun
M. J. Janca - Directeur de thèse

A ma grand-mère.

Remerciements

Cette thèse a été co-financée par le Commissariat à l'Energie Atomique et par la région Poitou-Charentes. Je suis reconnaissant à ces deux organismes de leur soutien. Elle s'est déroulée au Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA de Saclay et au Pôle des sciences de l'Université de la Rochelle. Je remercie Messieurs Hammann et Allard de m'y avoir accueilli.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Messieurs Joanny et Porte d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit, ainsi qu'à Monsieur Auroy d'avoir accepté de participer au jury.

Monsieur Daoud m'a fait un immense plaisir en acceptant de présider ce jury et je l'en remercie.

Je remercie Josef Janca d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Sa disponibilité et ses compétences ont été une aide inestimable pour les expériences d'électrophorèse capillaire lors de mes séjours rochellais.

Patrick Guenoun m'a proposé ce sujet de thèse. J'ai eu énormément de plaisir à travailler avec lui tout le long de ces trois années. La rigueur de travail qu'il attendait de moi, ses connaissances, sa disponibilité et sa bonne humeur ont toujours été un grand soutien. Je le remercie sincèrement.

Michel Delsanti a collaboré à ce travail dès le départ. Les discussions furent toujours très instructives et l'ensemble du travail a bénéficié de ses avis éclairés et de ses nombreuses connaissances. Je l'en remercie. Sans copolymères, ce travail n'aurait pas pu avoir lieu. Toute ma gratitude à Jinchuan Yang et Jimmy Mays pour cette synthèse et pour leur disponibilité à toutes mes questions malgré la distance séparant l'Essonne et l'Alabama. Un merci particulier à Loïc Auvray et Philippe Fontaine. Leurs conseils et leurs compétences respectives en diffusion de neutrons et de rayons X ont été d'un grand secours lors des expériences au LLB et à l'ILL et lors des expériences au LURE et à l'ESRF.

Durant ces trois années de thèse de nombreuses personnes ont contribué à l'avancement du travail. La collaboration et les discussions avec Pierre Gareil et Hervé Cottet sur l'électrophorèse capillaire furent très agréables et riches en enseignement. Patricia Lixon m'a très gentiment permis d'utiliser son appareil d'électrophorèse capillaire ; la caractérisation des solutions après dialyse lui doit beaucoup. L'analyse des facteurs de structure partiels a fortement bénéficié des discussions avec Luc Belloni. Le temps accordé sur les grands instruments est précieux ; l'accueil de Pierre Lesieur au Lure, de Bruno Demé à l'ILL et de Peter Boesecke à l'ESRF a contribué à en faire bon usage.

De nombreuses personnes ont contribué, au quotidien, à l'environnement scientifique et amical. Un grand merci à Natalia Gospodnova et Christelle Rébéré pour leur bonne humeur lorsque je débarquais à la Rochelle sans crier gare, ainsi qu'à Lucia Loyer qui a su garder calme et gentillesse malgré toutes les péripéties que j'ai pu lui soumettre. Merci de tout coeur à Mme Marciano pour son aide efficace et gentille lors de mes démêlés administratifs. Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Interfaces. Merci à Jean Daillant pour m'avoir mis le pied à l'étrier en m'accueillant en stage de DEA au sein du groupe. Merci à Alan Braslau et Gilbert Zalczer pour toutes les discussions et les conseils que j'ai pu glaner auprès d'eux.

Merci à Daniel Luzet et à Christian Blot pour leur disponibilité et leur aide précieuse en toutes occasions. Les divers sifflements annonçant leur présence me manqueront. Merci à Michel Alba d'avoir accepté de participer à l'une des expériences à l'ESRF et de m'avoir fait profiter de son expérience des synchrotrons. Merci aussi pour le prêt de son vélo lors de cette expérience et pour les innombrables sandwiches et canettes de coca-lights ramenés au cours de la rédaction. Je remercie Marco Bonetti pour l'accueil dans son domaine lors des expériences de lumière et pour sa joyeuse fausse mauvaise humeur. Un grand merci à Frédéric Dubreuil, à Guillaume Romet-Lemonne et à Jacques Jestin pour leur relecture attentive des chapitres de ce manuscrit. J'espère que leur fin de thèse se passera bien, ainsi que le début de celle d'Antonio Checco.

J'aimerais remercier les personnes qui ont contribué à cette thèse de manière plus indirecte. Un énorme merci à Sandrine, ainsi qu'à Jacques, pour le prêt de leur voiture respective à la fin de la rédaction ; la mienne ayant malheureusement fini par abdiquer. Toutes les personnes ayant travaillé un jour sur le plateau de Saclay comprendront la bénédiction d'un tel prêt. Merci à mes parents pour toute l'aide et l'attention prodiguées, ainsi qu'à Cathy et Ghislain. Merci à Gilles, Thomas, Emilie, Dimitri, Frédérique, Cyril pour leur amitié. Enfin merci à toutes les personnes rencontrées au long de ces trois années, pour les bons et les mauvais moments, et qui font tout le sel de la vie.

Table des matières

Introduction générale	vii
1 Description du système	3
1.1 Description théorique	3
1.1.1 Introduction	3
1.1.2 Les polyélectrolytes linéaires	3
1.1.3 Les copolymères diblocs neutres-chargés	8
1.1.4 Les brosses polyélectrolytes	12
1.1.5 Autres approches dans le cas dominé par le sel	15
1.1.6 Interactions à l'intérieur des micelles et entre micelles	16
1.2 Description des copolymères utilisés	17
1.2.1 Introduction	17
1.2.2 Mode de préparation	17
1.3 Etat des parties neutres à température ambiante	21
1.4 Conclusion du Chapitre 1	22
2 De larges objets diffusants	29
2.1 La diffusion quasi-élastique de la lumière	29
2.1.1 Introduction	29
2.1.2 Principe de la diffusion quasi-élastique de la lumière	30
2.1.3 Que mesure-t-on en DQEL ?	31
2.1.4 Les détections homodyne et hétérodyne	32
2.1.5 Configuration expérimentale	32
2.1.6 Le traitement des données	34
2.1.7 Le rayon hydrodynamique	35
2.2 Les résultats obtenus	36
2.2.1 Introduction	36
2.2.2 Les fonctions de corrélation $g(t)$	36
2.2.3 Résultats de la méthode des cumulants et de la méthode du maximum d'entropie	37
2.2.4 Discussion sur les tailles	39
2.2.5 Influence de l'ajout d'électrolyte	41
2.3 Conclusion du chapitre 2	42

3	Structure d'une micelle et corrélations entre micelles	49
3.1	La diffusion de neutrons aux petits angles	50
3.1.1	Introduction	50
3.1.2	Principe de la diffusion de neutrons aux petits angles	51
3.1.3	Le traitement de données	54
3.1.4	Normalisation par la transmission et l'épaisseur	55
3.1.5	Soustraction des contributions parasites	55
3.1.6	Mesures absolues d'intensité	57
3.1.7	Les spectromètres utilisés	59
3.1.8	Configuration et choix expérimentaux	60
3.1.9	Conclusion	62
3.2	Le coeur des micelles	63
3.2.1	Introduction	63
3.2.2	Les solutions	63
3.2.3	Les spectres de diffusion obtenus	64
3.2.4	Le facteur de forme des coeurs	67
3.2.5	Caractéristiques des micelles	72
3.3	Les corrélations entre micelles	76
3.3.1	Evolution des pics de corrélation en fonction de la concentration en électrolyte	81
3.3.2	Conclusion	81
3.4	La couronne chargée en régime dilué	82
3.4.1	Introduction	82
3.4.2	Les solutions	83
3.4.3	Mesure de la taille de la couronne	83
3.4.4	Le facteur de forme de la couronne	85
3.4.5	L'ajustement du profil de la couronne	87
3.4.6	L'origine des pics d'interaction	91
3.4.7	Influence de la concentration en électrolyte	91
3.4.8	Le profil moyen en fonction de la concentration en électrolyte	95
3.4.9	Conclusion	100
3.5	Les couronnes en régime concentré	101
3.5.1	Introduction	101
3.5.2	Les solutions	101
3.5.3	Les spectres de diffusion obtenus	102
3.5.4	Contraction ou interpénétration?	107
3.5.5	Influence de la concentration en électrolyte	110
3.5.6	Conclusion	117
3.6	Conclusion du Chapitre 3	118

4	Localisation des contre-ions	125
4.1	La diffusion de rayons X aux petits angles	125
4.1.1	Introduction	125
4.1.2	Principe et utilisation du rayonnement synchrotron	126
4.1.3	Différences avec les expériences de DNPA	128
4.1.4	Rayons X et variation de contraste	130
4.1.5	Les spectromètres utilisés	132
4.1.6	Le traitement des données	133
4.1.7	Soustraction d'un échantillon témoin	134
4.1.8	Choix expérimentaux	135
4.1.9	Conclusion	137
4.2	Echange et condensation des contre-ions	137
4.2.1	Introduction	137
4.2.2	Principe de la dialyse	138
4.2.3	La concentration en polymère après dialyse	139
4.2.4	La concentration en électrolyte après dialyse	141
4.2.5	Conclusion	145
4.3	Les facteurs de structure partiels	146
4.3.1	Les spectres de diffusion obtenus	146
4.3.2	Influence du cœur	147
4.3.3	La diffusion de la couronne	147
4.3.4	Extraction des facteurs de structure partiels	149
4.3.5	Le cas du copolymère 251/52 en régime dilué	153
4.3.6	Conclusion	155
4.4	Conclusion du Chapitre 4	156
5	Comportement des micelles sous électrophorèse capillaire	161
5.1	L'électrophorèse capillaire	161
5.1.1	Introduction	161
5.1.2	La mobilité électrophorétique	162
5.1.3	Mobilité électrophorétique d'un copolymère dibloc	163
5.1.4	Les configurations expérimentales	163
5.2	Les résultats	164
5.2.1	Influence de la température	167
5.2.2	Influence du champ électrique	168
5.3	Conclusion du Chapitre 5	169
	Conclusion générale	175
	Quelques rappels mathématiques	183
	Calcul du facteur de forme d'une sphère	185
	Calcul du facteur de forme d'un bâton	187

Introduction générale

Introduction générale

Qu'y-a-t-il de commun entre un clavier d'ordinateur, un gant de chirurgie, une laine polaire et une poêle de type TEFAL ? Tous ces matériaux contiennent des polymères. Au quotidien, souvent sans le savoir, nous cotoyons les polymères : nos salles de bains, nos cuisines (intérieur du frigidaire compris), nos placards, nos voitures sont autant d'endroits où ils abondent. Ils sont tellement présents dans notre environnement qu'ils sont devenus familiers.

Les polymères sont de longues chaînes constituées de la répétition d'un motif moléculaire de base appelé monomère. Nous pouvons en trouver certains dans la nature, comme le caoutchouc naturel ou les protéines ; d'autres ont été synthétisés dans les laboratoires, comme par exemple le polystyrène. La chimie des polymères a aussi permis de synthétiser ces molécules sous forme de multiblocs (n polymères attachés chimiquement les uns aux autres) comme par exemple les polymères diblocs ou les polymères greffés.

Cet ensemble constitue une famille chimique aux propriétés et aux applications innombrables : tous les matériaux appelés couramment plastiques sont en fait des polymères moulés à chaud. Ils sont retrouvés sous des formes aussi variées, de manière non exhaustive, que les meubles de jardin, les brosses à dents, les poubelles des villes, les tableaux de bord des voitures, les claviers et les touches des ordinateurs, et dans toutes sortes de panneaux et de coques protégeant des mécanismes (réveil électronique, téléviseur, écran d'ordinateur...). L'industrie moderne de l'emballage exploite abondamment la possibilité de conditionner les polymères sous forme de films : sacs plastiques, films transparents protecteurs, ou bouteilles plastiques. Cette industrie n'est pas la seule à utiliser cette propriété car on retrouve les films de polymères dans des confections aussi diverses que les bandes magnétiques, les vernis à ongles ou les gants de chirurgie. L'industrie textile, quant à elle, utilise la possibilité de conditionner les polymères en fils. Le précurseur et l'exemple le plus célèbre est le NYLON. Depuis, nous retrouvons des polymères, par exemple, dans les vêtements imperméables (type K-WAY), dans la laine polaire ou dans les vêtements élastiques (LYCRA). Les propriétés adhésives des polymères sont utilisées dans les produits de type colle, rubans adhésifs, les joints (Silicone) et bien sur dans le célèbre POST-IT. A l'inverse, le revêtement des poêles (type TEFAL), par exemple, utilise les propriétés anti-adhésives. Nous retrouvons dans les semelles des chaussures ou dans les pneus, une utilisation des propriétés élastiques des polymères. Les cosmétiques, les peintures, les dentrifrices utilisent, à la fois, les propriétés rhéologiques et les propriétés de solubilité dans un solvant, des chaînes polymères.

Nous nous intéressons spécifiquement aux propriétés en solutions des polymères. Plus particulièrement, nous nous intéressons aux propriétés des polymères solubles dans les solvants polaires tels que l'eau. Tous les polymères ne possèdent pas cette propriété. En effet, la grande

majorité des polymères sont essentiellement constitués de liaison carbone-hydrogène : ils ne sont donc pas solubles dans l'eau mais dans les solvants organiques. La majeure partie des polymères solubles dans l'eau sont des polymères chargés, appelés polyélectrolytes. Ils doivent généralement leur solubilité à un groupement ionisable porté par le monomère. Dans l'eau, ce groupement se dissocie en un monomère chargé et un contre-ion. Mais bien plus que de simples polymères auxquels des charges ont été ajoutées, les polyélectrolytes possèdent des propriétés très spécifiques qui font d'eux une famille à part entière.

Du point de vue industriel, la nécessité d'utiliser des solvants moins polluants a provoqué un vif intérêt ces dernières années pour ce type de molécules. De plus, leur dualité de système chargé et hydrosoluble leur ouvre des applications potentielles en biologie ou dans le milieu médical. L'adsorption successive sur une surface de polyélectrolyte cationique (charge +) et anionique (charge -) permet la création de multicouches de polyélectrolytes. Decher et Möhwald ont récemment montré qu'il était possible de conditionner ce nouveau type de membranes en vésicules creuses et d'envisager une délivrance contrôlée de médicaments. Actuellement, la majeure partie des applications utilise les propriétés des polyélectrolytes au voisinage d'une surface. En effet, les polyélectrolytes semblent pouvoir jouer un rôle essentiel dans la protection de surfaces. Alors que les polymères neutres permettent une stabilisation uniquement stérique pour empêcher la floculation de suspensions colloïdales comme par exemple les peintures, les polyélectrolytes permettent d'obtenir en plus une contribution électrostatique qui est répulsive et à longue portée. Ainsi ils apparaissent comme les molécules les mieux adaptées à la stabilisation des dispersions colloïdales. Toutefois, il est difficile de venir greffer des chaînes de polymères sur des particules nanométriques (colloïdes). Il est tout aussi difficile de contrôler l'adsorption de ces chaînes.

L'utilisation de copolymères diblocs neutres-chargés apparaît comme une solution. Ces molécules sont des polymères constitués de deux polymères attachés l'un à l'autre chimiquement par une liaison covalente. L'un est un polymère neutre, l'autre est un polyélectrolyte. En présence d'une surface hydrophobe dans la solution aqueuse, ces molécules peuvent venir s'adsorber spontanément sur la surface grâce à la partie neutre qui est en mauvais solvant. Il est évident que la solubilité en milieu aqueux de ces molécules dépend de la longueur respective des deux blocs. Les copolymères dissymétriques avec une courte partie neutre et une longue partie chargée seront très hydrosolubles. Ce sont les propriétés des solutions aqueuses de ces molécules qui seront discutées dans ce manuscrit.

En solution (simplement de l'eau), ces copolymères s'auto-associent par les parties neutres. Le type de structure ainsi formée dépendra aussi de la longueur respective des deux blocs : on peut obtenir la formation de structures de forme sphérique ou cylindrique ou bien des phases lamellaires.

Nous nous sommes intéressés principalement au cas de l'auto-association en micelles sphériques. Ces micelles sont composées d'un coeur neutre (les parties neutres associées) duquel émergent les parties chargées en une large couronne. L'étude de ce type d'objet présente de nombreux avantages tant pour les applications que du point de vue fondamental. En effet, une micelle sphérique chargée ressemble fortement à un colloïde sur lequel des chaînes polyélectrolytes ont été greffées : les micelles sphériques sont de bons systèmes modèles pour tester la protection des suspensions de particules colloïdales. De manière plus fonda-

mentale, l'étude de la couronne chargée est un bon système pour étudier certaines propriétés des polyélectrolytes en solution. Une compréhension et une maîtrise complète des propriétés des polyélectrolytes en solution ne sont pas encore acquises. Malgré de nombreuses études, à la fois expérimentales et théoriques, il existe encore plusieurs zones d'ombres dans le comportement des polyélectrolytes. Aux propriétés que nous pouvons appeler classiques des polymères, s'ajoutent des effets liés aux charges et aux contre-ions, tels que la condensation des contre-ions sur la chaîne, la distribution de ces contre-ions, l'écrantage mutuel des charges entre chaînes, etc... Tous ces effets ne peuvent être traités séparément, ce qui rend la situation théorique des polyélectrolytes en solution plus complexe que la théorie des polymères neutres.

P. Guenoun et ses collaborateurs avaient commencé à étudier les copolymères diblocs neutres-chargés dissymétriques, lorsque mon travail de thèse a débuté avec eux. Notamment, ils ont montré que des copolymères, composés de poly(styrène sulfonate) sodium pour la longue partie chargée et de poly(éthylène-alt-propylène) ou de poly(tertbutylstyrène) pour la courte partie neutre, s'associent en micelles sphériques. Mon travail a consisté à poursuivre et à étendre l'étude de ces copolymères en étudiant la structure fine des micelles (forme du coeur, conformation des chaînes de la couronne...) ainsi que les interactions de ces micelles (corrélations intra-micelles et extra-micelles).

Le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est une partie introductive au système situant la problématique du sujet. Les éléments théoriques relatifs aux micelles sphériques de polyélectrolytes seront examinés. Nous décrirons notamment le processus d'association ainsi que les brosses de polyélectrolytes. Ce chapitre mettra en avant les propriétés que nous avons essayé de vérifier ou d'étudier. Il sera terminé par une présentation précise des copolymères utilisés. Nous donnerons leur mode de synthèse ainsi que leurs caractéristiques chimiques.

Dans les trois chapitres suivants, nous examinerons les résultats expérimentaux obtenus sur la structure des micelles et sur l'étude des interactions dans les solutions : le second chapitre du manuscrit est consacré à la détermination de la taille des micelles. Nous commencerons par décrire la technique expérimentale choisie afin de mener à bien cette étude : la diffusion quasi-élastique de la lumière. Ensuite les résultats obtenus seront présentés et discutés. Le troisième chapitre est consacré aux expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. Dans un premier temps cette technique expérimentale sera décrite. Les résultats obtenus sur le coeur des micelles (partie neutre) seront présentés et les paramètres structuraux et les propriétés que nous pouvons en déduire seront examinés et discutés. Les propriétés des couronnes polyélectrolytes en régime dilué et en régime concentré seront ensuite étudiées. Le quatrième chapitre est consacré à la détermination du profil des contre-ions à l'intérieur des micelles. La technique expérimentale utilisée est la diffusion de rayons X aux petits angles. Celle-ci sera présentée dans le cadre d'une application aux copolymères chargés. La détermination du profil des contre-ions par cette technique nécessite de dialyser les solutions afin d'échanger les ions. La dialyse des solutions ainsi que leur caractérisation après dialyse seront décrites et discutées. Nous finirons par présenter la méthode employée afin d'extraire le profil des contre-ions des données et par discuter les résultats.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude du comportement par électrophorèse capillaire des solutions micellaires. Le but de ces expériences est d'étudier l'équilibre des solu-

Introduction générale

tions, c'est à dire de déterminer le nombre de chaînes libres par rapport au nombre de chaînes agrégées en micelles en fonction de la concentration en copolymère.

Nous terminerons par donner un résumé des principaux résultats obtenus ainsi que les problèmes restant ouverts et les perspectives dans l'étude de ces solutions.

Pour terminer cette introduction, notons que les références de ce manuscrit sont citées et numérotées par chapitre. Chaque chapitre possède sa propre bibliographie.

Chapitre I

Chapitre 1

Description du système

Ce chapitre est consacré à la description du système, tant du point de vue théorique que du point de vue des molécules étudiées. Dans la première section, nous donnerons une description théorique du système et de la problématique liée à son étude. Dans la deuxième section, nous décrirons la synthèse des copolymères utilisés ainsi que leurs caractéristiques chimiques.

1.1 Description théorique

1.1.1 Introduction

Nous présentons dans cette section les aspects théoriques mis en jeu dans les solutions de copolymères neutres-chargés dissymétriques. Cette description théorique comportera à la fois les aspects polyélectrolytes et les aspects associatifs. Nous ne ferons pas une liste exhaustive de l'ensemble des modèles théoriques existants dans les polyélectrolytes et dans les micelles chargées, mais simplement des éléments nécessaires à la compréhension du système. La chaîne polyélectrolyte linéaire en solution aqueuse sera décrite. Les notions de condensation de contre-ions et de longueur de persistance seront notamment abordées. Une description des copolymères neutres-chargés sera ensuite donnée, ainsi que les problèmes qui s'y rapportent en solution aqueuse. Le cas des brosses polyélectrolytes sera particulièrement discuté. Cette description théorique se terminera par une discussion des interactions existantes entre et dans les structures formées par les copolymères.

1.1.2 Les polyélectrolytes linéaires

Les caractéristiques essentielles d'une chaîne polyélectrolyte en solution aqueuse sont décrites ici. Ces propriétés sont utiles pour l'étude du comportement des parties chargées des copolymères.

Qu'est ce qu'un polyélectrolyte ?

Une chaîne polymère portant des charges électriques est appelée polyélectrolyte. D'un point de vue chimique, les chaînes portent des groupements ionisables susceptibles de se dissocier dans un solvant polaire.

Les charges dissociées sont à l'origine des interactions électrostatiques entre chaînes et entre différents monomères d'une même chaîne. Ces interactions sont très fortes par rapport aux interactions de Van der Waals (de l'ordre de 10 fois plus forte) et à longue portée, ce qui confère aux polyélectrolytes des propriétés très spécifiques.

Une solution de polyélectrolytes en solution aqueuse est alors composée : des chaînes polymères (chargées à cause de la dissociation), appelées les macroions, et de petits ions libres (contre-ions) de charge opposée à celle des macroions.

Le régime dilué

La notion de blob électrostatique décrivant une chaîne polyélectrolyte isolée a été introduit par de Gennes[1].

Pour une telle chaîne (polyélectrolyte linéaire), on introduit une longueur caractéristique, de g_e monomères, à partir de laquelle l'énergie électrostatique à l'intérieur d'une chaîne est du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique.

Considérons, une chaîne gaussienne de taille ξ_e , de g_e monomères et ayant un taux de charges de f . Les contre-ions (monovalents) sont supposés à l'infini. Pour cette chaîne linéaire, l'énergie électrostatique E_{elec} peut être approximée comme :

$$E_{elec} \sim \frac{(f g_e e)^2}{4\pi\epsilon\xi_e} \quad (1.1)$$

avec e la charge élémentaire d'un électron, ϵ la constante diélectrique du solvant.

L'énergie thermique E_{ther} s'exprime par :

$$E_{ther} \sim kT \quad (1.2)$$

avec k la constante de Boltzmann et T la température.

En supposant que ces deux énergies sont du même ordre de grandeur, la relation liant ξ_e , f et g_e est :

$$\frac{(f g_e e)^2}{4\pi\epsilon\xi_e} = kT \quad (1.3)$$

Considérons, maintenant, une chaîne de plus grande masse, c'est à dire constituée de plus de g_e monomères. L'énergie électrostatique domine. La conformation gaussienne n'est pas stable et la chaîne s'étire sous l'effet des répulsions électrostatiques.

Autrement dit, une chaîne polyélectrolyte est constituée d'un enchaînement linéaire de sous unités de taille ξ_e , appelés blobs électrostatiques. Une illustration de la chaîne polyélectrolyte est donnée sur la figure 1.1.

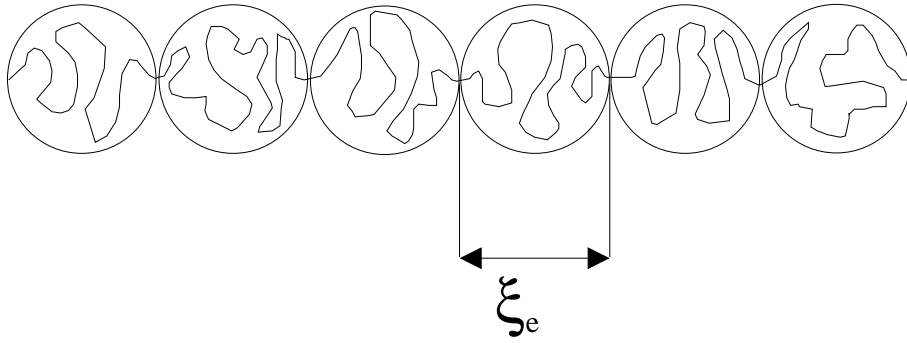


FIG. 1.1 – Illustration d'une chaîne polyélectrolyte en régime dilué

Rigidité de la chaîne polyélectrolyte

Le modèle précédent prévoit une grande rigidité des chaînes polyélectrolytes. En effet, une déformation de la chaîne a pour effet de diminuer la distance entre blobs distants. Comme les interactions électrostatiques sont à longue portée, l'énergie de la chaîne croît. Ainsi, la chaîne sera rigide sur la distance des forces électrostatiques.

La portée de ces forces est de l'ordre de la longueur de Debye, κ^{-1} :

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_b I)^{-1/2} \quad (1.4)$$

avec I la force ionique de la solution, l_b la longueur de Bjerrum qui vaut 0.7 nm dans l'eau pure (cette longueur sera définie plus en avant dans cette section).

La longueur de Debye est très grande par rapport à la taille des chaînes dans le régime dilué. Ainsi, les chaînes polyélectrolytes admettent une rigidité à grande échelle.

Le régime semi-dilué

Lorsque la concentration augmente, les chaînes sont de plus en plus proches les unes des autres. La taille des chaînes devient comparable à la distance qui les sépare. Les chaînes ne sont plus isolées mais interagissent entre elles. Au delà de ces concentrations, elles peuvent s'interpénétrer. Ce régime de concentration est appelé régime semi-dilué.

La longueur de Debye diminue lorsque la concentration augmente. Les blobs d'une même chaîne subissent un écrantage mutuel. Toutefois les chaînes restent rigides sur une longueur, appelée longueur de persistance. La dépendance de cette longueur avec la longueur de Debye reste encore très débattue par les théoriciens[2, 3, 4, 5]. Nous y reviendrons dans le prochain paragraphe.

Dans le régime semi-dilué, la longueur de persistance est très proche de la distance moyenne séparant les chaînes, ξ : l'espace peut être pavé d'une mer de blobs de taille $\xi \sim l_p$. La conformation d'une chaîne polyélectrolyte en régime semi-dilué est illustrée sur la figure 1.2 : elle se présente sous la forme de bâtonnets de longueurs l_p librement joints et distants de $\xi \sim l_p$ les uns des autres.

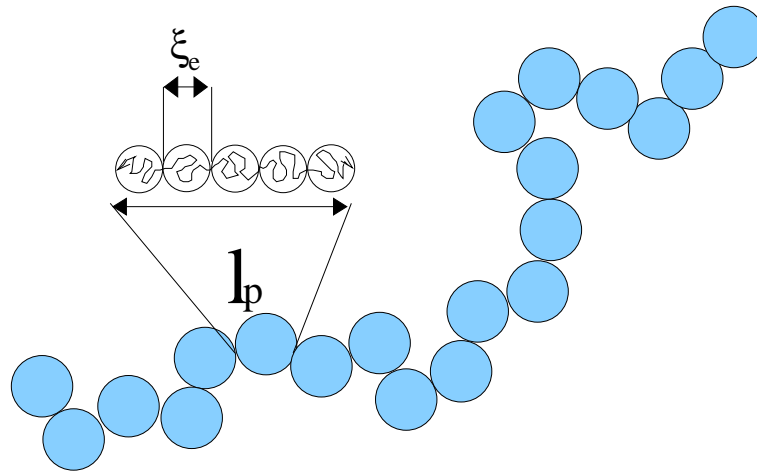


FIG. 1.2 – Illustration de la conformation d'une chaîne polyélectrolyte en régime semi-dilué.

Du point de vue des lois d'échelle, ξ suit une loi de puissance de la concentration[1] :

$$\xi \propto \left(\frac{c}{c^*}\right)^\alpha \quad (1.5)$$

avec c^* la concentration de contact des chaînes.

A la concentration c^* , ξ est égale à la taille de la chaîne, R . On a donc :

$$\xi \propto R \left(\frac{c}{c^*}\right)^\alpha \quad (1.6)$$

La distance ξ est indépendante de R pour des concentrations très au dessus de c^* car c est une longueur caractéristique locale.

R est proportionnel au nombre de monomères de la chaîne, et c^* est proportionnelle à l'inverse du carré de ce nombre de monomères[1]. On en déduit que ξ varie comme :

$$\xi \propto c^{-1/2} \quad (1.7)$$

La distance ξ varie donc selon la même loi de puissance de la concentration que la longueur de Debye : ces deux paramètres sont proportionnels pour $c > c^*$.

Cette loi a été vérifiée expérimentalement pour des chaînes de grande rigidité[6] mais aussi pour des polyélectrolytes intrinsèquement flexibles[7, 8].

Dépendance de la longueur de persistance avec la longueur de Debye

La dépendance de la longueur de persistance d'une chaîne polyélectrolyte avec la longueur de Debye, n'est pas un sujet clos du point de vue théorique.

Il existe deux approches différentes :

Dans l'approche de Barrat et Joanny[2], la longueur de persistance l_p varie comme κ^{-1} . Cette dépendance traduit le fait qu'une chaîne intrinsèquement flexible reste flexible aux petites échelles.

Dans l'approche d'Odjik-Skolnick-Fixman[3, 4] (théorie d'OSF), la longueur de persistance l_p varie comme κ^{-2} . Cette loi traduit le fait que les interactions électrostatiques rigidifient une chaîne polyélectrolyte à toutes les échelles.

De nouvelles approches, comme la récente approche de Netz et Orland par des méthodes variationnelles[5], prédisent qu'il est possible d'avoir l'un ou l'autre de ces comportements selon le régime dans lequel les chaînes se trouvent.

La condensation de Manning

Les précédents modèles considèrent uniquement les répulsions électrostatiques dues aux charges portées par le macroion et ne considèrent pas le rôle des contre-ions. Or ceux-ci peuvent neutraliser certaines charges. Ils peuvent se dissocier totalement du macroion (contre-ions libres) et gagner de l'entropie en solution, ou bien rester associé à une chaîne (condensation), ce qui est favorable énergétiquement mais défavorable entropiquement.

Considérons, une solution de chaînes polyélectrolytes infiniment longues et toutes parallèles (modélisées par des bâtons infinis)[9]. Autour des bâtons, il existe une surface équipotentielle où le potentiel électrostatique s'annule. Cette surface peut être approximée par un cylindre parallèle au bâton (à la chaîne) et d'épaisseur R . D'un point de vue électrostatique, chaque bâton avec ses contre-ions contenus dans le cylindre de rayon R , est indépendant des autres bâtons. C'est donc un modèle de cellule avec une condition aux limites annulant le potentiel électrostatique à la distance R . Le potentiel électrostatique dans la cellule satisfait l'équation de Poisson :

$$\Delta\Psi(r) = -4\pi l_b c_i(r) \quad (1.8)$$

avec $c_i(r)$ la concentration locale en contre-ions à une distance r de la chaîne. La concentration locale $c_i(r)$ est donnée par la statistique de Boltzmann :

$$c_i(r) = c_i e^{[-\Psi(r)]} \quad (1.9)$$

En injectant l'équation précédente dans l'équation 1.8, on obtient l'équation dite de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\Psi(r) = -\kappa^2 e^{[-\Psi(r)]} \quad (1.10)$$

avec la longueur de Debye définie comme $\kappa^2 = 4\pi l_b c_i$.

Cette équation peut être résolue exactement dans le cadre du modèle de cellule[9].

Dans cette approche, la distribution des contre-ions est continue et il n'y a pas d'état condensé proprement dit. Toutefois, proche de la chaîne polyélectrolyte, l'énergie d'interaction entre un contre-ion et la chaîne devient supérieure à kT . C'est la région où $\Psi \gg 1$. L'espace se divise en deux régions : une première région où l'énergie d'interaction entre les contre-ions et la chaîne est supérieure à kT et où les contre-ions sont donc liés à la chaîne. Une seconde région, plus loin de la chaîne où l'énergie d'interaction entre les contre-ions et la chaîne est inférieure à kT et où les contre-ions ne sont donc plus associés à la chaîne[10].

Manning[11] et Oosawa[12] ont utilisé un modèle à deux états : les contre-ions sont soit associés à une chaîne soit dissociés. Ces auteurs ont prévu qu'un équilibre s'instaure entre les populations des ions libres et condensés, de sorte que la distance entre deux charges voisines

du macroion est au minimum égale à la longueur de Bjerrum, l_b . Cette longueur l_b représente la distance séparant deux charges ponctuelles dans un milieu de constante diélectrique ϵ , pour laquelle l'énergie électrostatique entre les charges est égale à l'agitation thermique :

$$l_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT} \quad (1.11)$$

En appelant a la longueur d'un monomère, si tous les monomères portent un groupe ionisable, seuls les contre-ions libres contribueront à la pression osmotique autour de la chaîne polyélectrolyte. La longueur de Bjerrum l_b vaut 0.7 nm dans l'eau pure et a vaut 0.25 nm pour un polyélectrolyte carboné : cela conduit à une renormalisation des charges et à un taux de charge effectif de 30 % (a/l_b contre-ions libres).

En dessous de 30 % de monomères portant un groupement ionisable, les contre-ions seraient tous libres. Au dessus de ce seuil, le taux de charge effectif reste constant, tous les contre-ions ajoutés restent liés à leur chaîne et sont donc condensés autour de celle-ci.

Bien que ce modèle ait été calculé pour un bâton infiniment long, la renormalisation des charges représente une hypothèse dont il faut tenir compte.

Essafi et collaborateurs[8] ont montré expérimentalement que la renormalisation des charges de Manning n'était pas respectée pour des polyélectrolytes à squelette hydrophobe comme le poly(styrène sulfonate) (PSS). Ces auteurs ont montré que la charge effective vaut la renormalisation de Manning, soit 30 % des monomères portant une charge, uniquement pour le cas entièrement chargé (100% de groupes ionisables). Pour les cas de moindre taux de charge, ils ont montré que la charge effective de la chaîne croît linéairement du seuil de solubilité (PSS avec un taux de sulfonation de 30 %) au cas entièrement chargé.

Dans notre cas, les parties polyélectrolytes seront toujours des PSS dont le taux de sulfonation moyen est de 87 %. Nous pouvons, en première approche, considérer les chaînes comme entièrement chargées et donc admettre que la renormalisation de Manning donnera une bonne image du seuil de renormalisation des charges.

1.1.3 Les copolymères diblocs neutres-chargés

Description

Les copolymères diblocs sont des polymères composés de deux polymères chimiquement différents attachés l'un à l'autre. Un copolymère dibloc est illustré sur la figure 1.3.

Lorsque que le bloc B est neutre et le bloc A est polyélectrolyte, la solubilité du copolymère dépend de la longueur respective des deux parties ainsi que du taux de charge de la partie A. Un copolymère symétrique aura tendance à être peu hydrosoluble ; un copolymère dissymétrique, de partie neutre courte et de partie chargée longue, aura tendance à être très hydrosoluble. Dans toute la suite, nous ne considérerons que ce dernier cas.

Ces copolymères peuvent former en solution aqueuse de nombreuses structures par auto-association des parties neutres qui se trouvent en mauvais solvant : sphères, cylindres...

Netz[13] a récemment proposé un diagramme de phases en fonction de la longueur des deux parties. Förster et collaborateurs[14], ont exploré ce diagramme de phases par des expériences

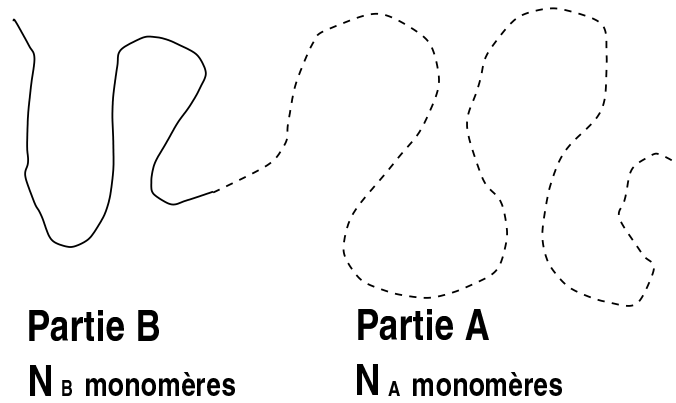


FIG. 1.3 – Schéma représentant un copolymère dibloc A-B.

de diffusion de neutrons aux petits angles. Leurs résultats montrent, notamment, qu'il existe des architectures où diverses morphologies coexistent dans la solution.

Lorsque la partie polyélectrolyte est fortement chargée et que la partie neutre est suffisamment courte, les expériences ont montré que ces copolymères forment des micelles sphériques[15, 16, 17, 18, 19, 20]. Dans la suite de cette section, nous ne décrirons que ce dernier type d'association.

Un tel objet est illustré sur la figure 1.4 (à gauche). Il est formé par un coeur composé des parties neutres auto-associées auquel émerge une couronne formée des parties chargées. Ces objets ont une configuration très similaire aux étoiles de polymères (figure 1.4, à droite). Toutefois, il existe des différences entre les deux. Les étoiles de polymères sont formées par p bras attachés chimiquement en un point. Ce sont des objets définis par leur synthèse, tandis que les micelles se forment par auto-association des chaînes en solution. Le nombre de chaînes, p , formant la micelle peut donc évoluer en fonction des conditions de solubilisation (constante diélectrique du solvant, taux d'électrolyte résiduel...). Il existe un coeur de taille R_c typiquement égal à quelques nanomètres. La taille d'une micelle, R , est la somme de la taille du coeur et de la taille de la couronne, R_s . Une étoile est du point de vue théorique un objet n'ayant pas de coeur central (les chaînes sont attachées en un point). La taille est directement reliée au degré de polymérisation des bras ($\sim R_s$). Toutefois, notons qu'en pratique il est impossible de polymériser un tel objet et qu'il existe toujours un coeur central de quelques nanomètres. Expérimentalement, une étoile est donc un objet très similaire à une micelle sphérique.

La figure 1.4 montre que ces micelles sphériques sont aussi des objets dont la configuration ressemble fortement à un colloïde sur lequel des chaînes polyélectrolytes sont greffées. Ces micelles représentent donc de bons modèles pour étudier de telles solutions colloïdales.

Examinons maintenant de manière plus précise le mécanisme de l'association en solution aqueuse.

Association en solution aqueuse

L'auto-association en micelles des copolymères neutres-chargés dissymétriques résulte de la compétition énergétique entre le gain obtenu par les parties neutres dont la surface de contact

est minimisée avec le solvant (mauvais solvant pour elles) et la pénalité imposée aux parties chargées à cause de leur extension et/ou des interactions électrostatiques et des contre-ions.

Marko et Rabin[21] ont montré que la compétition énergétique n'était pas favorable à une association pour les copolymères fortement chargés et dissymétriques tels que ceux que nous étudions. Or depuis, les expériences ont montré que l'association avait bien lieu[20].

Marko et Rabin considèrent une distribution de contre-ions homogènes dans la micelle : ils ne prennent pas en compte la renormalisation des charges de la couronne et de la possible capture des contre-ions le long des bras. Huang et collaborateurs[22] ont montré que la prise en compte de cette condensation était en faveur de l'association.

Par analogie avec les tensioactifs, l'association est prédite pour débiter au delà d'une concentration appelée concentration micellaire critique, notée c_{cmc} . En dessous de cette concentration, les chaînes sont toutes dissociées et la solution est similaire à une solution de chaînes linéaires. Au delà de cette concentration, les chaînes ajoutées dans la solution, s'agrègent toutes et forment les micelles.

Le potentiel thermodynamique gouvernant la stabilité d'une micelle est l'énergie libre grand canonique[23] :

$$\Omega = F_B + F_A - \mu p \quad (1.12)$$

avec F_B et F_A les énergies libres du coeur formé par les parties neutres et de la couronne, respectivement, et μ le potentiel chimique donné de la solution.

L'énergie libre F_B est dominée par le terme de tension de surface :

$$F_B = 4\pi\gamma R_c^2 \quad (1.13)$$

avec R_c le rayon du coeur.

Le rayon R_c est généralement considéré comme dense, constitué par un fondu des parties neutres. Dans ce cas, nous pouvons l'exprimer par[23] :

$$R_c = a \left(\frac{3pN_B}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (1.14)$$

avec a la taille d'un monomère de la partie B.

L'énergie libre F_A est la somme d'une contribution élastique, d'une contribution électrostatique et d'une contribution entropique des contre-ions :

$$F_A = \frac{pR_s^2}{N_A a^2} + l_b \frac{(f_{eff} p N_A)^2}{R_s} + p f_{eff} N_A \ln(a^3 f_{eff} c) + p N_A f_c \ln \left(\frac{a^3 p N_A f_c}{R_s^3} \right) \quad (1.15)$$

avec a la taille d'un monomère de la partie A.

Le premier terme de l'équation précédente représente l'énergie élastique des chaînes de la couronne, le second terme représente l'énergie électrostatique non écrantée des chaînes de la couronne, le troisième terme représente l'entropie des contre-ions libres de concentration $c_s = f_{eff} c$ où c est la concentration en polymère, et le quatrième terme représente l'entropie des contre-ions confinés dans un volume R_s^3 ($R = R_c + R_s$) avec $f_c = 1 - f_{eff}$.

La structure d'équilibre des micelles est trouvée en minimisant Ω , et les micelles sont stables si cette énergie est négative. La concentration c_{cmc} est alors la concentration pour laquelle Ω est minimale et nulle.

On peut en déduire le nombre de chaînes par micelles au delà de c_{cmc} . Deux approches sont alors possibles. La première est l'approche précédemment citée de Marko et Rabin[21]. Bien que cette approche ne prédit pas de micelles lorsque $N_A > N_B$ (voir plus haut), le profil exact des contre-ions ne semblent pas jouer un rôle capital pour la détermination du nombre de chaînes par micelles. Ces auteurs ont considéré que le terme dominant dans F_A est le terme d'entropie des contre-ions. La loi d'échelle donnant le nombre de chaînes par micelle est alors :

$$p \sim \frac{N_B^2}{N_A^3 f_{eff}^3} \quad (1.16)$$

La seconde approche est celle de Wittmer et Joanny[23]. Ces auteurs ont considéré que le terme dominant est le terme électrostatique. Dans ce cas, la loi d'échelle est :

$$p \sim \frac{N_B^{2/3}}{N_A f_{eff}^{3/4}} \quad (1.17)$$

Nous chercherons à déterminer expérimentalement la loi d'agrégation, c'est à dire à déterminer p en fonction de N_B^α/N_A^β .

La c_{cmc} est prédite comme étant très faible. Par des mesures de fluorescence, Guenoun et collaborateurs[24], ont montré que l'association en micelles sphériques de copolymères poly(tert-butylstyrène)/poly(styrène sulfonate) sodium se faisait pour des concentrations aussi faibles que $2 \cdot 10^{-8}$ à $2 \cdot 10^{-7}$ g/ml. Dans les approches théoriques précédentes[21, 22, 23], la c_{cmc} définit la concentration de chaînes libres dans la solution. Elle ne varie donc plus lorsque la concentration en polymère augmente et ainsi, très rapidement, la concentration en chaînes libres dans la solution devient négligeable par rapport à la concentration en micelles. La vérification de cette approche (existence d'une concentration fixe de chaînes libres) sera un de nos axes de travail.

Les paramètres importants à déterminer

La détermination de la taille R et de R_c permet d'accéder à tous les paramètres structuraux d'une micelle. En effet, la différence entre R et R_c permet de déterminer R_s . De plus, R_c est fonction du nombre de chaînes, p , composant un objet. Ce dernier paramètre doit être nécessairement déterminé expérimentalement pour les micelles.

Alors, la concentration de recouvrement des objets, appelée c^* , peut s'en déduire. C'est la concentration à partir de laquelle les micelles seront en contact, en supposant que les objets gardent une taille invariable lorsqu'ils s'approchent les uns des autres. C'est donc cette concentration qui sépare le régime dilué ($c < c^*$) et le régime concentré ($c > c^*$). Par définition, elle est proche de la concentration interne en polymère d'une micelle. Elle s'exprime par :

$$c_{int} \sim c^* = \frac{3pM_w}{4\pi N_A R^3} \quad (1.18)$$

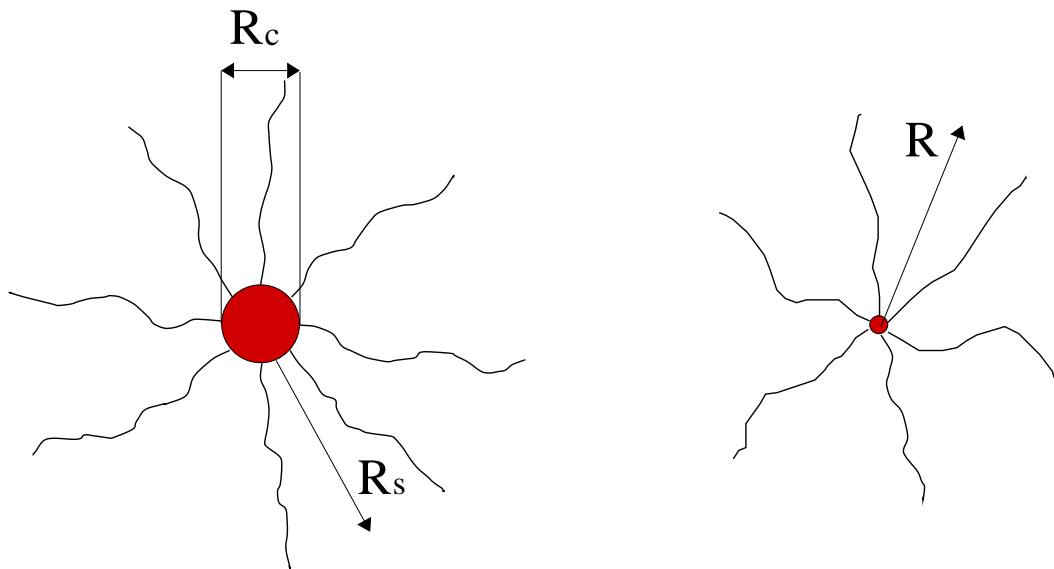


FIG. 1.4 – Illustration d’une micelle (à gauche) et d’une étoile (à droite) de polyélectrolytes en solution aqueuse. Notons que les contre-ions ne sont pas représentés.

avec $(4\pi/3)R^3$ le volume d’une micelle et pM_w/\mathcal{N}_A la masse d’une micelle.

La concentration en contre-ions présents dans une micelle peut alors aussi être déduite. Cette concentration est appelée concentration interne en sel d’une micelle. Elle s’exprime par :

$$S_{int} = \frac{c_{int}}{M_w} f_{int} \mathcal{N}_A \quad (1.19)$$

avec c_{int} la concentration interne en polymère d’une micelle (équation 1.18) en g/l, f_{int} le taux de contre-ions libres présents dans la micelle (qui n’est pas forcément égal au taux de charge effectif f_{eff}).

Il apparaît de l’équation précédente que S_{int} est difficile à déterminer expérimentalement car cette concentration dépend à la fois de la détermination de p et du nombre de contre-ions présents dans une micelle. Ce dernier paramètre dépend de la condensation et de la capacité de la couronne à capturer les contre-ions.

Pincus[25] a montré que la couronne chargée pouvait être vue comme une brosse polyélectrolyte en géométrie sphérique. Décrivons maintenant les caractéristiques de tels objets.

1.1.4 Les brosses polyélectrolytes

Nous présentons les objets que sont les brosses de polyélectrolytes, ainsi que les principaux résultats décrivant le comportement de ces objets.

Qu’est ce qu’une brosse ?

Une brosse de polymère est un assemblage de chaînes attachées par une extrémité à une interface, et pour lequel l’aire allouée par chaîne est plus petite que leur extension en

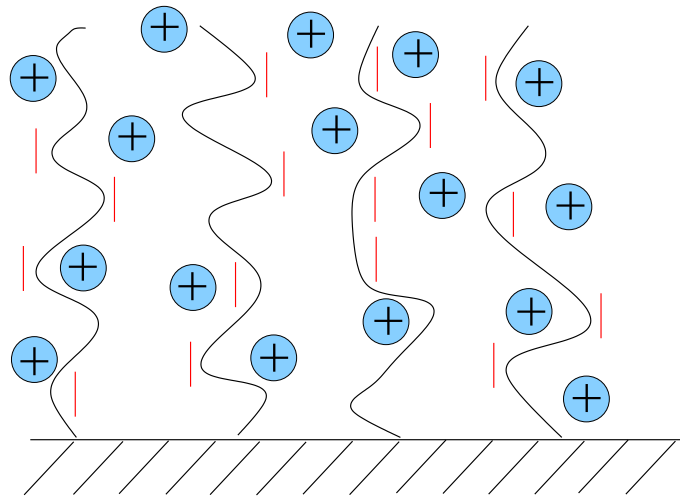


FIG. 1.5 – Schéma d'une brosse plane de polyélectrolytes

volume. Les brosses neutres de polymère ont été décrites par Alexander et de Gennes[26, 27]. Ce modèle n'est pas développé ici. Pincus[25] a construit des lois d'échelles pour les brosses de polyélectrolytes par analogie au modèle de de Gennes-Alexander. Une brosse plane de polyélectrolytes est illustrée sur la figure 1.5.

Le modèle de Pincus

Pincus[25] montre que pour les chaînes de grande masse, l'épaisseur de la brosse, h , est supérieure à la distance, ξ , distance sur laquelle une charge test d'une chaîne est écrantée par les contre-ions (supposés monovalents et distribués uniformément). Ceux-ci restent dans la brosse au voisinage d'une chaîne pour neutraliser les monomères chargés au dépend de leur pression osmotique qui serait abaissée s'ils exploraient un plus grand volume. Par contre, au dessous d'une certaine masse molaire, il montre que $h < \xi$. Le nuage de contre-ions n'est pas confiné au sein de la brosse, qui n'est plus localement neutre. La brosse peut alors être vue en limite comme une surface chargée ou un colloïde chargé dans le cas sphérique.

Dans la suite, nous développerons uniquement le cas où $h \gg \xi$, c'est à dire le cas de longues chaînes polyélectrolytes car c'est le cas rencontré dans notre étude.

Le nuage de contre-ions est assimilé à un gaz parfait et la chaîne polyélectrolyte n'a pas d'effets de volume exclu. Ce cas est souvent rencontré avec les polyélectrolytes qui ne doivent généralement leur solubilité dans l'eau qu'à la présence de leurs charges. L'épaisseur de la brosse résulte alors de la compétition entre la pression osmotique des contre-ions et l'élasticité des chaînes. Afin de simplifier, les monomères, les contre-ions, les électrolytes ajoutés sont supposés avec le même volume moléculaire a^3 . Considérons une brosse polyélectrolyte formée par des chaînes de degré de polymérisation N . Si on appelle la concentration en polymère c , la concentration en contre-ions dans la brosse sera fc car la neutralité électrique de la brosse est localement réalisée. Le nuage de contre-ions étant assimilé à un gaz parfait, la pression

osmotique des contre-ions est :

$$\Pi = kTfc = \frac{kTfN}{d^2h} \quad (1.20)$$

d^2 est l'aire par chaîne.

L'énergie élastique par chaîne est kTh^2/Na^2 . Le volume moyen occupé par une chaîne est d^2h . L'énergie élastique de la brosse est alors :

$$\Pi_{el} = \frac{kTh}{d^2Na^2} \quad (1.21)$$

L'épaisseur de la brosse h se déduit de l'équilibre entre la pression osmotique Π et l'énergie élastique Π_{el} , ce qui donne :

$$h \sim aNf^{1/2} \quad (1.22)$$

L'épaisseur de la brosse varie linéairement avec N . Ce résultat est typique d'une brosse plane. Le modèle de Alexander-de Gennes donne un résultat similaire pour les brosses planes neutres.

La longueur ξ est égale à la longueur de Debye associée à la concentration en contre-ions lorsque le solvant est de l'eau pure :

$$\xi = \sqrt{\frac{ad^2}{4\pi l_b f^{1/2}}} \quad (1.23)$$

La condition $h > \xi$ s'écrit alors :

$$Nf^{3/4} \geq \sqrt{\frac{d^2}{4\pi l_b a}} \quad (1.24)$$

Cette inégalité est toujours vérifiée, sauf pour les très faibles taux de charge et les fortes valeurs de d^2 (brosse de très faible densité). Ainsi l'équation 1.22 est aussi vérifiée dans les mêmes cas.

Dans le cas des brosses planes neutres, la hauteur de la brosse (bien que variant comme N) dépend de d^2 , ce qui n'est pas le cas de l'équation 1.22. La hauteur d'une brosse polyélectrolyte est indépendante de la densité de greffage. Une chaîne polyélectrolyte au sein de la brosse ne ressent l'effet que de ses propres contre-ions à cause de l'effet de confinement de ceux-ci : tout se passe comme si elle était seule à l'interface.

Autre différence avec les brosses neutres, Pincus montre que l'équation 1.22 est valable aussi en géométrie sphérique (au préfacteur numérique près) tant que les chaînes peuvent être considérées comme fortement chargées. Cette loi d'échelle (équation 1.22) reste donc valable pour des chaînes polyélectrolytes adsorbées sur la surface d'un colloïde, contrairement au cas neutre, où dans cette géométrie la taille de la brosse varie en $N^{3/5}$.

Le préfacteur numérique de l'équation 1.22 a été calculé par Borisov et Zhulina[28] et vaut $4\pi/9$ en géométrie plane. Il n'a pas été calculé dans le cas sphérique

L'équation 1.22 a été vérifiée dans le cas des brosses planes de polyélectrolytes[29]. Afin de vérifier cette loi en géométrie sphérique, nous étudierons la variation de la taille de la couronne micellaire R_s en fonction de N_A au chapitre 3.

Considérons maintenant que la brosse est en présence d'eau contenant un sel monovalent à une concentration c_s . La longueur de Debye associée à cette concentration c_s est : $\kappa^{-1} = (8\pi l_b c_s)^{-1/2}$. La comparaison entre la longueur d'écrantage électrostatique κ^{-1} et la longueur de neutralité ξ donne deux régimes distincts quelle que soit la géométrie de la brosse :

- Le premier, pour $\kappa^{-1} \gg \xi$, correspond aux faibles concentrations en sel. Les ions apportés ne passent pas la barrière osmotique présentée par les contre-ions de la brosse. Les électrolytes n'écrantent pas les charges de la brosse. La longueur d'écran reste donc égale à ξ .
- Le second, pour $\kappa^{-1} \ll \xi \ll h$, correspond aux fortes concentrations en sel. Au fur et à mesure que c_s augmente, l'écrantage réduit la pression osmotique des contre-ions. Il faut calculer la pression osmotique en tenant compte de tous les contre-ions présents dans la solution.

La transition entre les deux régimes s'effectue pour une concentration en électrolyte de l'ordre de la concentration en contre-ions contenu dans la brosse, c'est à dire pour la concentration S_{int} qui a été définie un peu plus haut dans ce chapitre.

Toutefois, la variation de la taille de la brosse n'est pas indépendante de la géométrie de celle-ci dans le régime dominé par le sel. Pincus montre que la taille d'une brosse plane varie comme :

$$h \sim N c_s^{-1/3} \quad (1.25)$$

tandis qu'une la taille d'une brosse sphérique :

$$R_s \sim N^{3/5} c_s^{-1/5} \quad (1.26)$$

Ces résultats montrent que les brosses, planes ou sphériques, se contractent sous l'effet du sel et dans les deux cas restent étirées comme des brosses planes neutres en bon solvant[26, 27] ou des brosses sphériques neutres en bon solvant[30].

Toutefois, une brosse sphérique polyélectrolyte est peu sensible à l'addition de sel (exposants faibles). Ceci montre que ce genre d'objet devrait permettre une très bonne stabilité des solutions colloïdales.

L'équation 1.25 a été vérifiée par les expériences dans le cas des brosses planes[31, 32]. La loi d'échelle en géométrie sphérique, quant à elle, n'a pas encore été vérifiée expérimentalement.

Dans le cas sphérique, la détermination expérimentale d'une telle loi pose de nombreux problèmes. En effet, le profil des monomères n'est pas uniforme comme dans le cas plan. En géométrie sphérique, le profil dépend de r (extension radiale) et il y a de plus le profil des fluctuations à prendre en compte. Il faut déterminer la forme exacte des couronnes sous l'effet du sel, c'est à dire qu'il faut déterminer aussi bien le profil global de la couronne que le profil local. De plus, la détermination de la distribution des contre-ions est nécessaire afin de bien comprendre les mécanismes mis en jeu.

1.1.5 Autres approches dans le cas dominé par le sel

D'autres approches plus élaborées ont été effectuées à partir du modèle donné par Pincus. Dans ces approches notamment la longueur de persistance est prise en compte. Nous pouvons

citer l'approche de Dan et Tirrell[33] qui prédit que la taille d'une brosse sphérique varie comme $R_s \sim N^{3/5} c_s^{-2/5}$. Il est à noter que ces auteurs adoptent la théorie d'Odjik-Skolnick-Fixman[3, 4] pour la dépendance de la longueur de persistance avec la longueur de Debye. Nous pouvons aussi citer l'approche de Ross et Pincus[34]. Dans leur modèle, ces auteurs montrent que la taille varie comme $R_s \sim N^{3/5} L_p^{1/5} c_s^{-1/10}$, avec $L_p = l_p + l_e$, où l_p est la longueur de persistance intrinsèque des chaînes, indépendante de la salinité, et l_e la longueur de persistance électrostatique dépendante de la longueur de Debye : $l_e \sim \kappa^{-y}$, avec $y=1$ ou 2 selon l'approche utilisée (voir plus haut dans cette section). Ce modèle permet alors d'exprimer R_s comme $R_s \sim c_s^{-(1+y)/10}$. Comme nous le voyons, la loi d'échelle reliant la taille d'une brosse sphérique à la concentration en électrolyte ajouté n'est pas un sujet clos.

D'un point de vue expérimental, si les mesures indiquent une faible variation de la taille avec le sel[20, 35], la loi d'échelle n'a pas encore été définie clairement. La variation du modèle de Ross et Pincus nous sera utile pour définir cette loi d'échelle. En effet, nous pourrions alors discuter de la valeur de y selon la loi trouvée.

1.1.6 Interactions à l'intérieur des micelles et entre micelles

Dans le régime dilué $c < c^*$

Les interactions entre bras chargés d'une micelle dépendent de la distribution des contre-ions à l'intérieur de l'objet. Dans le cas d'étoiles polyélectrolytes de petite taille (quelques dizaine de nanomètres) et de faible nombre de bras (~ 12), il a été observé des interactions entre bras [36]. L'observation de ces interactions montre que les nuages de contre-ions de chaque bras s'influencent les uns les autres. On peut s'attendre à observer de telles interactions dans la couronne des micelles.

Les interactions entre micelles dans le régime dilué dépendent de la capacité des couronnes à capturer leurs contre-ions. Si une partie des contre-ions libres n'est pas localisée à l'intérieur des micelles, il n'y a pas d'électroneutralité locale. Les micelles sont alors des objets chargés qui peuvent avoir des interactions électrostatiques entre elles, même à des concentrations inférieures à c^* . Ces interactions répulsives auront pour effet d'ordonner les solutions. A cause de l'extension radiale des chaînes de la couronne, la concentration en polymère de la couronne n'est pas constante avec r mais décroît hyperboliquement[30]. Ainsi dans une brosse sphérique de faible nombre de chaînes, la concentration en polymère peut être très faible à la périphérie de la brosse. Il vient de suite que pour les cas où le nombre de bras sera faible, les couronnes auront du mal à capturer leurs contre-ions. On peut donc s'attendre à avoir des interactions électrostatiques entre micelles dans le régime dilué lorsque les couronnes seront de faible densité (une longue partie chargée et un faible nombre d'agrégation), tandis que pour les couronnes de plus grande densité, nous pouvons nous attendre à ce que l'électroneutralité locale soit respectée et donc qu'il n'y ait pas d'interactions entre micelles avant c^* .

Dans le régime concentré $c > c^*$

L'étude des interactions entre micelles est très importante dans ce régime pour la modélisation du comportement des solutions colloïdales protégées par des polyélectrolytes.

Pour les étoiles neutres[37] aucun ordre entre objet n'a été observé avant c^* . A c^* un maximum d'ordre est observé et est interprété comme un maximum de la pression osmotique[38]. Ensuite, au delà de c^* , l'ordre disparaît, ce qui est interprété comme une interpénétration des micelles entre elles[37].

Guenoun et ses collaborateurs[39] ont montré que pour une micelle de forte densité ($p \sim 90$), un ordre apparaît bien à c^* et persiste au delà de c^* . L'existence de cet ordre à de si hautes concentrations est incompatible avec une interpénétration des couronnes. L'interprétation des auteurs est une contraction des couronnes sans interpénétration de celles-ci. Nous chercherons à étendre cette étude à des couronnes de plus faibles densités. Il semble raisonnable de penser que la densité de la couronne aura un effet sur le comportement des micelles au delà de c^* . En effet, à cause de l'extension radiale des bras chargés, les couronnes peu denses pourront s'interpénétrer, sans changer la conformation de leur bras, c'est à dire sans apparition d'interactions entre bras : à la périphérie la concentration en polymère sera toujours faible. Il est aussi raisonnable de penser que, pour des nombres de bras intermédiaires, une interpénétration des couronnes peut avoir lieu comme pour les brosses sphériques neutres.

1.2 Description des copolymères utilisés

1.2.1 Introduction

Nous ne synthétisons pas nous mêmes les copolymères. Ils sont synthétisés par J.W. Mays et son équipe à l'université de l'Alabama (Birmingham, USA). La forte collaboration entre nos deux groupes a permis d'avoir à notre disposition un grand nombre de copolymères d'architectures différentes. Ces copolymères sont composés de poly(styrène sulfonate) (PSSNa) fortement sulfoné pour la partie chargée et de poly(éthylène-alt-propylène) ou de poly(tert-butylstyrène) pour la partie neutre.

Cette section est consacrée à la synthèse et à la caractérisation des copolymères. Le mode de préparation des molécules sera tout d'abord décrit. Puis les caractéristiques obtenues comme le degré de polymérisation des deux parties, la polydispersité, le taux de charge (taux de sulfonation) seront données. Nous terminerons par discuter l'état (liquide ou vitreux) dans lequel se trouve la partie neutre des copolymères à température ambiante.

1.2.2 Mode de préparation

Décrivons les étapes de la synthèse des copolymères ainsi que les caractéristiques de ceux-ci.

Purification des monomères

Des monomères de styrène, de para-tert-butylstyrène et d'isoprène (Fisher Scientific Company et Scientific Polymer Products) sont purifiés sous vide par dégazage, par distillation et par exposition séquentielle à des dépôts d'hybride de calcium et de dibutylmagnésium. La persistance d'une couleur jaune pendant l'exposition au dibutylmagnésium est utilisée comme indicateur de pureté.

Les monomères ainsi purifiés sont stockés à -20°C dans des ampoules calibrées scellées.

Solvant et initiateur

Le benzène (Fisher Scientific Company) est utilisé comme solvant de la polymérisation. Sa purification est obtenue en agitant du benzène sur de l'acide sulfurique concentré pendant 2 semaines. Ensuite, le tout est transféré dans un flacon contenant un dépôt d'hydride de calcium. Après agitation du flacon pendant une nuit, celui-ci est mis sous vide où le contenu est dégazé. Le benzène est alors distillé sur une dispersion de sodium, agité pendant une nuit, de nouveau dégazé et distillé avec du poly(styryllithium) dans lequel il est stocké jusqu'à son utilisation.

Le sec-Butyllithium (Lithium Corporation) est utilisé comme initiateur de la polymérisation. Cet initiateur a tendance à se décomposer lorsqu'il est stocké au réfrigérateur, même sous une forme solubilisée. Ainsi, sa purification est faite sous vide par de courts chemins de distillation. Toujours sous vide, il est dissous dans du benzène pur à une concentration de 0.1 M, puis divisé en plusieurs ampoules scellées.

Création des copolymères

Les copolymères diblocs sont formés sous vide. La polymérisation commence par celle du styrène dans les solutions de benzène contenant le sec-butyllithium à 0.1 M. Cette polymérisation s'effectue à 25°C et dure de 24 à 48 heures. Un tel temps de réaction assure la complète consommation des monomères de styrène.

Ensuite les monomères de tert-butylstyrène ou les monomères d'isoprène, selon le copolymère désiré, sont ajoutés. La réaction conduit à la polymérisation d'un second bloc. La durée de l'expérience est de 24 heures. Par la suite, du méthanol dégazé est introduit pour terminer le polymère.

Des mesures de $^1\text{H-NRM}$ sont effectuées afin de déterminer la composition des copolymères. Ils sont composés de poly(tert-butylstyrène)/poly(styrène), noté PtBs/PS, ou de poly(isoprène)/poly(styrène), noté PI/PS.

A ce stade, les degrés de polymérisation des blocs sont fixés (ils ne changeront plus). Ils sont reportés dans la Table 1.1, pour tous les copolymères utilisés, en notant N_A le degré de polymérisation de la partie PS et N_B celui de la partie PtBS ou PI.

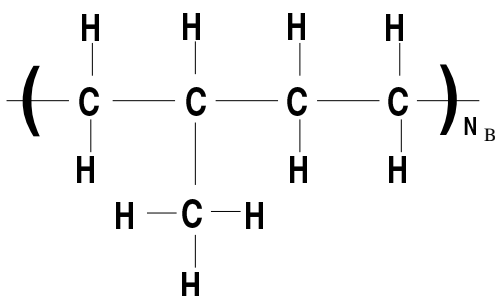
Nous voyons que la polymérisation conduit à la création de copolymères dissymétriques ($N_A > N_B$).

Des mesures de chromatographie d'exclusion de taille (SEC) sont effectuées afin de déterminer la masse molaire moyenne et la polydispersité des copolymères. Définissons M_w et M_n , dont le rapport donne la polydispersité :

$$M_w = \frac{\sum_M M^2 N(M)}{\sum_M M N(M)} ; M_n = \frac{\sum_M M N(M)}{\sum_M N(M)} \quad (1.27)$$

M représente la masse molaire des monomères composants le dibloc et $N(M)$ le nombre de monomères de masse M .

poly(éthylène-b-propylène)



poly(tert-butylstyrène)

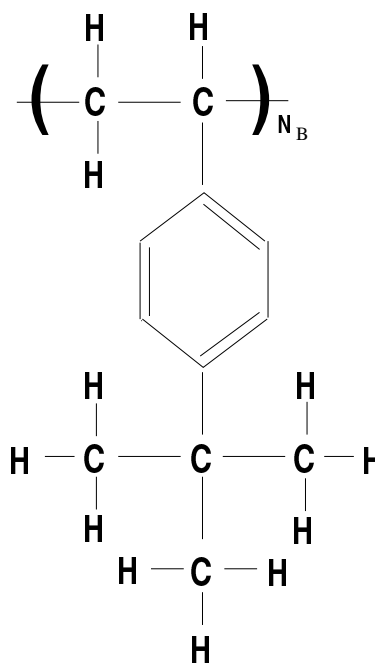


FIG. 1.6 – Composition chimique d'un monomère de poly(éthylène-*alt*-propylène) (PEP) à gauche et de poly(tert-butylstyrène) (PtBs) à droite.

Les polydispersités trouvées sont faibles pour chacun des copolymères. Elles sont reportées dans la Table 1.1. Notons ici que les masses molaires (M_w) données dans cette table, sont les masses molaires après sulfonation (voir le paragraphe suivant).

Dans le cas des copolymères PI/PS, les parties PI sont alors hydrogénées dans du xylène en utilisant une solution de p-toluènesulfonylhydrazide en présence de Irganox 1010[40]. Cette réaction transforme le bloc PI en bloc poly(éthylène-*alt*-propylène), noté PEP.

La composition chimique des monomères de PtBS et de PEP est illustrée sur la figure 1.6. Les monomères de PS sont illustrés sur la figure 1.7.

Sulfonation de la partie poly(styrène)

Les copolymères sont alors sulfonés selon la méthode de Valint et Bock[40]. Cette méthode permet d'obtenir de fort taux de sulfonation de la partie PS.

Deux goutte à goutte sont placés au dessus d'une solution de triéthylphosphate (Aldrich Chemical Company) dans du dichloroéthane (Aldrich Chemical Company) et contiennent, respectivement :

- L'un, une solution à 10 % en excès de SO_3 dans du dichloroéthane.
- L'autre, une solution à 5 % en copolymère dans du dichloroéthane.

Leur contenu est ajouté doucement à la solution de triéthylphosphate, en maintenant pendant tout le processus une forte agitation et une température de 0 °C.

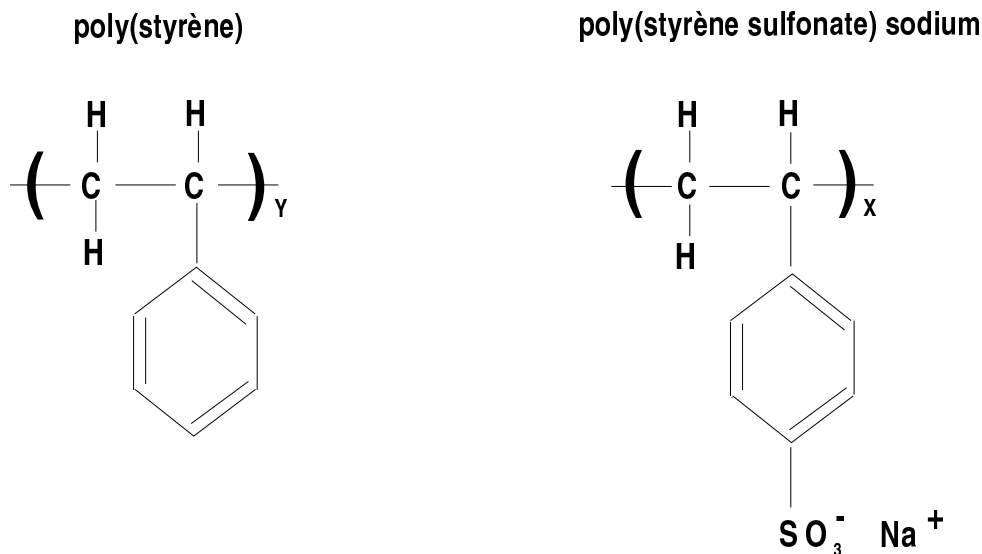


FIG. 1.7 – Composition chimique d'un monomère de poly(styrène) (PS) à gauche et de poly(styrène sulfonate) sodium (PSSNa) à droite.

Une fois cette phase achevée, le polymère précipité est lavé avec du pentane, puis dissous dans du méthanol, et neutralisé avec du méthoxide de sodium. Il est alors séché sous vide.

Une analyse élémentaire en soufre est effectuée afin de déterminer le taux de sulfonation, f , de la partie PS. Les taux de sulfonation trouvés sont élevés, supérieurs à 80 % (Table 1.1). La partie PS est donc maintenant une partie poly(styrène sulfonate) sodium, notée PSSNa. La composition chimique des monomères de PSSNa est illustrée sur la figure 1.7.

Notons que les monomères de PtBs peuvent être sulfonés au cours du processus. Toutefois la position para du groupe tert-butyl en solution est un blocage à cette réaction. Celle-ci est considérée comme faible ou nulle[40]. Notons aussi, qu'une chaîne PtBs fortement sulfonée est encore insoluble[41]. Dans la suite nous considérons la sulfonation comme sélective : seule la partie PS a été sulfonée.

Les monomères de PEP ne peuvent pas être sulfonés, mais ceux de PI le peuvent. Ainsi, si l'hydrogénation de la partie PI n'a pas été de 100 % (voir au dessus), les monomères restants peuvent être sulfonés lors de la sulfonation. Or un monomère de PI sulfoné est hautement hydrophile. Ceci peut entraîner des effets indésirables si leur nombre (relativement à celui des monomères de PEP) est suffisamment élevé. Toutefois l'hydrogénation de la partie PI est quasiment complète, ce qui doit assurer un très faible nombre de monomères de PI restant. Même si nous ne retenons pas cette hypothèse, il faut la garder en mémoire.

A ce stade, les copolymères sont terminés. Ils sont composés de N_B monomères de PtBs ou de PEP pour la partie neutre ; la partie chargée est composée de $N_A = X + Y$ monomères, où X et Y sont le nombre de monomères de PSSNa et PS, respectivement. Le taux de sulfonation est par définition $f = X / N_A$, ce qui donne $Y = (1 - f) N_A$.

La masse molaire de chaque copolymère, M_w , est alors calculée en utilisant les masses

N_A	N_B	N_A/N_B	M_w	f	M_w/M_n
869	54	16	$18.8 \cdot 10^4$	0.93	1.05
611	15	41	$12.8 \cdot 10^4$	0.84	1.02
590 [•]	43	14	$13 \cdot 10^4$	0.8	1.03
404	25	16	$8.7 \cdot 10^4$	0.89	1.04
251 [•]	52 [†]	4.8	$5.7 \cdot 10^4$	0.9	1.04
227	48 [†]	4.7	$5 \cdot 10^4$	0.89	1.17
211	13	16.2	$4.5 \cdot 10^4$	0.97	1.05

TAB. 1.1 – Caractéristiques des copolymères $PSSN_a/PEP$ et $PSSN_a/PtBS$. N_A indique le degré de polymérisation de la partie chargée (l'exposant • indique que la partie est entièrement deutérée), N_B celui de la partie neutre (l'exposant † indique que la partie est PEP), M_w la masse molaire, f le taux de sulfonation, M_w/M_n la polydispersité.

respectives de chaque monomère par :

$$M_w = N_B M_{w_B} + f N_A M_{w_{PSSN_a}} + (1 - f) N_A M_{w_{PS}} \quad (1.28)$$

M_{w_B} représente la masse molaire d'un monomère PtBs ou d'un monomère PEP. Notons que nous ne séparons pas le sodium du monomère PSS.

Les masses molaires des différents monomères sont :

- Partie neutre : $M_{w_{PtBs}} = 160$ g/mol et $M_{w_{PEP}} = 70$ g/mol.
- Monomère de PS : $M_{w_{PS}} = 104$ g/mol et s'il est deutéré $M_{w_{PS_d}} = 112$ g/mol.
- Monomère de PSSNa : $M_{w_{PSSNa}} = 206$ g/mol et s'il est deutéré $M_{w_{PSS_dNa}} = 213$ g/mol.

Les masses molaires obtenues pour chaque copolymère sont données dans la Table 1.1.

1.3 Etat des parties neutres à température ambiante

L'état physique des parties neutres peut influencer sur la structure de l'auto-association des chaînes en solution, ainsi que sur les propriétés des micelles. Que les monomères de la partie neutre soient à l'état liquide ou à l'état vitreux, la structure obtenue peut être différente et le comportement des micelles peut être modifié.

Toutes les expériences effectuées avec ces copolymères se sont déroulées à température ambiante, c'est à dire à des températures typiquement comprises entre 20° et 25°C. A ces températures, la partie PEP des copolymères, quelque soit son degré de polymérisation, est à l'état liquide car sa température de transition vitreuse $T_{g_{PEP}}$ est égale à -60°C[42]. Par contre, nous pouvons discuter de l'état des chaînes de PtBS. En première approche, la partie PtBS des copolymères est vitreuse. Toutefois, pour les oligomères de PS (le PtBS ressemble beaucoup au PS), pour les masses molaires que nous avons, il a été observé une modification de la température de transition vitreuse : celle-ci est plus basse[43]. Il faut alors garder en mémoire pour la suite que les parties PtBS des copolymères que nous étudions, peuvent être dans une

configuration vitreuse ou liquide. Nous ne pouvons pas trancher. Il sera alors intéressant de comparer la structure, la forme et les propriétés des coeurs de micelles formés par des parties PtBS à ceux formés par des parties PEP.

1.4 Conclusion du Chapitre 1

Nous avons décrit dans ce chapitre, d'un point de vue théorique les objets que nous proposons d'étudier. Les différents axes de la problématique liée à l'étude des solutions de copolymères neutres-chargés dissymétriques ont été donnés. Dans la suite du chapitre, nous avons décrit les molécules utilisées afin de mener à bien cette étude.

Les copolymères utilisés sont peu polydisperses. De plus ils sont dissymétriques, composés d'une courte partie neutre, PtBs ou PEP, et d'une longue partie polyélectrolyte, PSSNa. Cette partie polyélectrolyte est fortement chargée. En effet les taux de sulfonation ont été trouvés entre 80 % et 97 %. Ce type de copolymères doit permettre de former des micelles sphériques en solution aqueuse. De plus, grâce à J.W. Mays, nous avons accès à de nombreuses architectures (différents degrés de polymérisation des deux parties). Le mécanisme de l'association pourra être mieux étudié.

Avant toute chose, il faut s'assurer que ces copolymères s'auto-associent bien en solution aqueuse et il faut déterminer s'il y a une ou plusieurs structures formées. C'est par cette étude expérimentale que nous débiterons dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics* (University Press, Ithaca, New-York 1979)
- [2] J.L. Barrat, J.F. Joanny, *Persistence length of polyelectrolyte chains*, *Europhys. Lett.* **24**, 333 (1993).
- [3] T. Odjik, *Polyelectrolytes near the rod limit*, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* **15**, 477 (1977).
- [4] J. Skolnick, M. Fixman, *Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte*, *Macromolecules* **10**, 944 (1977).
- [5] R.R. Netz, H. Orland, *Variational theory for a single polyelectrolyte chain*, *Eur. Phys. J. B* **8**, 81 (1999).
- [6] E.E. Maier R. Krause, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, R. Weber, S. Fraden, *Liquidlike order of charged rodlike particle solutions*, *Macromolecules* **25**, 1125 (1992).
- [7] K. Kaiji, H. Urakawa, T. Kanaya, R. Kitamaru, *J. Phys. France* **49**, *Phase diagram of polyelectrolyte solutions*, 993 (1988).
- [8] W. Essafi, *Structure des polyélectrolytes fortement chargés*, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1996).
- [9] R.M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **37**, 579 (1951).
- [10] J.L. Barrat, J.F. Joanny, *Theory of polyélectrolyte solutions*, *Adv. Chem. Phys.* **XCIV**, 1 (1996).
- [11] G.S. Manning, *Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions*, *J. Chem. Phys.* **51**, 934 (1969).
- [12] F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (Dekker, New York 1971).
- [13] R.R Netz, *Micellar morphologies of charged diblock copolymers*, *Europhys. Lett.* **47** 391 (1999)
- [14] S. Förster, N. Hermdorf, W. Leube, H. Schnablegger, M. Regenbrecht, S. Akari, P. Lindner, C. Böttcher, *Fusion of charged block copolymer micelles into toroid networks*, *J. Phys. Chem.* **103**, 6657 (1999).
- [15] D. Kiserow, K. Prochazka, C. Ramireddy, Z. Tuzar, P. Munk, S. Webber, *Time-resolved fluorescence studies of the chain dynamics of Naphtalene-labeled Polystyrene-block-poly(methacrylic acid) micelles in aqueous media*, *Macromolecules* **25**, 454 (1992).

- [16] I. Astafieva, X. F. Zhong, A. Eisenberg, *Critical micellization phenomena in block polyelectrolyte solutions*, *Macromolecules* **26**, 7339 (1993).
- [17] L. Zhang, R. J. Barlow, A. Eisenberg, *Scaling relations and coronal dimensions in aqueous polyelectrolyte micelles*, *Macromolecules* **28**, 6055 (1995).
- [18] I. Astafieva, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Micellization in block polyelectrolyte solutions. 2. Fluorescence study of the critical micelle concentration as a function of soluble block length and salt concentration*, *Macromolecules* **28**, 7127 (1995).
- [19] K. Khougaz, I. Astafieva, A. Eisenberg, *Micellization in block polyelectrolyte. 3. Static light scattering characterization*, *Macromolecules* **28**, 7135 (1995).
- [20] P. Guenoun, H.T. Davis, M. Tirrell, J.W. Mays, *Aqueous micellar solutions of hydrophobically modified polyelectrolytes*, *Macromolecules* **29**, 3965 (1996).
- [21] J.F. Marko, Y. Rabin, *Microphase separation of charged diblock copolymer melts and solutions*, *Macromolecules* **25**, 1503 (1992).
- [22] C. Huang, M. Olvera de la Cruz, M. Delsanti, P. Guenoun, *Charged micelles in salt-free solutions*, *Macromolecules* **30**, 8019 (1997).
- [23] J. Wittmer, J.F. Joanny, *Charged diblock copolymers at interfaces*, *Macromolecules* **26**, 2691 (1993).
- [24] P. Guenoun, S. Lipsky, J.W. Mays, M. Tirrell, *Fluorescence study of hydrophobically modified polyelectrolytes in aqueous solution : Effect of micellization*, *Langmuir* **12**, 1425 (1996).
- [25] P. Pincus, *Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes*, *Macromolecules* **24**, 2912 (1991).
- [26] S. Alexander, *Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description*, *J. Phys. France* **38**, 983 (1977).
- [27] P.G. de Gennes, *Conformations of polymers attached to an interface*, *Macromolecules* **13**, 1069 (1980).
- [28] O.V. Borisov, E.B. Zhulina, *Structure of weakly charged polyelectrolyte : monomer density profile*, *J. Phys II*, **7**, 449 (1997).
- [29] Y. Tran, P. Auroy, L.T. Lee, *Determination of the structure of polyelectrolyte brushes*, *Macromolecules* **32**, 8952 (1999).
- [30] M. Daoud, J.P. Cotton, *Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence*, *J. Phys (Paris)* **43**, 531 (1982).
- [31] P. Guenoun, A. Schlachli, D. Sentenac, J.W. Mays, J.J. Benattar, *Free-standing black films of polymers : A model of Charged brushes in interaction*, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3628 (1995).
- [32] Y. Tran, *Interfaces de polyélectrolytes greffés*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6 (1998).
- [33] N. Dan, M. Tirrell, *Self-assembly of block copolymers with strongly charged and a hydrophobic block in a selective, polar solvent. Micelles and adsorbed layers*, *Macromolecules* **26**, 4310 (1993).

-
- [34] R.S. Ross, P. Pincus, *The polyelectrolyte brush : Poor solvent*, *Macromolecules* **25**, 2177 (1992).
- [35] J.W. Mays, *Synthesis of model branched polyelectrolytes*, *Polymer communications* **31**, 170 (1990).
- [36] M. Heinrich, *Structure de solutions de polyélectrolytes en étoiles*, Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg (1998).
- [37] G.S. Grest, L.J. Fetters, J.S. Huang, D. Richter, *Star polymers : experiment, theory and simulation*, *Adv. Chem. Phys.* **XCIV**, 67 (1996).
- [38] T.A. Witten, P. Pincus, M.E. Cates, *Macrocrystal ordering in star polymer solutions*, *Eurphys. Lett.* **2**, 137 (1986).
- [39] P. Guenoun, M. Delsanti, D. Gazeau, J.W. Mays, D.C. Cook, M. Tirrell, L. Auvray, *Structural properties of charged diblock copolymer solutions*, *Eur. Phys. J. B* **1**, 77 (1998).
- [40] P.L. Valint, J. Bock, *Synthesis and characterization of hydrophobically block polymers*, *Macromolecules* **21**, 175 (1988).
- [41] J.W. Mays, *Communication privée*.
- [42] J.W. Mays, N. Hadjichristidis, L.J. Fetters, *Characteristic ratios of model polydienes and polyolefins*, *Macromolecules* **17**, 2723 (1984).
- [43] M.G. Elias, *Macromolecules* (Plenum Press, 2nd edition 1984).

Chapitre II

Chapitre 2

De larges objets diffusants

Ce chapitre est consacré à la détermination de la taille des objets présents dans les solutions. Dans la première section, nous décrivons la méthode expérimentale employée pour mener à bien cette étude : la diffusion quasi-élastique de lumière. Dans la deuxième section, les résultats obtenus seront présentés et discutés. La présence d'objets diffusants de taille comprise entre 20 nm et 300 nm (compte tenu des architectures des copolymères à notre disposition) est attendue. Grâce à ces expériences, nous serons notamment en mesure de répondre aux questions suivantes : y-a-t-il une ou plusieurs populations dans les solutions ? La ou les tailles des objets diffusants sont-elles compatibles avec des tailles de micelles sphériques ?

2.1 La diffusion quasi-élastique de la lumière

2.1.1 Introduction

La diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL) est une technique permettant d'étudier, entre autres, la dynamique de particules dispersées dans un solvant. Ce genre d'expériences peut en principe renseigner sur l'association des copolymères et sur la taille des objets formés.

En DQEL, les informations dynamiques ne sont pas mesurées directement. Ce sont les taux de décroissance temporelle des fonctions d'auto-corrélation en fonction de l'angle de diffusion qui sont mesurés. Ils représentent les temps caractéristiques de la dynamique des objets diffusants. Ceux-ci peuvent être reliés à des coefficients de diffusion d'objets (le coefficient de diffusion étant une information dynamique). De ce coefficient de diffusion, il est alors possible de déterminer la taille des particules diffusantes grâce à un modèle hydrodynamique. Afin de confirmer que le phénomène observé est un phénomène diffusif, plusieurs angles de diffusion doivent être étudiés. En effet, le coefficient de diffusion d'une particule de taille finie est indépendant du vecteur d'onde et donc de l'angle de diffusion. Une étude en angle permet alors aussi d'obtenir une plus grande précision sur la distribution des tailles des objets diffusants.

Lorsque les particules sont suffisamment diluées pour être considérées comme isolées les unes des autres (aucune corrélation entre les objets) et que leur distribution en taille est assez bien définie, la DQEL permet de déterminer des tailles de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Les objets dont nous cherchons la taille sont supposés sphériques. La taille hydrodynamique

déduite peut être testée par rapport à la taille maximale possible pour une sphère, compte tenu de l'architecture des copolymères. La DQEL est une technique extrêmement sensible à la distribution des tailles à l'intérieur de la solution, et donc sensible à la présence de poussières parasites. L'une des difficultés est d'obtenir des échantillons propres.

Il ne s'agit pas d'exposer dans cette section la théorie de la DQEL en détail, mais de décrire l'utilisation de cette technique dans notre cas. Nous commencerons par donner les principes de base de la DQEL permettant de comprendre les expériences effectuées. Les fonctions mesurées expérimentalement seront définies, puis la configuration expérimentale utilisée lors des expériences sera décrite. Les méthodes d'analyse employées afin d'extraire les coefficients de diffusion des spectres mesurés seront abordées. Pour terminer, nous examinerons le modèle hydrodynamique employé pour déterminer le rayon hydrodynamique des objets diffusants.

2.1.2 Principe de la diffusion quasi-élastique de la lumière

Principe de la diffusion de la lumière

Lorsque un milieu diffusant est éclairé, chaque élément de volume renvoie dans toutes les directions une partie de la lumière incidente. Le mécanisme de cette réémission est le fait de l'interaction du champ électrique de l'onde lumineuse incidente avec les éléments constituant le matériau illuminé. Cette interaction induit localement une polarisation oscillante. Il se crée alors une multitude de sources lumineuses au sein du matériau qui vont réémettre avec une longueur d'onde proche de celle de l'éclairement incident.

Dans un milieu homogène, ces ondes se recombinent pour reconstruire le rayon incident. Ce n'est pas le cas dans un milieu inhomogène où l'intensité du faisceau diffusé dépend de la géométrie de diffusion[1].

L'intensité diffusée en fonction de la géométrie

L'intensité diffusée dans une direction donnée est définie par le vecteur de diffusion \vec{q} :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (2.1)$$

\vec{k}_i et \vec{k}_d sont respectivement les vecteurs d'onde de l'onde incidente et diffusée.

Les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_d sont de même norme ($k = 2\pi/\lambda$) si on ne considère que le cas élastique. Ainsi nous pouvons écrire q en fonction de l'angle de diffusion θ qui détermine la direction d'observation :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (2.2)$$

Ce principe est illustré sur la figure 2.1.

L'intégration sur le volume éclairé des rayons diffusés une seule fois par le milieu inhomogène permet d'écrire l'intensité diffusée à une distance R :

$$I(\vec{q}) = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 R^2} \frac{\langle \delta_\epsilon(\vec{q}) \delta_\epsilon(-\vec{q}) \rangle}{\bar{\epsilon}} \quad (2.3)$$

où $\bar{\epsilon}$ est la constante diélectrique moyenne du matériau, I_0 l'intensité incidente.

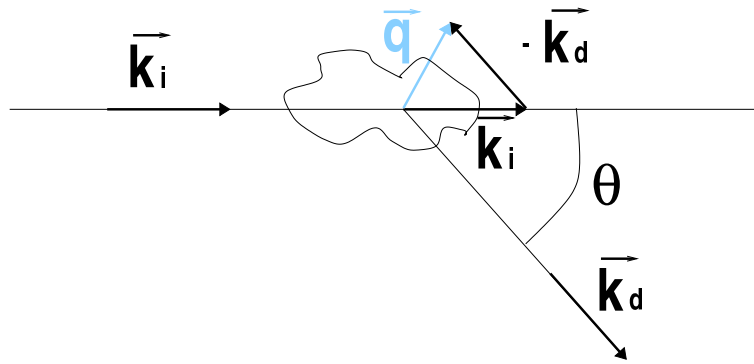


FIG. 2.1 – Schéma du principe de la diffusion de lumière en fonction de la direction d'observation.

Cette expression de l'intensité diffusée ne s'applique que lorsque les rayons incidents sont diffusés une seule fois et pas dans le cas de plusieurs diffusions dans le matériau (diffusion multiple). Nous resterons, par la suite, toujours dans le cas d'une diffusion simple (systèmes en situation de grande dilution).

La diffusion quasi-élastique

La diffusion de lumière ne se limite pas à des mesures statiques de l'intensité diffusée comme celles décrites dans le paragraphe précédent. On peut également s'intéresser au spectre de la lumière diffusée. En effet les inhomogénéités diffusantes sont susceptibles d'apporter ou de retrancher de l'énergie à la radiation lumineuse : il y a donc échange d'énergie. La diffusion n'est plus élastique mais inélastique.

En fait, ce sera plutôt une diffusion quasi-élastique, car les énergies échangées seront toujours beaucoup plus faibles que l'énergie de la source lumineuse. Cette diffusion quasi-élastique provoque un élargissement de la raie spectrale incidente. Cet élargissement est petit mais détectable si la source lumineuse incidente est suffisamment monochromatique. L'étude de cet élargissement par analyse temporelle du signal diffusé permet d'avoir accès à la dynamique des systèmes étudiés[2]. C'est ce genre d'étude que nous avons mené.

2.1.3 Que mesure-t-on en DQEL ?

En DQEL, c'est la fonction d'auto-corrélation du système étudié qui est mesuré. Elle s'exprime de manière générale comme :

$$\langle I(0)I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int I(t)I(t + \tau) dt \quad (2.4)$$

T est le temps d'observation.

La fonction d'auto-corrélation est indicatrice de la manière dont sont dépendantes les valeurs de la grandeur I (ici l'intensité) à deux instants différents.

Ces propriétés immédiates sont :

$$\langle I(0)I(0) \rangle = \langle I^2 \rangle \quad (2.5)$$

et pour une grandeur I liée à des mouvements aléatoires :

$$\langle I(0)I(\infty) \rangle = \langle I \rangle^2 \quad (2.6)$$

La fonction de corrélation se réduit dans les cas simples à une monoexponentielle (diffusion d'un seul type de particules monodisperses).

2.1.4 Les détectations homodyne et hétérodyne

Il existe deux principales techniques d'observation de la fonction d'auto-corrélation du système diffusant en DQEL :

- La première est une observation homodyne. C'est à dire que la fonction d'auto-corrélation que nous mesurons représente la corrélation de l'intensité diffusée à un instant t avec l'intensité diffusée à un instant $t = 0$: $\langle I_d(t)I_d(0) \rangle$.
- La seconde est une observation hétérodyne. Cette observation est plus délicate à mettre en oeuvre car elle consiste à corréler le signal diffusé non pas avec lui même mais avec un signal de référence, en l'occurrence une fraction de l'intensité incidente : $\langle I_i(0)I_d(t) \rangle$.

Si d'un point de vue théorique on peut calculer indifféremment l'une ou l'autre des fonctions de corrélations, il est important de marquer la différence d'un point de vue expérimental. En effet, dans le cas simple d'une décroissance monoexponentielle, le temps caractéristique de la décroissance peut varier du simple au double selon que le signal observé est considéré comme homodyne ou hétérodyne. Cela peut provoquer certains problèmes lorsqu'un hétérodynage accidentel (diffusion parasite par le faisceau incident d'un signal considéré homodyne) augmente de manière artificielle le temps caractéristique de la dynamique des objets diffusants.

On se placera dans un dispositif permettant une observation homodyne (à priori).

2.1.5 Configuration expérimentale

Le montage expérimental

Le montage expérimental du laboratoire est illustré sur la figure 2.2 :

Un laser Argon (Cohérent) est utilisé comme source pour le faisceau incident. Il est polarisé verticalement et toujours utilisé à une longueur d'onde de $\lambda = 514.5$ nm. Le rayon incident est focalisé par une lentille convergente avant d'atteindre l'échantillon. Afin d'éliminer la réflexion par les faces du tube contenant l'échantillon, celui-ci est placé au centre d'une cuve en quartz contenant de la décahydronaphthalène ($C_{10}H_8$) dont l'indice optique est proche du quartz. L'angle de détection peut varier entre 0 et 180°. De manière à minimiser un hétérodynage accidentel par le faisceau incident, nous ne descendrons pas en dessous de 50°. L'intensité diffusée est mesurée par un photomultiplicateur, puis détectée par un corrélateur (Brookhaven) à 136 canaux. Le calcul de la fonction de corrélation par le corrélateur se fait de manière discrète sur le temps d'échantillonnage sur les 128 premiers canaux. Les huit derniers canaux

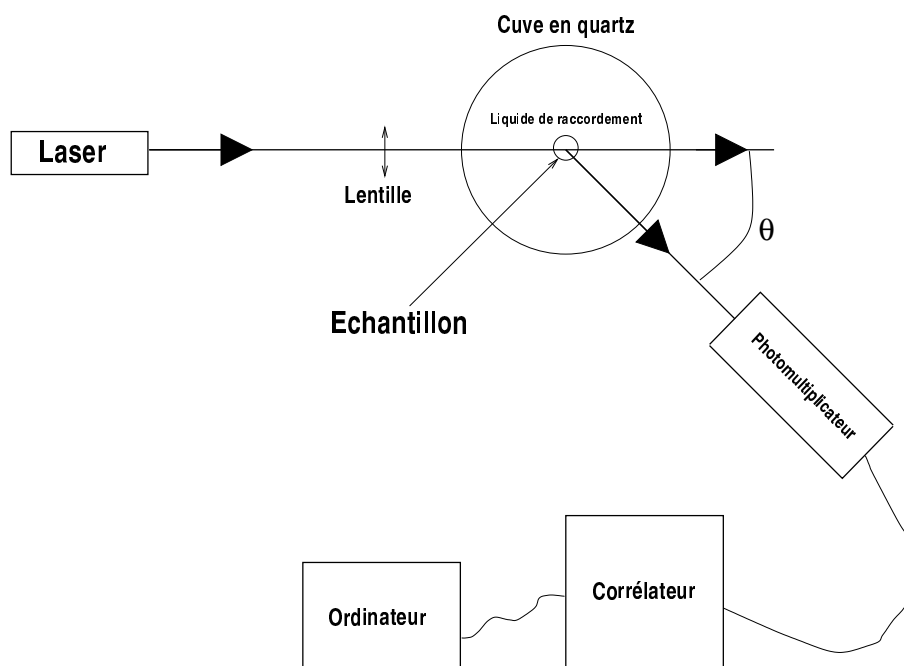


FIG. 2.2 – Montage de diffusion quasi-élastique de la lumière du laboratoire.

sont réservés à la mesure de la ligne de base $\langle I \rangle^2$. Ce montage permet, entre autres, la détection de la fonction d'auto-corrélation homodyne.

Les échantillons, les cellules et le protocole de mesure

Les copolymères sont dissous dans de l'eau pure (MilliQ Millipore système, $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) à des concentrations de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2} \text{ wt}\%$. Ces concentrations assurent d'être au dessus de la concentration micellaire critique c_{cmc} [3] et d'être dans un régime dilué ($c < c^*$) pour tous les copolymères. De plus à ces faibles concentrations, les interactions entre micelles sont considérées négligeables quel que soit le copolymère : les objets sont isolés.

Dans le cas de solution avec électrolyte ajouté, une quantité de NaCl est ajoutée aux solutions afin d'obtenir la concentration en sel désirée. Les quantités de sel ajoutées sont petites par rapport au volume total de la solution.

Les solutions sont filtrées (filtres Nuclepore $0.4 \mu\text{m}$) afin d'éliminer le plus possible d'impuretés résiduelles. Elles sont transférées dans des tubes de diamètre 13 mm (les tubes (cellules de mesure) sont lavés, avant usage, à l'acide nitrique (bain d'une nuit) puis rincés abondamment avec de l'eau pure). Les solutions sont alors centrifugées 15 minutes avant mesure. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (entre 20 et 25°C).

Un grand nombre de fonctions de corrélation est mesuré pour chaque angle d'observation et pour plusieurs temps d'échantillonnage.

2.1.6 Le traitement des données

Une fois les fonctions de corrélation accumulées, il faut en extraire le temps caractéristique de la dynamique des objets en solution. Ces fonctions de corrélation sont dépendantes du temps d'échantillonnage et il faut les normaliser.

La fonction de corrélation normalisée $g(t)$

La fonction de corrélation mesurée, $\langle I_d(t)I_d(0) \rangle$, peut s'écrire[4] :

$$\langle I_d(t)I_d(0) \rangle = \langle I_d \rangle^2 (1 + \alpha g(t)^2) \quad (2.7)$$

La fonction $g(t)$ est la grandeur qui nous intéresse : c'est la fonction de corrélation normalisée. Elle est donc extraite par :

$$g(t) = B \left(\frac{\langle I_d(t)I_d(0) \rangle}{\langle I_d \rangle^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

et la valeur de B dépend de la géométrie de l'expérience.

Lorsque cette fonction $g(t)$ est connue, nous pouvons regarder son évolution en fonction de l'angle.

Pour des particules monodisperses, $g(t)$ est monoexponentielle[4] telle que :

$$g(t) = A e^{-\Gamma t} \quad (2.9)$$

où A est l'amplitude de l'intensité diffusée, Γ est le taux de décroissance.

Une représentation $\ln[g(t)]$ en fonction de t est linéaire pour une exponentielle. Ainsi par cette représentation, une déviation par rapport à une décroissance monoexponentielle est visible, ce qui peut être le signe de plusieurs populations diffusantes dans la solution.

L'analyse par la méthode des cumulants

Une analyse qualitative des fonctions $g(t)$ n'est pas suffisante lorsque celles-ci ne sont pas monoexponentielles. Il faut utiliser d'autres méthodes d'analyse. La première des méthodes utilisées est la méthode des cumulants[4].

Cette méthode consiste à extraire la décroissance temporelle moyenne de $g(t)$ ainsi que sa variance (déviations par rapport à une décroissance monoexponentielle).

La fonction de corrélation normalisée $g(t)$ est développée comme[4] :

$$\ln[g(t)] = - \langle \Gamma \rangle t + \frac{1}{2!} \mu_2 t^2 + \dots \quad (2.10)$$

où

$$\langle \Gamma \rangle = \int_0^\infty \Gamma G(\Gamma) d\Gamma \quad (2.11)$$

et

$$\mu_i = \int_0^\infty (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^i G(\Gamma) d\Gamma \quad (2.12)$$

La fonction $G(\Gamma)$ est la distribution des taux de décroissance. La variance peut être exprimée par $\mu_2 / \langle \Gamma \rangle^2$ [4].

Cette méthode ne permet pas de distinguer entre deux taux de décroissance distincts qui correspondraient à deux populations distinctes. Elle ne peut donner que le taux de décroissance moyen de $g(t)$ à l'angle de diffusion étudié. Par contre, cette méthode permet de corriger des effets de polydispersité.

L'analyse par la méthode du maximum d'entropie

La seconde des méthodes utilisées est la méthode du maximum d'entropie. Cette méthode permet de déterminer la distribution $G(\Gamma)$ du taux de décroissance de la fonction $g(t)$. Cette dernière est développée comme[4] :

$$g(t) = \int G(\Gamma)e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (2.13)$$

Cette méthode permet de distinguer entre plusieurs distributions pouvant exister et donc de distinguer entre plusieurs taux de décroissance qui correspondraient à plusieurs populations distinctes. Elle a reçu une grande attention ces dix dernières années[5, 6]. Nous avons utilisé le programme d'analyse écrit par Langowski dont le principe est décrit dans la référence [6].

Le recoupement des diverses méthodes d'analyse permet d'extraire le taux de décroissance des objets diffusants.

2.1.7 Le rayon hydrodynamique

La mesure du taux de décroissance temporelle n'est pas une information dynamique en soi. Il faut le relier à un coefficient de diffusion d'objets.

Le taux de décroissance, Γ , est relié au coefficient de diffusion, D , des objets diffusants par :

$$\Gamma = Dq^2 \quad (2.14)$$

Ainsi, pour un phénomène diffusif, la variation de Γ en fonction de q^2 est linéaire. Le coefficient de la droite est le coefficient de diffusion D des objets diffusants.

Le coefficient de diffusion D peut alors être relié au rayon hydrodynamique des objets, R_h , par un modèle hydrodynamique. Comme nous étudions des objets sphériques, nous avons utilisé la relation de Stokes-Einstein[7] :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (2.15)$$

où η est la viscosité de la solution.

Comme les solutions sont très diluées, cette viscosité est très proche de celle du solvant, c'est à dire de l'eau, soit $\eta = 10^{-3}$ Pa.s à 20°C.

Le rayon hydrodynamique des objets diffusants est déduit en utilisant l'équation 2.15.

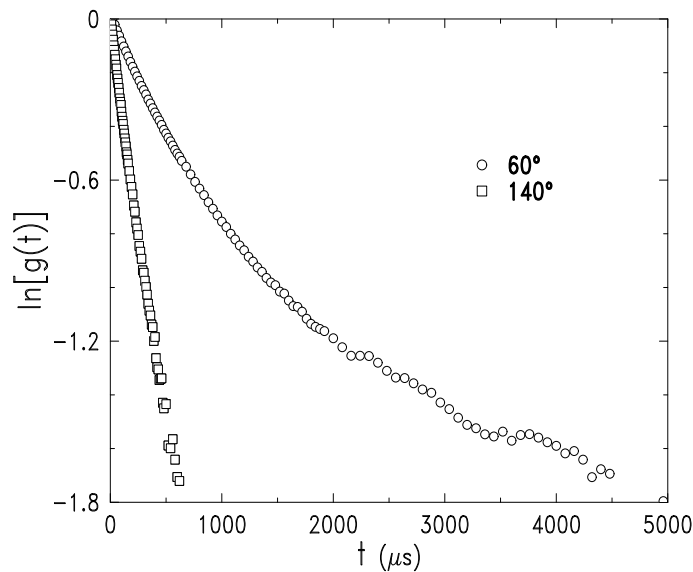


FIG. 2.3 – Logarithmes des fonctions de corrélation normalisées $g(t)$ typiques obtenues pour les solutions de copolymères. Les courbes représentées ont été obtenues pour un copolymère 404/25 à une concentration de $c = 2.6 \cdot 10^{-2}$ wt% pour des angles de : 60° (\circ) et 140° (\square). Cette représentation $\ln[g(t)]$ en fonction de t , doit être linéaire lorsque les fonctions $g(t)$ sont de pures exponentielles. A 60° , la forte courbure de la courbe montre clairement un comportement non-monoexponentielle.

2.2 Les résultats obtenus

2.2.1 Introduction

Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus par les expériences de DQEL telles que nous les avons décrites dans la précédente section. Nous commencerons par regarder les fonctions de corrélation normalisées $g(t)$ typiques obtenues en fonction de l'angle de détection. Cela permettra d'observer que celles-ci ne sont pas monoexponentielles. Ensuite, nous examinerons ce que les méthodes d'analyse (cumulants et maximum d'entropie) donnent comme résultats. Deux temps caractéristiques (deux taux de décroissance) sont obtenus et peuvent être interprétés comme symbole de la présence de deux populations dans les solutions. Les tailles de ces populations diffusantes seront discutées. Nous finirons en examinant l'influence de l'ajout d'un électrolyte sur la taille des objets.

2.2.2 Les fonctions de corrélation $g(t)$

Le logarithme des fonctions de corrélation normalisées $g(t)$ typiques obtenues en fonction de t ont été représentées sur la figure 2.3 pour le copolymère 404/25 à une concentration de $c = 2.6 \cdot 10^{-2}$ wt%.

Nous avons représenté le logarithme de ces fonctions car lorsque celles-ci sont de pures

exponentielles, elles doivent être linéaires. Nous voyons sur la figure 2.3 que cela est le cas pour la fonction de corrélation obtenue à 140° : pour cet angle de diffusion, il n'y a qu'une population d'objets diffusants. Par contre, la forte courbure de la fonction de corrélation à un angle de diffusion de 60° , montre clairement que celle-ci admet un comportement non-monoexponentielle : pour cet angle de diffusion, il y a deux temps caractéristiques de la dynamique, un temps court (Γ élevé) et un temps long (Γ petit).

Nous observons un comportement similaire pour tous les copolymères : le second temps caractéristique (temps long) apparaît typiquement en dessous d'un angle de diffusion compris entre 70 et 90° . Au dessus (grand angle de diffusion), les fonctions de corrélation normalisées $g(t)$ sont toutes de pures exponentielles : il n'y a qu'un seul temps caractéristique à ces angles de diffusion.

L'apparition d'un second temps caractéristique peut avoir plusieurs origines : cela peut avoir une origine expérimentale par un hétérodynage accidentel par exemple. Une deuxième origine est l'observation d'une seconde dynamique, plus lente, de la même population que celle observée aux grands angles de diffusion. Cela peut venir aussi de la diffusion d'une seconde population de plus grande taille.

Examinons le taux de décroissance moyen, $\langle \Gamma \rangle$, obtenu par la méthode des cumulants en fonction de l'angle de diffusion ainsi que les distributions $G(\Gamma)$ obtenues par la méthode du maximum d'entropie.

2.2.3 Résultats de la méthode des cumulants et de la méthode du maximum d'entropie

Nous avons représenté sur la figure 2.4 (à gauche), les taux de décroissance moyens $\langle \Gamma \rangle$ obtenus par la méthode des cumulants en fonction de q^2 , pour le copolymère 404/25 à une concentration de $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ wt}\%$.

Pour une seule population diffusante, une telle représentation est linéaire, le coefficient de la droite représentant le coefficient de diffusion de la population (équation 2.14). Nous avons tracé sur cette même figure, l'ajustement linéaire passant par zéro trouvé pour ces données. Le coefficient D trouvé vaut $4.03 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Toutefois si nous voyons bien que l'ajustement est très bon pour les grands angles, il est moins bon pour les petits angles de diffusion (ici inférieurs à 80°) où nous observons que les taux de décroissance moyens tendent à s'éloigner de la droite. Pour mieux observer ce phénomène, on a représenté sur la figure 2.4 (à droite), le coefficient de diffusion apparent D_{app} donné par :

$$D_{app} = \langle \Gamma \rangle / q^2 \quad (2.16)$$

Sur cette représentation, nous voyons clairement que D_{app} est constant et indépendant de l'angle de diffusion pour des angles supérieurs à 80° . Cela confirme qu'aux grands angles de diffusion, le coefficient de diffusion apparent provient d'une seule dynamique donc d'une seule population. En faisant la moyenne sur ces angles et en extrapolant à zéro, nous trouvons $D_{app} = 4.05 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ce coefficient est représenté par une ligne continue sur la figure 2.4

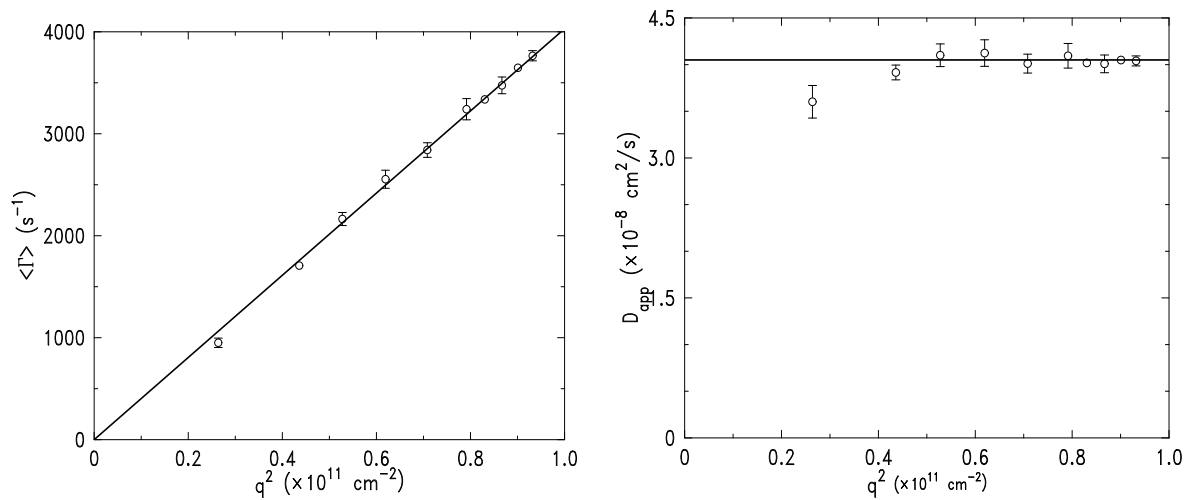


FIG. 2.4 – (à gauche) Taux de décroissance temporelle moyen $\langle \Gamma \rangle$ extrait par la méthode des cumulants en fonction de q^2 , pour le copolymère 404/25 à une concentration de $c = 2.6 \cdot 10^{-2}$ wt%. La ligne continue représente la droite trouvée par un ajustement linéaire passant par l'origine. (à droite) Coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de q^2 pour le même copolymère à la même concentration. La ligne continue représente le coefficient apparent moyen sur les plus grands angles.

(à droite). Ce résultat est en accord avec l'ajustement linéaire précédemment donné (figure 2.4, à gauche).

Par contre, aux petits angles de diffusion (typiquement inférieurs à 80°), le coefficient de diffusion apparent dépend de l'angle de diffusion. Ce résultat montre que nous n'observons plus le même coefficient de diffusion ou que nous observons la combinaison de plusieurs coefficients de diffusion. Cela est en accord avec la courbure observée précédemment (figure 2.3). Toutefois on ne peut pas distinguer plusieurs coefficients de diffusion puisque nous mesurons des temps caractéristiques moyens par la méthode des cumulants. Les résultats de maximum d'entropie peuvent aider à distinguer différents temps caractéristiques.

Nous avons représenté sur la figure 2.5, la distribution des taux de décroissance obtenue par la méthode du maximum d'entropie pour la fonction de corrélation du copolymère 404/25 à un angle de 60° . Il est clairement visible qu'il existe deux distributions distinctes : l'une autour de $\Gamma_1=150 s^{-1}$ et l'autre autour de $\Gamma_2=800 s^{-1}$.

En déterminant les deux coefficients de diffusion correspondant, nous nous apercevons que le coefficient de diffusion obtenu pour le temps court ($\Gamma_2 \sim 800 s^{-1}$) est en accord avec celui obtenu pour les grands angles de diffusion (voir plus haut). Cela tend à montrer que pour les petits angles de diffusion, nous observons une combinaison de la dynamique de deux populations et que la fonction $g(t)$ peut s'écrire comme :

$$g(t) = Ae^{-\Gamma_1 t} + Be^{-\Gamma_2 t} \quad (2.17)$$

où A et B sont les amplitudes des intensités diffusés.

Ces résultats ont été obtenus pour tous les copolymères.

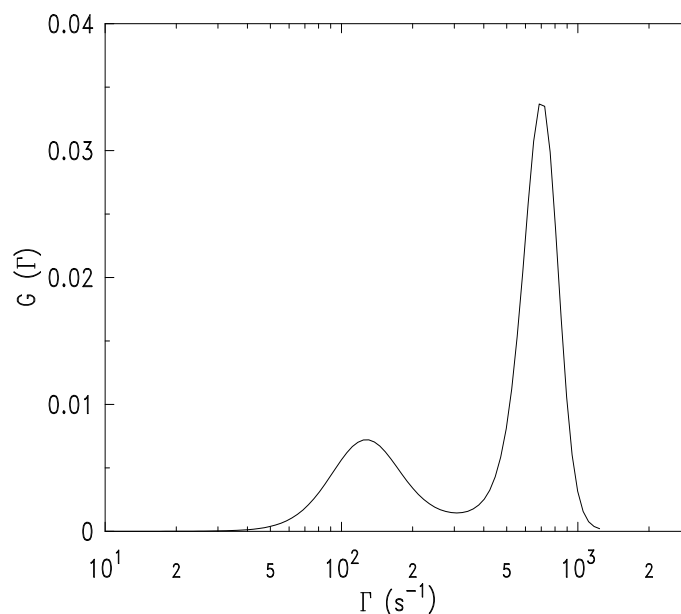


FIG. 2.5 – Distribution des taux de décroissance temporelle Γ par la méthode du maximum d'entropie, pour la fonction $g(t)$ à 60° de la Figure 2.3. Nous voyons clairement qu'il existe deux taux de décroissance pour cet angle de diffusion.

A partir des coefficients de diffusion et de l'équation 2.15, les rayons hydrodynamiques des objets diffusants sont déduits. Ces tailles sont discutées dans le prochain paragraphe.

2.2.4 Discussion sur les tailles

Les tailles obtenues pour le temps court

Nous avons reporté dans la Table 2.1, les tailles obtenues pour le temps court de la dynamique des objets diffusants. En comparant ces tailles à l'extension maximale d'une chaîne du copolymère correspondant (voir Table 2.1), nous nous apercevons que les tailles trouvées sont toujours plus petites que l'extension maximale d'une chaîne. Or cette dernière longueur est le rayon maximal que peut avoir une micelle sphérique. Les tailles (R_h) trouvées sont donc compatibles avec des rayons de micelles sphériques. Dans le prochain paragraphe, nous verrons que les tailles déterminées pour le temps long sont incompatibles avec des micelles sphériques.

Le rayon hydrodynamique dépend de la capacité de pénétration du solvant dans la micelle. Plus les micelles seront compactes (grand nombre d'agrégation) plus le rayon hydrodynamique se rapprochera de la taille de la micelle. Toutefois remarquons que les chaînes chargées (chaînes de la couronne) sont rigidifiées par les charges. Ainsi même pour les micelles ayant un faible nombre de bras, nous pouvons considérer que le rayon hydrodynamique donne une bonne évaluation de la taille des micelles. De plus, nous montrerons dans le prochain chapitre que la diffusion de neutrons aux petits angles permet d'obtenir des tailles de micelles comparables.

A ce stade de l'étude des micelles, nous ne pouvons pas juger de l'extension des parties

Copolymère	R_h (nm)	$a(N_A + N_B)$ (nm)
869/54	132 ± 3.5	230.75
611/15	86.5 ± 4	156.5
590/43	100 ± 10	158.25
404/25	53 ± 2	107.25
251/52	38 ± 3	75.75
227/48	38.3 ± 1	68.75
211/13	42 ± 2	56

TAB. 2.1 – *Rayon hydrodynamique R_h des micelles pour tous les copolymères. Ces rayons sont compatibles avec des rayons de micelles sphériques. En effet, nous trouvons toujours le rayon hydrodynamique inférieur à l'extension maximale d'une chaîne (deuxième colonne), qui est le rayon maximal pour une micelle sphérique. La taille d'un monomère a est pris identique pour tous les monomères et égal à 0.25 nm.*

chargées (conformation de la couronne). En effet, en première approche $R_h \sim R_c + R_s$. Il faut avoir une mesure de la taille du coeur R_c . Celle-ci sera effectuée dans le prochain chapitre. Nous reviendrons sur les mesures de R_h à ce moment là, en étudiant la conformation des chaînes de la couronne par $R_s \sim R_h - R_c$ en fonction de la longueur de la partie chargée N_A .

Les tailles obtenues pour le temps long

Si nous faisons l'hypothèse que le temps long correspond à une seconde population diffusante, nous nous apercevons que les tailles obtenues sont toujours (pour tous les copolymères) supérieures au rayon maximal que peut avoir une micelle sphérique. Pour le copolymère 404/25, par exemple, nous trouvons une taille de 293 nm. Guenoun et collaborateurs[8] ont précédemment trouvé, pour le copolymère 227/48, une taille d'objets correspondant au temps long de l'ordre de 620 nm. Ces résultats excluent que le temps long correspond à la diffusion d'une seconde population de micelles sphériques de plus grosse taille dans les solutions.

Une seconde population diffusante peut avoir plusieurs origines :

- (i) Elle peut provenir de la coexistence de micelles cylindriques ou de phases lamellaires avec les micelles sphériques. Une telle coexistence entre plusieurs formes associées a récemment été proposée par Netz[9] pour des rapports de dissymétrie (rapport entre les longueurs des deux parties) similaires à ceux que nous utilisons.
- (ii) Elle peut provenir d'un grand nombre chaînes libres non associées en micelles (nombre de chaînes libres plus important que dans le cadre de l'existence d'une c_{cmc} classique). Ces chaînes forment alors un semi-dilué à cause des monomères non sulfonés (hautement hydrophobe).
- (iii) Elle peut provenir de gros agrégats de micelles sphériques attachées les unes aux autres par des monomères non sulfonés.
- (iv) Elle peut provenir de poussières dans la solution.

La première hypothèse pourra être testée par diffusion de neutrons aux petits angles car cette méthode permet d'observer les objets à des échelles plus petites que ce que nous ob-

servons en DQEL. Nous aurons alors accès à la structure interne des objets diffusants qui est différente selon que l'on a une sphère, un cylindre ou une phase lamellaire. La seconde hypothèse devrait pouvoir être aussi testée par diffusion de neutrons aux petits angles car dans ce cas nous devrions observer la diffusion caractéristique d'un semi-dilué de polyélectrolyte dans le régime dilué ($c < c^*$). Cette diffusion se caractérise par un pic de corrélation à petite échelle, appelé pic polyélectrolyte, qui évolue en $c^{1/2}$, où c est la concentration en polymère. La troisième hypothèse est plus difficile à tester car la structure interne d'un gros agrégat de micelles ressemble fortement à celle d'une micelle seule. Remarquons aussi que par DQEL, il n'a pas été possible d'évaluer le nombre respectif de micelles sphériques et d'objets de grosse taille. Très peu de gros objets par rapport à un grand nombre de micelles diffuseront autant que ces dernières, compte tenu des tailles respectives des deux populations. La dernière hypothèse semble pouvoir être écartée. En effet, la dialyse et la filtration des solutions, qui doivent permettre d'éliminer les poussières, ne font pas disparaître le temps long.

L'origine de ce temps long peut ne pas provenir d'une population de plus grande taille mais d'une seconde dynamique plus lente existant dans les micelles sphériques. Une telle dynamique lente est d'ailleurs observée dans les polyélectrolytes linéaires. Dans ce dernier cas, toutefois, l'origine de cette dynamique lente est encore spéculative.

Nous voyons que l'origine du temps long observé dans nos solutions est sujet à caution. Au cours de ce travail nous nous sommes principalement intéressé aux micelles sphériques (temps court) et non pas à ce temps long. Toutefois, les expériences de diffusion de neutrons menées au prochain chapitre pourront donner certaines indications sur ce problème.

2.2.5 Influence de l'ajout d'électrolyte

Nous avons déterminé dans le précédent paragraphe, la méthode pour déterminer la taille des micelles. Il faut mesurer le taux de décroissance Γ (ou $\langle \Gamma \rangle$) aux grands angles de diffusion ($>90^\circ$), et grâce au coefficient de diffusion déduit en extrapolant à $q = 0$, nous obtenons la taille des micelles.

Nous pouvons appliquer cette méthode à des solutions salées (en NaCl). L'influence de la concentration en électrolyte S sur la taille d'une micelle peut ainsi être étudiée.

Nous avons représenté sur la figure 2.6, le résultat typique obtenu. La courbe présentée a été obtenue pour le copolymère 251/52 à une concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ wt%. Nous avons arbitrairement représenté la taille trouvée sans sel ajouté (Table 2.1) à une concentration en sel ajouté de 10^{-4} M en raison de l'échelle logarithmique.

Sur cette représentation R_h en fonction de S (représentation lin-log), nous voyons clairement que la concentration en sel ajouté n'a pas d'influence sur la taille de la micelle en dessous d'un certain seuil S_1 . Au dessus de ce seuil, la taille de la micelle varie et décroît. Au dessus de $S = 1$ M, la taille semble à nouveau être indépendante de la concentration en sel.

Nous pouvons interpréter le seuil S_1 comme étant une vue de la barrière osmotique présentée au sel ajouté par les contre-ions libres présents à l'intérieur de la micelle. Nous avons $S_1 = S_{int}$ (voir chapitre 1). Il faut que la concentration S soit supérieure à S_{int} pour que le sel ajouté pénètre dans la micelle et écrante les charges.

Toutefois, ces mesures ne permettent pas d'avoir une estimation certaine de la valeur du

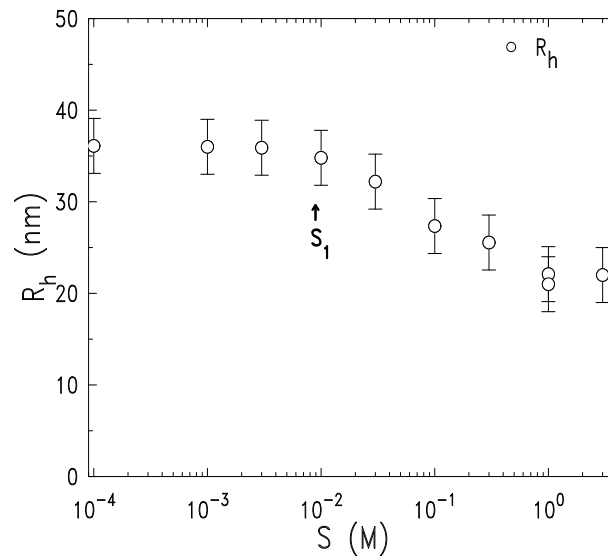


FIG. 2.6 – Evolution du rayon hydrodynamique R_h en fonction de la concentration en électrolyte ajouté S (représentation lin-log) pour un copolymère 251/52 à une concentration en polymère de $c = 5 \cdot 10^{-2}$ wt%. Nous voyons que la concentration en électrolyte ajouté n'a pas d'influence sur R_h en dessous du seuil S_1 . Nous avons arbitrairement représenté le rayon hydrodynamique sans sel ajouté à 10^{-4} M.

seuil S_1 (ou S_{int}), de la loi de variation en fonction de S ($S > S_1$) et de la saturation de la taille à haute salinité. En effet, c'est la variation de la taille de la couronne R_s en fonction de S qui en donne une estimation correcte. Il faut donc déterminer la variation de la taille du coeur R_c en fonction de S . Cette étude sera effectuée dans le prochain chapitre. Nous reviendrons sur les mesures de ce présent chapitre à ce moment là, où nous pourrons étudier $R_s \sim R_h - R_c$ en fonction de S .

2.3 Conclusion du chapitre 2

Nous avons décrit dans ce chapitre la manière d'obtenir, par diffusion quasi-élastique de la lumière, le rayon des micelles sphériques formées par les copolymères dissymétriques de PSSNa/PtBS et/ou de PSSNa/PEP dans un régime de concentration très dilué. Toutefois, la mesure de la taille des micelles n'est pas suffisante en elle même pour pouvoir déduire des propriétés de ces objets. Il faut déterminer la structure de manière plus fine (structure interne) afin de mesurer un autre paramètre comme le rayon du coeur et afin de pouvoir étudier la variation de taille de la couronne avec la longueur de la partie chargée ou bien avec la concentration en électrolyte de la solution. C'est notamment à cette étude que le chapitre suivant est consacré.

Dans ce chapitre, nous avons aussi observé l'existence d'un temps de diffusion long. L'origine de celui-ci est très spéculative car il peut provenir de la dynamique lente des chaînes polyélectrolytes des micelles sphériques, ou de la dynamique de plus gros objets pouvant être

des objets de formes aussi différentes que des cylindres ou bien de larges agrégats formés par plusieurs micelles sphériques attachées les unes aux autres par leurs segments non sulfonés donc hautement hydrophobes.

Bibliographie

- [1] Rayleigh, *On the electromagnetic theory of light*, Phil. Mag. **81**, 12 (1881).
- [2] B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering* (Wiley, New York 1976).
- [3] P. Guenoun, S. Lipsky, J.W. Mays, M. Tirrell, *Fluorescence study of hydrophobically modified polyelectrolytes in aqueous solution : Effect of micellization*, Langmuir **12**, 1425 (1996).
- [4] B. Chu, *Laser light scattering* (Academic Press, New York, second edition, 1991).
- [5] S.L. Nyeo, B. Chu, *Maximum entropy analysis of photon correlation spectroscopy data*, Macromolecules **22**, 3998 (1989).
- [6] J. Langowski, R. Bryan, *Maximum entropy analysis of photon correlation spectroscopy data using a bayesian estimate for the regularization parameter*, Macromolecules **24**, 6346 (1991).
- [7] A. Einstein, *Investigations on the theory of the brownian movement* R. Fürth (Editor) (Dover publication 1956).
- [8] P. Guenoun, M. Delsanti, D. Gazeau, J.W. Mays, D.C. Cook, M. Tirrell, L. Auvray, *Structural properties of charged diblock copolymer solutions*, Eur. Phys. J. B. **1**, 77 (1998).
- [9] R.R. Netz, *Micellar morphologies of charged diblock-copolymers*, Euro. Phys. Lett. **47**, 391 (1999).

Chapitre III

Chapitre 3

Structure d'une micelle et corrélations entre micelles

Ce chapitre est consacré à la mesure du spectre de corrélations des micelles par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). Cette étude a été menée pour une grande gamme de concentration en polymère et en électrolyte, allant, respectivement, du régime dilué au régime concentré et du régime sans ajout d'électrolyte au régime à forte concentration en électrolyte ajouté.

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence l'association des copolymères neutre-charge dissymétriques par diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL). Toutefois, cette technique a été limitée au régime très dilué : faible concentration en polymère pour avoir des objets isolés. Cela ne permet pas d'obtenir des informations quant aux interactions entre objets. De plus, la taille déterminée est une taille globale des objets : nous n'avons pas d'informations quant à la structure locale de l'objet. Ces informations peuvent être obtenues par DNPA.

Dans la première section, nous décrivons la technique de la DNPA appliquée à l'étude de nos solutions. Nous développerons en particulier le traitement des données nécessaire pour obtenir les intensités diffusées par nos copolymères. La notion de variation de contraste, par l'utilisation de divers solvants à base d'eau légère et d'eau lourde permettant de masquer à la diffusion soit les parties neutres soit les parties chargées, sera décrite et les configurations expérimentales utilisées seront données.

Les résultats obtenus lorsque uniquement les parties neutres sont visibles à la diffusion feront l'objet de la deuxième section de ce chapitre. Les spectres obtenus peuvent se décomposer en deux contributions : une contribution des interactions entre objets et une contribution de la forme des objets. Les parties neutres forment de petites sphères de taille indépendante de la concentration en polymère, c , et de l'ajout d'un électrolyte. Ceci a permis de déterminer de nombreux paramètres des micelles comme le nombre de chaînes, p , formant celles-ci ou les concentrations d'empilement compact, c^* , en fonction du degré de polymérisation des chaînes. Un ordre liquide entre objets a été mis en évidence par l'étude des interactions. Cet ordre s'étend du régime dilué au régime concentré montrant ainsi que les interactions électrostatiques sont dominantes dans les solutions.

Les parties neutres s'associant en petits coeurs sphériques, les parties chargées forment une couronne autour de ceux-ci. Nous avons ainsi un système similaire à des colloïdes sur lesquels sont greffées des chaînes polyélectrolytes : la conformation des chaînes dépend alors fortement du nombre d'objets dans la solution (régime dilué ou régime concentré).

L'étude dans le régime dilué ($c < c^*$) a permis de montrer que les chaînes chargées étaient étendues (comportement de bâtons). L'ajout d'électrolyte montre que la conformation de ces chaînes évolue vers une conformation de chaînes neutres. Cette étude confirme la présence d'un ordre entre micelles dans le régime dilué. L'ensemble de ces résultats est présenté dans la troisième section de ce chapitre.

L'étude dans le régime concentré ($c > c^*$) est montrée dans la dernière section. Cela a permis de déterminer qu'un second ordre apparaît aux petites échelles pour les fortes concentrations. Cet ordre est compatible avec celui observable dans les solutions semi-diluées de polyélectrolytes linéaires : ceci a amené à conclure qu'un semi dilué se formait dans les solutions. La disparition de cet ordre avec l'ajout d'électrolyte semble confirmer cette origine. Toutefois, de manière surprenante, l'ordre liquide du régime dilué persiste et coexiste avec l'ordre aux petites échelles. Divers comportements possibles au dessus de c^* selon la densité de la couronne ont été mis en évidence.

3.1 La diffusion de neutrons aux petits angles

3.1.1 Introduction

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une technique permettant d'étudier la forme et l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène, comme par exemple des polymères en solution, à des échelles supérieures à 0.5 nm. Ce genre d'expérience peut, en principe, renseigner sur l'association des chaînes des copolymères (forme) mais aussi sur l'organisation (ordre) des solutions obtenues. Toute la difficulté est de pouvoir extraire le signal de diffusion des copolymères par rapport à celui du solvant.

Les neutrons étant des particules neutres qui interagissent avec les noyaux en ignorant les nuages électroniques des atomes, les longueurs de diffusion varient fortement selon la nature des atomes étudiés ou/et de leur composition isotopique. Par exemple, citons la différence de longueur de diffusion entre un diffuseur hydrogéné (faible longueur de diffusion) et le même diffuseur deutéré (grande longueur de diffusion).

Ainsi par un subtil jeu sur le nombre d'atomes d'hydrogène et de deutérium, il est possible de rendre dominante ou de masquer la diffusion d'un diffuseur[1]. Dans notre cas, cette caractéristique est importante. En effet, dans l'étude structurale d'un système à plusieurs composants en solution, il est important, voire capital, d'obtenir des informations relatives aux composants pris séparément.

Cette section n'est pas consacrée à exposer en détail la théorie de la DNPA, mais à décrire l'utilisation de cette technique pour l'étude de nos solutions de copolymères. Nous donnerons les principes de bases de la DNPA permettant de comprendre les expériences menées. Les intensités mesurées (brutes) ne donnent pas directement l'intensité diffusée par le soluté[2, 3].

Nous décrivons de manière précise le traitement des spectres bruts permettant d'obtenir l'intensité cohérente diffusée par un soluté, qui est l'intensité contenant les informations de forme et d'organisation. Nous donnerons ensuite les caractéristiques essentielles des spectromètres que nous avons utilisés. Nous finirons en donnant les configurations et les choix expérimentaux utilisés.

3.1.2 Principe de la diffusion de neutrons aux petits angles

Pourquoi diffusion aux petits angles ?

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de neutrons, de longueur d'onde λ , de faible divergence angulaire, puis à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion θ . L'intensité diffusée dans une direction donnée est définie par le vecteur de diffusion :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (3.1)$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont, respectivement, les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé, ayant un module $k = 2\pi/\lambda$ dans le vide si on prend en compte uniquement la diffusion élastique.

Le vecteur de diffusion \vec{q} est le paramètre physique permettant de regrouper, sur une même courbe, les données obtenues pour différents couples (λ, θ) . Son module vaut $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ et il a pour dimension l'inverse d'une longueur. L'évolution de l'intensité diffusée en fonction de q permet d'obtenir des informations sur les corrélations de l'échantillon aux échelles q^{-1} . Compte tenu des longueurs d'onde des neutrons (comprises entre 1 et 20 Å) et des échelles étudiées (de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres), les valeurs de q intéressantes sont obtenues pour les angles $\theta < 10^\circ$.

Que mesure-t-on pendant une expérience ?

Lorsqu'un faisceau de neutrons est envoyé sur un système composé de plusieurs atomes du même élément, en cas d'interaction entre les neutrons et les atomes, le spin des neutrons (spin 1/2) interagit avec celui des noyaux atomiques : les neutrons admettent deux longueurs de diffusion différentes selon la valeur du spin du système total (si celui-ci est non nul). Puisque les orientations du spin des noyaux atomiques sont aléatoires, la distribution spatiale des longueurs de diffusion l'est aussi[1]. Ainsi, la diffusion de neutrons admet une diffusion supplémentaire qui est incohérente. Les longueurs de diffusion cohérente et incohérente sont données dans la Table 3.1 pour les atomes utilisés dans ce manuscrit (valeurs d'après la référence [4]). C'est la diffusion cohérente qui nous intéresse car c'est elle qui contient les informations relatives à l'échantillon (forme et organisation). La diffusion incohérente est isotrope dans l'espace (indépendante de q). Elle sera considérée comme du bruit de fond plat (diffusion constante sur tout l'espace).

Certains neutrons sont absorbés par les atomes. Cette absorption ne renseigne pas sur la structure du soluté. Nous ne la développerons pas ici en détail. Disons simplement, que l'absorption des neutrons provoque l'émission de rayonnement γ [1] à l'origine des protections

Noyau	a_c 10^{-15} (m)	a_{inc} 10^{-15} (m)
H	-3.74	25.274
D	6.671	4.04
C	6.646	0
O	5.803	0
Na	3.63	3.59
S	2.847	0

TAB. 3.1 – Longueurs de diffusion cohérente a_c et incohérente a_{inc} des principaux atomes utilisés dans ce travail (valeurs d'après la référence [4]).

en plomb ou en béton autour des spectromètres. De plus, les neutrons absorbés seront pris en compte par la mesure de l'atténuation du faisceau de neutrons par l'échantillon (rapport de l'intensité du faisceau de neutrons transmis en présence d'un échantillon sur l'intensité du faisceau de neutrons incident).

Les diffuseurs élémentaires

Compte tenu de l'échelle des distances explorées par la DNPA (distances supérieures à 0.5 nm), il est pratique de considérer comme diffuseurs non plus les noyaux, mais les molécules (taille plus importante)[1] : les diffuseurs élémentaires. Par exemple lorsque nous dispersons des chaînes de polymères dans un solvant tel que l'eau, un monomère peut être considéré comme un diffuseur élémentaire et une molécule d'eau comme un autre.

La longueur de diffusion cohérente d'un diffuseur élémentaire, que nous noterons a , est la somme des longueurs de diffusion cohérente des atomes qui le compose :

$$a = \sum_i n_i a_{c_i} \quad (3.2)$$

où l'indice i représente les atomes composant le diffuseur, n_i le nombre de chaque atome i et a_{c_i} la longueur de diffusion cohérente de chaque atome i .

Les longueurs de diffusion cohérente des diffuseurs élémentaires de notre étude sont reportées dans la Table 3.4. Notons que nous séparons nos chaînes de copolymères en deux diffuseurs élémentaires : un pour la partie neutre et un pour la partie chargée (monomère+contreion). La justification est donnée dans la section 3.4.

Contraste et notion de variation de contraste

La variation de contraste est une caractéristique très importante de la DNPA. En effet, dans bien des cas, cette méthode permet de simplifier la diffusion du système étudié et donc l'interprétation des spectres.

La longueur de diffusion cohérente effective b d'un soluté est appelée contraste du soluté dans son solvant. Ce contraste dépend de la différence entre la densité de longueur de contraste

Diffuseur	$a \cdot 10^{-12}$ (cm)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	$\mathbf{b} \cdot 10^{-15}$ (mol/cm ²)
H ₂ O	-0.167	1	18	-9.277
D ₂ O	1.915	1.1	20	105.3
PSSNa C ₈ H ₇ SO ₃ Na	5.087	1.9047	206	47.03
PSS _d Na C ₈ D ₇ SO ₃ Na	12.37	1.968	213	114.3
PEP C ₅ H ₁₀	-0.417	0.85	70	-5.063
PtBS C ₁₂ H ₁₆	1.991	0.95	160	11.8

TAB. 3.2 – Longueurs de diffusion cohérente et densités de longueur de contraste des diffuseurs élémentaires de notre étude.

du soluté et celle du solvant[1] :

$$b_d = V_d(\mathbf{b}_d - \mathbf{b}_s) = a_d - (\mathbf{b}_s V_d) \quad (3.3)$$

où l'indice d représente le diffuseur et l'indice s le solvant. a_d est la longueur de diffusion cohérente du diffuseur, \mathbf{b}_d et \mathbf{b}_s sont les densités de longueur de contraste du diffuseur et du solvant (en cm⁻²), V_d et V_s sont, respectivement, les volumes molaires du diffuseur et du solvant.

La densité de longueur de contraste \mathbf{b} , est définie comme étant la longueur de diffusion du diffuseur divisé par son volume molaire : $\mathbf{b} = a/V$, avec $V = M/\rho$ où M est la masse molaire (en g/mol) et ρ la densité (en g/cm³).

Nous avons reporté dans la Table 3.2, les densités de longueur de contraste des diffuseurs utilisés dans les études présentées dans ce manuscrit. Notons que nous utilisons la densité en fondu pour le PEP et le PtBS (qui correspond à l'état supposé des chaînes dans les solutions).

Pour un système à plusieurs composants (plusieurs diffuseurs élémentaires), si l'un des composants a la même densité de longueur de contraste que celle du solvant, d'après l'équation 3.3 il est invisible à la diffusion car son contraste est nul : sa diffusion est la même que celle du solvant (voir paragraphe 3.1.3). Ainsi en faisant varier la densité de longueur de diffusion du solvant, nous pouvons en DNPA modifier la diffusion cohérente dominante pour un système à plusieurs composants[1]. C'est la variation de contraste.

Cette méthode apparaît très utile dans notre cas où nous avons une partie neutre et une partie chargée de natures chimiques différentes. En choisissant un solvant adéquat, on peut masquer à la diffusion une partie pour étudier l'autre.

En pratique, puisque nous étudions des solutions aqueuses, cela revient à ajuster la densité de longueur de contraste du solvant à celle du diffuseur à masquer, tel que[1] :

$$\mathbf{b}_d = \mathbf{b}_s = x\mathbf{b}_{H_2O} + (1 - x)\mathbf{b}_{D_2O} \quad (3.4)$$

où x est la fraction volumique de H₂O.

Ceci est strictement possible lorsque la densité de contraste du soluté à masquer \mathbf{b}_d est comprise entre celle de l'eau (H₂O) et celle de deutérium (D₂O) (Table 3.4).

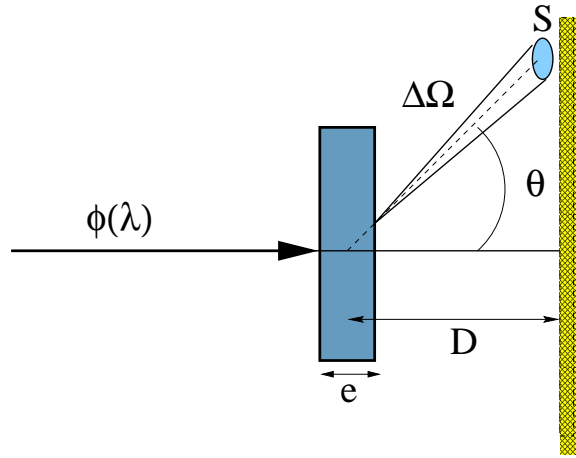


FIG. 3.1 – Schéma de l'intensité brute mesurée en DNPA. Le faisceau incident de neutrons de flux $\phi(\lambda)$ (de section d'aire A non représentée ici pour plus de clarté du dessin) vient éclairer un échantillon contenu dans une cellule d'épaisseur e . Le faisceau parcourt une distance z dans l'échantillon avant d'être diffusé sous l'angle θ . Le détecteur se trouve à une distance D de l'échantillon. Ce dernier voit une cellule du détecteur sous l'angle solide $\Delta\Omega = S/D^2$.

3.1.3 Le traitement de données

L'intensité brute mesurée pour chaque échantillon n'est pas indépendante des conditions de mesures et n'est pas une caractéristique de l'échantillon. Cette intensité s'écrit de manière générale[2, 3] :

$$I_X(q, \lambda) = C(\lambda)T_X e_X \tilde{\sigma}_X + B_D + T_X B(\theta)C(\lambda) \quad (3.5)$$

où T_X est l'atténuation de l'intensité du faisceau en passant dans l'échantillon (appelée transmission de l'échantillon), e_X est l'épaisseur de l'échantillon traversé, $\tilde{\sigma}_X$ est la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume (c'est le paramètre contenant les caractéristiques de l'échantillon), B_D est le bruit de fond du détecteur, $B(\theta)$ la diffusion parasite par les faces des cellules contenant l'échantillon, et $C(\lambda)$ un paramètre du spectromètre s'exprimant par $C(\lambda) = \phi(\lambda)A\Delta\Omega E(\lambda)$, où $\phi(\lambda)$ est le flux de neutrons incidents (neutrons/cm²s), A l'aire de l'échantillon éclairée (cm²) (c'est la section d'aire du faisceau incident), $\Delta\Omega$ l'angle solide d'une cellule du détecteur vu de l'échantillon, $E(\lambda)$ l'efficacité du détecteur.

Les différentes composantes de l'intensité brute mesurée sont illustrées sur la figure 3.1 et sur la figure 3.2.

Nous devons déterminer tous les paramètres dépendant de la mesure afin d'extraire la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume $\tilde{\sigma}_X$ qui contient l'intensité cohérente diffusée que nous cherchons à déterminer.

Décrivons pas à pas les différentes étapes permettant d'obtenir la diffusion cohérente d'un soluté.

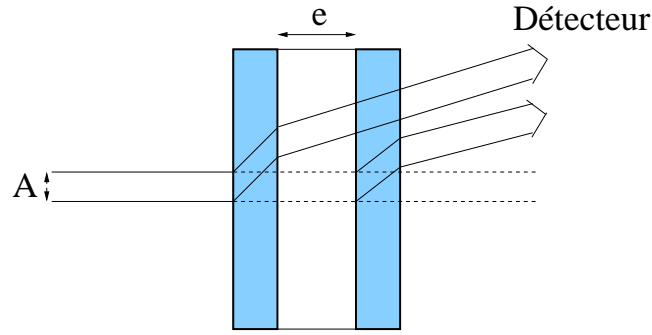


FIG. 3.2 – Illustration de la diffusion par les faces de la cellule. Le faisceau incident de section d'aire A (de flux $\phi(\lambda)$) éclaire la cellule vide. Le faisceau est dévié par chaque face de la cellule. Le trait en pointillé représente le faisceau non dévié. Lorsque la cellule contient un échantillon, la diffusion par les faces de la cellule provoque une diffusion parasite.

Soustraction du bruit de fond B_D

Le bruit de fond B_D est un bruit de fond électronique et ambiant (neutrons et rayons γ). On peut le mesurer facilement en substituant un fort absorbant à l'échantillon. Ce bruit de fond est le plus souvent assez faible et peut donc être négligé. On peut se contenter d'une seule mesure : on admet donc implicitement que le bruit de fond est constant dans le temps.

Toutefois afin de voir l'importance de cette soustraction lorsque le bruit de fond n'est pas négligeable, dans la suite des calculs, nous considérons que le bruit de fond B_D n'a pas été mesuré et donc n'a pas été soustrait des spectres bruts.

3.1.4 Normalisation par la transmission et l'épaisseur

De l'équation 3.5, on voit que les intensités brutes doivent être normalisées par la transmission T_X et l'épaisseur e_X qui leurs sont associées, pour pouvoir être comparées entre elles.

On a alors :

$$I_X^{(1)}(q, \lambda) = \frac{I_X(q, \lambda)}{T_X e_X} \quad (3.6)$$

3.1.5 Soustraction des contributions parasites

Lorsque l'échantillon est contenu dans une cellule (typiquement une cellule en quartz), la diffusion de cette dernière doit être soustraite (terme $C(\lambda)B(\theta)$ de l'équation 3.5). L'intensité diffusée par la cellule vide $I_{cv}^{(1)}(\theta, \lambda)$ est exprimée par l'équation 3.6 avec $e_{cv} = e_X$ (l'indice cv indique la cellule vide).

On a alors :

$$I_X^{(1)}(q, \lambda) - I_{cv}^{(1)}(q, \lambda) = C(\lambda)\tilde{\sigma}_X + \frac{B_D}{e_X} \left[\frac{1}{T_X} - \frac{1}{T_{cv}} \right] \quad (3.7)$$

Soustraction d'un témoin

L'opération précédente est inutile si l'on soustrait le spectre d'un échantillon témoin obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon et traité comme celui ci. Cette étape s'avère presque toujours nécessaire afin d'éliminer la diffusion indésirable (incohérente ou non). Notamment, comme dans notre cas où nous cherchons à déterminer la diffusion d'un soluté, la diffusion par le solvant doit être soustraite. Pour cela, il faut que l'échantillon et le témoin aient la même épaisseur (typiquement la même épaisseur de cellule en quartz).

Ainsi d'après l'équation 3.7, cette soustraction donne :

$$I_X^{(1)}(q, \lambda) - I_{tem}^{(1)}(q, \lambda) = C(\lambda)(\tilde{\sigma}_X - \tilde{\sigma}_{tem}) + \frac{B_D}{e_X} \left[\frac{1}{T_X} - \frac{1}{T_{tem}} \right] \quad (3.8)$$

où l'indice *tem* indique le témoin.

Soit :

$$C(\lambda)(\tilde{\sigma}_X - \tilde{\sigma}_{tem}) = I_X^{(1)}(q, \lambda) - I_{tem}^{(1)}(q, \lambda) - \frac{B_D}{e_X} \left[\frac{1}{T_X} - \frac{1}{T_{cv}} \right] \quad (3.9)$$

Il ne reste plus que les termes $C(\lambda)$ dépendant du détecteur à déterminer.

Normalisation par un diffuseur incohérent de référence

On doit déterminer le terme $C(\lambda)$. En effet, les efficacités $E(\lambda)$ des détecteurs admettent des variations. Celles-ci sont corrigées par le spectre d'un diffuseur incohérent de référence. Typiquement, il s'agit d'un échantillon d'eau légère de 1 mm d'épaisseur, mais cela peut aussi être une plaque de plexiglass ou du vanadium monocristallin dont la diffusion incohérente est moins inélastique que l'eau.

Notons que l'on doit faire une mesure de la cellule vide employée pour la mesure du spectre du diffuseur incohérent.

On a alors :

$$I_w^{(1)}(q, \lambda) - I_{cv}^{(1)}(q, \lambda) = C(\lambda)\tilde{\sigma}_w + \frac{B_D}{e_w} \left[\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{cv}} \right] \quad (3.10)$$

où l'indice *w* indique le diffuseur incohérent de référence.

Notons que la mesure d'un diffuseur incohérent est importante car c'est cette mesure qui permet d'obtenir des mesures d'intensité absolue (voir plus en avant dans cette section).

En normalisant l'équation 3.9 par $C(\lambda)\tilde{\sigma}_w$ (donné par l'équation 3.10), et en considérant l'équation 3.6, on obtient :

$$\frac{\tilde{\sigma}_X - \tilde{\sigma}_{tem}}{\tilde{\sigma}_w} = \frac{e_w \frac{I_X(q, \lambda)}{T_X} - \frac{I_{tem}(q, \lambda)}{T_{tem}} - B_D \left[\frac{1}{T_X} - \frac{1}{T_{tem}} \right]}{e_X \frac{I_w(q, \lambda)}{T_w} - \frac{I_{cv}(q, \lambda)}{T_{cv}} - B_D \left[\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{cv}} \right]} \quad (3.11)$$

Rappelons que $e_X = e_{tem}$ et $e_w = e_{cv}$.

L'équation 3.11 montre qu'il reste un terme de bruit de fond au numérateur et au dénominateur. Le terme au numérateur est petit lorsque les transmissions T_X et T_{tem} sont proches. En pratique, ce sera toujours notre cas. Le terme de bruit au dénominateur, par contre, ne peut pas

être considéré comme négligeable à cause de la différence de l'inverse des transmissions, de l'eau et de la cellule vide, qui n'est pas négligeable.

Toutefois comme nous l'avons dit au début de cette section, le terme B_D est le plus souvent très petit. Dans ce cas, ces termes peuvent être négligés même si le bruit de fond B_D n'a pas été explicitement mesuré lors de l'expérience. Dans la suite de cette section, nous considérerons que ce bruit de fond a été soit soustrait, soit négligé.

3.1.6 Mesures absolues d'intensité

Il est indispensable de réaliser des mesures absolues d'intensité cohérente diffusée. Notamment cela permet de déterminer certains paramètres du système comme la compressibilité ou la masse des objets le constituant.

Le diffuseur incohérent de référence a une diffusion isotrope. Dans ce cas, sa section efficace différentielle de diffusion par unité de volume $\tilde{\sigma}_w$ s'écrit[2] :

$$\tilde{\sigma}_w = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_V = \frac{1 - T_w}{4\pi T_w e_w} \quad (3.12)$$

où l'indice V indique le volume diffusant.

Ce terme est exprimé en cm^{-1} .

L'équation 3.11 s'écrit finalement comme (les termes B_D ne sont pas considérés) :

$$\tilde{\sigma}_X - \tilde{\sigma}_{tem} = \left(\frac{1 - T_w}{4\pi T_w e_w} \right) e_w \frac{\frac{I_X(q,\lambda)}{T_X} - \frac{I_{tem}(q,\lambda)}{T_{tem}}}{e_X \frac{I_w(q,\lambda)}{T_w} - \frac{I_{cv}(q,\lambda)}{T_{cv}}} \quad (3.13)$$

Le facteur $(1 - T_w)/(4\pi T_w e_w)$ est le facteur donnant les intensités diffusées en unité absolue. Ce facteur est donné à partir du niveau de diffusion théorique du diffuseur incohérent de référence ou bien à partir de la transmission de ce dernier à la longueur d'onde étudiée.

L'équation 3.13 est le traitement appliqué. Ce traitement est équivalent à celui employé dans les logiciels de traitement des données au LLB (logiciel Pasidur) ainsi qu'à l'ILL (logiciel spolly)[8].

Notons la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume obtenue $\sigma_X = \tilde{\sigma}_X - \tilde{\sigma}_{tem}$. Pour obtenir l'intensité diffusée cohérente, il reste une étape : la soustraction de l'intensité incohérente du soluté.

Soustraction de l'intensité incohérente

La diffusion incohérente provient principalement des atomes d'hydrogène de l'échantillon. Dans une moindre mesure, elle peut provenir d'autres diffuseurs incohérents contenus dans l'échantillon.

Le traitement des spectres bruts appliqué (équation 3.13) permet d'éliminer totalement la diffusion incohérente provenant du solvant (témoin). Toutefois, nous n'avons pas éliminé la diffusion incohérente du soluté étudié dont il est nécessaire d'enlever la contribution.

La section efficace différentielle de diffusion par unité de volume que nous avons déterminée, σ_X , s'écrit comme la somme de l'intensité cohérente diffusée (notée $I(q)$) et de l'intensité incohérente diffusée (notée I_{inc}) du soluté : $\sigma_X = I(q) + I_{inc}$.

La diffusion I_{inc} est indépendante du vecteur de diffusion q , et est donc à soustraire de l'équation 3.13 comme un bruit de fond plat.

Dans le cas des copolymères étudiés, cette intensité incohérente provient des atomes d'hydrogène contenus dans le PSSNa, dans le PEP et/ou dans le PtBS.

Lorsque la concentration en polymère est suffisamment petite pour que l'intensité incohérente soit négligeable, on peut déterminer approximativement, cette diffusion incohérente en calculant le nombre d'atomes d'hydrogène par unité de volume (cm^3) provenant des chaînes de polymère contenues dans l'échantillon.

La diffusion incohérente s'exprimera par :

$$I_{inc_{th}} = a_{h_{inc}}^2 N_H \quad (3.14)$$

$a_{h_{inc}}$ est la longueur de diffusion incohérente (en cm) des atomes d'hydrogène (Table 3.1) et N_H est le nombre d'atomes d'hydrogène par unité de volume (par cm^3).

Le nombre N_H est défini par :

$$N_H = \frac{c}{M_w} \mathcal{N}_A \rho_{ech} N n_h \quad (3.15)$$

c est la concentration en g/g, M_w la masse molaire d'une chaîne, ρ_{ech} la densité de l'échantillon, N le nombre de monomère et n_h le nombre d'atome d'hydrogène par monomère, $N n_h$ est égale à $N_A n_{h_A} + N_B n_{h_B}$ où A et B indiquent la partie chargée et la partie neutre, respectivement.

Lorsque la diffusion incohérente du soluté n'est pas faible, le calcul précédent peut ne pas être suffisant. En effet, il ne tient pas compte de la diffusion multiple. Une mesure expérimentale de la diffusion incohérente doit être faite. Pour cela, il faut préparer plusieurs témoins contenant un nombre d'atomes d'hydrogène différents (dans notre cas, différents mélanges H_2O/D_2O) et mesurer leur diffusion dans les mêmes conditions que celles des échantillons[3]. En traçant les intensités $I_{inc_{mes}}$ obtenues (traitées selon l'équation 3.13 avec D_2O comme échantillon témoin) en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène contenu dans le mélange, nous obtenons une calibration de l'intensité incohérente des solutés.

Après soustraction, nous obtenons l'intensité cohérente diffusé par le soluté étudié. Cette intensité cohérente sera notée dans toute la suite : $I(q)$.

L'intensité cohérente diffusée $I(q)$ peut s'écrire[2] :

$$I(q) = K b^2 Q(q) \quad (3.16)$$

où K est un paramètre fonction du nombre d'objets (solutés) diffusants par unité de volume, b est la longueur de diffusion cohérente effective des solutés, $Q(q)$ est le facteur de structure globale des objets contenant une contribution des interactions intra-objet diffusant correspondant à la forme d'un objet (le facteur de forme, noté $P(q)$) et une contribution des interactions entre objets correspondant à l'organisation des objets (le facteur de structure, noté $S(q)$)[2].

3.1.7 Les spectromètres utilisés

Le spectromètre PACE

Le spectromètre PACE est un des spectromètres de diffusion aux petits angles du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) de Saclay. Il est destiné à l'étude de la diffusion isotrope aux petits angles. Cet appareil est équipé d'un détecteur multicanal formé de 30 anneaux concentriques qui peut être placé à une distance de l'échantillon variant continûment entre 1 et 5 m. Un sélecteur placé en amont du faisceau permet de sélectionner la longueur d'onde des neutrons dans la plage $4 < \lambda < 20 \text{ \AA}$ ($\Delta\lambda/\lambda = 10\%$). Le diamètre du faisceau sur l'échantillon est au maximum de 10 mm.

Du fait de ces caractéristiques, nous pouvons mesurer sur PACE des spectres de diffusion sur une gamme de vecteurs de diffusion q allant de $2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ à 5 nm^{-1} .

Une description plus détaillée, notamment schémas et photos du spectromètre, peut être trouvée sur le serveur externe du LLB[5].

Le spectromètre D11

Le spectromètre D11 est un des spectromètres de diffusion aux petits angles de l'Institut Laüe-Langevin (ILL) de Grenoble. Il est équipé d'un détecteur 2-d (XY) LETI BF_3 d'aire $64 \times 64 \text{ cm}^2$. Ce détecteur contient des pixels de taille $1 \times 1 \text{ cm}^2$, qui permettent l'acquisition d'images de diffusion de taille 64×64 pixels. Une intégration annulaire des images permet d'obtenir les spectres de diffusion bruts. Le détecteur peut être placé continûment à une distance de l'échantillon variant de 1.1 m à 36 m. La rotation d'un sélecteur placé en amont du faisceau permet de sélectionner la longueur d'onde des neutrons dans la plage $4.5 < \lambda < 20 \text{ \AA}$ ($\Delta\lambda/\lambda = 10\%$). Le diamètre du faisceau est de l'ordre de 10 mm.

Du fait de ces caractéristiques, la gamme de vecteurs de diffusion q accessible sur le spectromètre D11 est $5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ à 3 nm^{-1} .

Une description plus détaillée peut être trouvée page 72 de la référence [6] ou sur le serveur de l'ILL[7].

Le spectromètre D22

Le spectromètre D22 est un autre spectromètre de diffusion aux petits angles de l'ILL. Le flux de neutrons incidents est plus important sur ce spectromètre que sur le spectromètre D11, ce qui réduit les temps d'acquisition. De plus, il est équipé d'un détecteur 2-d (XY) ^3He d'aire $100 \times 100 \text{ cm}^2$ (aire active $96 \times 96 \text{ cm}^2$). La taille des pixels sur le détecteur est de $0.75 \times 0.75 \text{ cm}^2$, ce qui permet d'obtenir des images de taille 128×128 pixels. Ces images sont intégrées afin d'obtenir le spectre de diffusion selon la même méthode que pour le spectromètre D11. Le détecteur peut être placé à une distance de l'échantillon variant continûment de 1.3 à 18 m. Par contre, la collimation du faisceau ne se fait pas pour toutes les distances (contrairement à PACE et D11) mais uniquement pour des distances source/échantillon de : 1.4, 2, 2.8, 4, 5.6, 8, 11.2, 14.4 ; 17.6 m. La rotation d'un sélecteur en amont du faisceau permet de sélectionner

la longueur d'onde des neutrons dans la plage $3 < \lambda < 20 \text{ \AA}$ ($\Delta\lambda/\lambda = 10\%$). Le diamètre du faisceau est compris entre 10 et 30 mm.

Ainsi, le spectromètre D22 permet d'obtenir des vecteurs de diffusion q supérieur à 20 nm^{-1} .

Une description plus détaillée peut être trouvée page 76 de la référence [6] ou sur le serveur de l'ILL[7].

3.1.8 Configuration et choix expérimentaux

Les configurations utilisées

- Sur PACE : Nous avons réalisé nos expériences sur ce spectromètre à des distances détecteur/échantillon de, typiquement, 2 m et 5 m, avec des longueurs d'onde, respectivement, de $\lambda = 0.5 \text{ nm}$ et $\lambda = 1 \text{ nm}$. Ces conditions expérimentales ont permis d'obtenir des spectres de diffusion dans la gamme de vecteur de diffusion q de $4 \cdot 10^{-2}$ à 2 nm^{-1} .
- Sur D11 : Nous avons réalisé nos expériences sur ce spectromètre à des distances détecteur/échantillon de 1.1, 5 et 20 m pour une longueur d'onde de $\lambda = 0.6 \text{ nm}$. Ces conditions expérimentales ont permis d'obtenir des spectres de diffusion de $q = 2 \cdot 10^{-2}$ à 2 nm^{-1} .
- Sur D22 : Nous avons réalisé nos expériences sur ce spectromètre à des distances détecteur/échantillon de 2 et 17.6 m avec des collimations respectives de 8 et 17.6 m et une longueur d'onde $\lambda = 0.8 \text{ nm}$. Ces conditions expérimentales ont permis d'obtenir des spectres de diffusion de $q = 2 \cdot 10^{-2}$ à 3 nm^{-1} .

Les cellules

Pour nos expériences, quel que soit le spectromètre, nous avons utilisé des cellules de quartz rectangulaires de 2 mm d'épaisseur (Hellma) pour les échantillons et les témoins. Une exception toutefois, pour les échantillons à forte concentration en polymère, où des cellules de 1mm (ainsi que pour leurs témoins) ont été utilisées afin de minimiser la diffusion multiple.

Pour les mesures de l'eau légère et de la cellule vide, nous avons toujours utilisé des cellules rectangulaires d'épaisseur 1 mm (Hellma). Ces épaisseurs permettent, compte tenu des longueurs d'onde utilisées, de minimiser l'absorption et d'obtenir des transmissions de l'ordre de $T_{cv} \sim 1$ et $T_w \sim 0.5$.

La mesure du bruit de fond B_D

Le bruit de fond B_D a été mesuré sur D11 et D22 lors de chaque expérience. Sur D22, le bruit de fond B_D n'est pas négligeable. Nous mesurons 44 coups/pixels pour le bruit de fond, alors que nous avons 160 coups/pixels pour la cellule vide (distance détecteur/échantillon de 2m avec $\lambda = 8 \text{ \AA}$).

Le bruit de fond sur PACE a été mesuré et a été trouvé négligeable.

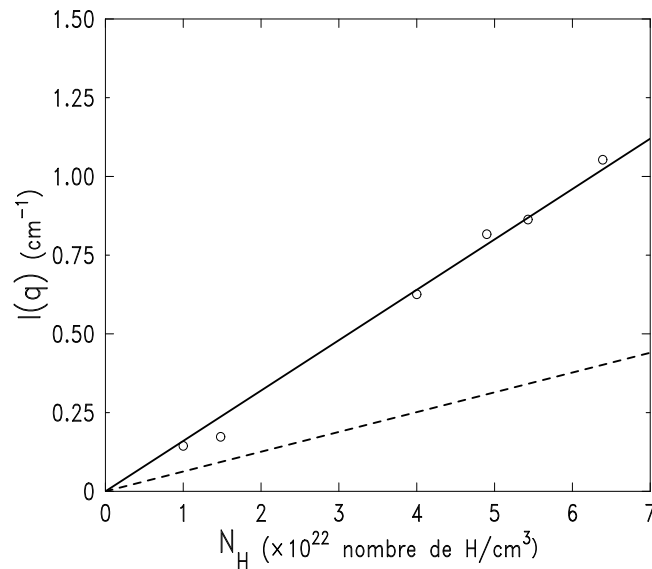


FIG. 3.3 – Intensité incohérente diffusée par des témoins H_2O/D_2O en fonction du nombre d’atomes d’hydrogène par cm^3 contenu. La loi trouvée est représentée par une ligne continue et vaut $I_{inc} = 1.6 \cdot 10^{-23} N_H$. Nous avons représenté la loi donnée par l’équation 3.14 en ligne discontinue. Lorsque le nombre d’atomes d’hydrogène est grand, le calcul et l’expérience divergent fortement.

La mesure de l’incohérent du soluté

Une série de témoins H_2O/D_2O contenant des fractions volumiques en H_2O variables (jusqu’à 96 % H_2O), a été mesurée sur D11 dans des cellules de 2 mm d’épaisseur. L’intensité incohérente diffusée en fonction du nombre d’atomes H est représentée sur la figure 3.3¹. La loi expérimentale trouvée est $I_{inc} = 1.6 \cdot 10^{-23} N_H$. Nous avons tracé de manière comparative la loi théorique donnée par l’équation 3.14. Cette figure montre que lorsque le nombre d’atomes d’hydrogène est grand, l’intensité incohérente diffusée est grande et doit être mesurée. Le calcul est inadéquat car il ne tient pas compte de la diffusion multiple.

Dans toutes nos expériences, N_H ne dépassera pas $2 \cdot 10^{21}$ atomes d’hydrogène par cm^3 . C’est à dire que nous serons toujours dans une gamme où la loi expérimentale et la loi théorique ne sont pas trop divergentes. Nous avons ainsi une bonne évaluation (faible erreur) de la diffusion incohérente du soluté. Celle-ci vaudra au maximum $2 \cdot 10^{-2} cm^{-1}$ lors de nos expériences.

Les solvants

Afin d’étudier les parties neutres et chargées séparément, nous avons utilisé différents solvants composés de mélange H_2O/D_2O masquant soit les parties PEP, soit les parties PtBS ou les parties PSSNa.

Nous obtenons à partir de l’équation 3.4 et des valeurs de la Table 3.4 :

¹La diffusion cohérente et incohérente du D_2O a été soustraite. La diffusion cohérente de H_2O est considérée comme négligeable

- Pour masquer le PEP : 96% d'H₂O et 4% de D₂O.
- Pour masquer le PtBS : 82% d'H₂O et 18% de D₂O.
- Pour masquer le PSSNa : 51% d'H₂O et 49% de D₂O.
- Pour masquer le PSS_dNa : sa densité de longueur de contraste n'est pas comprise entre celles de l'eau et de l'eau lourde, donc nous ne pouvons pas en toute rigueur masquer totalement sa diffusion. Toutefois la densité de contraste du PSS_dNa est très proche de celle du D₂O, tandis que celles du PEP et du PtBS en sont très éloignés. Dans D₂O, le PSS_dNa est presque confondu avec le solvant, tandis que le PEP ou le PtBS ont un très bon contraste. Alors ce solvant (100% D₂O) est utilisé pour masquer les parties PSS_dNa.

Notons que les solvants permettant de masquer les parties neutres (PEP et PtBS) sont essentiellement constitués d'H₂O. A cause de la diffusion incohérente, le rapport signal sur bruit entre le signal du soluté et le solvant est petit : il est difficile expérimentalement d'extraire la section efficace différentielle cohérente de diffusion de la partie PSSNa (hydrogénée ou deutérée).

3.1.9 Conclusion

Nous avons vu comment obtenir par DNPA la section efficace différentielle cohérente de diffusion par unité de volume d'un soluté. Le traitement présenté est primordial pour interpréter correctement l'intensité diffusée par un soluté et obtenir des informations sur la forme et l'organisation de la solution.

Il reste toutefois des problèmes expérimentaux à signaler concernant la justesse de l'interprétation. En DNPA, les informations sur les corrélations de forme et d'ordre peuvent se décomposer en deux familles. La première est caractérisée par une variation de l'intensité diffusée $I(q)$ en une loi asymptotique en $q^{-\alpha}$, où α est une constante supérieure ou égale à 1. Par définition (décroissance avec une pente α), aux grands vecteurs de diffusion q , une telle diffusion est petite (en cm⁻¹). Elle est très proche du niveau de diffusion des divers bruits de fond. Or la valeur de la pente dépend fortement de la soustraction de ces bruits de fond : compte tenu des erreurs de mesures sur les bruits de fond et du faible rapport signal sur bruit, les pentes aux grands vecteurs de diffusion sont difficiles à déterminer sans une grande barre d'erreur.

La deuxième famille de corrélations est caractérisée par des oscillations ou des pics de l'intensité diffusée. La résolution du spectromètre (nombre de cellule de détection) peut être un facteur limitant pour la détection de ces corrélations. Cela peut entraîner des erreurs sur l'interprétation des spectres. L'acquisition de spectres à plusieurs distances échantillon/détecteur, et ayant une zone de recouvrement en vecteurs de diffusion, permet de corriger ce problème.

Toutefois, la DNPA est un outil d'étude très puissant pour l'étude des solutions de copolymères. Elle explore une gamme de distances que la diffusion quasi élastique de la lumière (DQEL) ne permet pas d'atteindre. De plus, la méthode de variation de contraste permet d'obtenir soit la diffusion des parties neutres, soit celle des parties chargées.

Les trois sections suivantes sont consacrées à l'interprétation des résultats sur la partie neutre et la partie polyélectrolyte.

3.2 Le coeur des micelles

3.2.1 Introduction

Pour débiter l'étude des corrélations des solutions de copolymères neutres-chargés dissymétriques, nous avons choisi de mesurer le spectre de diffusion des parties neutres par DNPA.

L'existence des micelles a été montrée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Du fait de l'architecture des copolymères, celles-ci sont supposées se former par association des parties neutres (coeur des micelles). Les expériences que nous proposons de mener par DNPA, permettent de caractériser la forme de l'association des parties neutres ainsi que les corrélations entre micelles.

Nous essayerons de répondre à deux questions. Tout d'abord, l'association est-elle la même quelle que soit la concentration en polymère ? Nous devons savoir si nous étudions les mêmes objets lorsque la concentration en polymère varie. De plus, la réponse à ce problème dira si nos micelles sont assimilables à des colloïdes stabilisés par des chaînes polyélectrolytes. Le deuxième problème dont nous essayerons de trouver la réponse, concerne les interactions entre micelles. Les solutions sont-elles ordonnées ? Bien que les chaînes chargées soient dans ces expériences invisibles à la diffusion, si il y a des interactions, notamment électrostatiques, ordonnant les solutions, cet ordre sera visible sur le spectre des parties neutres.

Nous débiterons en donnant les caractéristiques des solutions étudiées. Nous examinerons les spectres obtenus pour différents copolymères en fonction de la concentration en polymère et en fonction de la concentration en électrolyte. Nous en concluerons que ces spectres peuvent être décomposés en deux contributions : une contribution de la forme des objets aux grands vecteurs de diffusion et une contribution des interactions entre objets aux plus petits vecteurs de diffusion. Ainsi, nous étudierons et déterminerons la forme des objets en fonction de la concentration en polymère ainsi qu'en fonction de la concentration en électrolyte ajouté. Cela permettra de déduire de nombreuses et capitales caractéristiques des micelles. En particulier, nous déterminerons le nombre de chaînes composant ces objets ainsi que la concentration d'empilement compact de ceux-ci. La détermination de ces caractéristiques est essentielle pour l'étude des interactions entre objets. Nous montrerons qu'il existe un ordre dans les solutions et que cet ordre est compatible avec un ordre liquide. L'évolution de la qualité de cet ordre en fonction de la concentration en polymère et en fonction de l'ajout d'électrolyte sera étudiée. Nous pourrons en déduire des propriétés en fonction du nombre de chaînes d'une micelle et du degré de polymérisation du copolymère.

3.2.2 Les solutions

Nous utilisons la méthode de variation de contraste afin que seules les parties neutres soient visibles à la diffusion. Les copolymères sont solubilisés dans le solvant adéquat : les solvants utilisés sont le D_2O pour les copolymères dont la partie chargée est entièrement deutérée (section 3.1) et un mélange H_2O/D_2O contenant 49% de D_2O lorsque la partie PSSNa est hydrogénée (section 3.1). Ces solvants assurent de voir uniquement la diffusion des chaînes

PEP ou PtBS.

Dans le cas d'ajout d'électrolyte, une solution du copolymère à étudier est faite dans le solvant masquant la partie chargée. Dans une fraction volumique de cette solution, nous dispersons une quantité de NaCl afin d'obtenir la concentration en sel ajouté, S , désirée. La quantité d'électrolyte est suffisamment petite par rapport au volume de la solution pour ne pas induire de différences significatives de la concentration en polymère. La référence de la concentration en polymère est la concentration de la solution sans électrolyte ajouté.

Les concentrations en sel inférieures sont obtenues par dilution entre la solution salée et la solution sans électrolyte ajouté.

Nous présentons les résultats sur trois copolymères qui serviront de fil rouge tout au long de ce chapitre. Il s'agit des copolymères 251/52 et 590/43 dont la partie PSSNa est entièrement deutérée et les parties neutres sont du PEP et du PtBS, respectivement, ainsi que du copolymère 227/48 dont la partie PSSNa est hydrogénée et la partie neutre est du PEP. Ces trois copolymères ont une partie neutre qui est sensiblement de même degré de polymérisation. Cela permettra de juger de l'influence de la longueur de la partie chargée.

3.2.3 Les spectres de diffusion obtenus

Nous présentons des résultats obtenus sur le spectromètre PACE du LLB ainsi que sur le spectromètre D11 de l'ILL. Nous ne ferons pas de distinction entre les résultats provenant de l'un ou l'autre des spectromètres.

Influence de la concentration

Les spectres obtenus dans D_2O pour le copolymère 251/52 et le copolymère 590/43 sont représentés à différentes concentrations en polymère sur la figure 3.4 ainsi que ceux obtenus pour le copolymère 227/48 dans un mélange contenant 49% de D_2O .

Sur ces représentations, $I(q)/c$ en fonction de q (représentations log-log), nous voyons clairement que pour tous les copolymères, le spectre de diffusion peut se décomposer en deux zones.

La première, aux grands vecteurs de diffusion, pour laquelle le signal diffusé est indépendant de la concentration en polymère. Cela est compatible avec un signal provenant de la forme d'objets ayant toujours la même taille à toutes les concentrations en polymère. Nous attribuons ce signal à l'association des parties neutres.

Cette propriété est importante car elle indique que nous étudions bien les mêmes objets lorsque nous faisons varier la concentration en polymère. Toutefois, on peut noter que ce résultat est surprenant. En effet, nous pouvions attendre un changement dans l'association des parties neutres du fait des modifications des interactions lorsque la concentration en polymère augmente.

La seconde zone, aux petits vecteurs de diffusion, est dépendante de la concentration en polymère quelque soit le copolymère et admet des pics de diffusion q_{pic} . Un second pic q_{pic2} est même clairement observé pour le copolymère 251/52. Ces pics sont typiques d'un

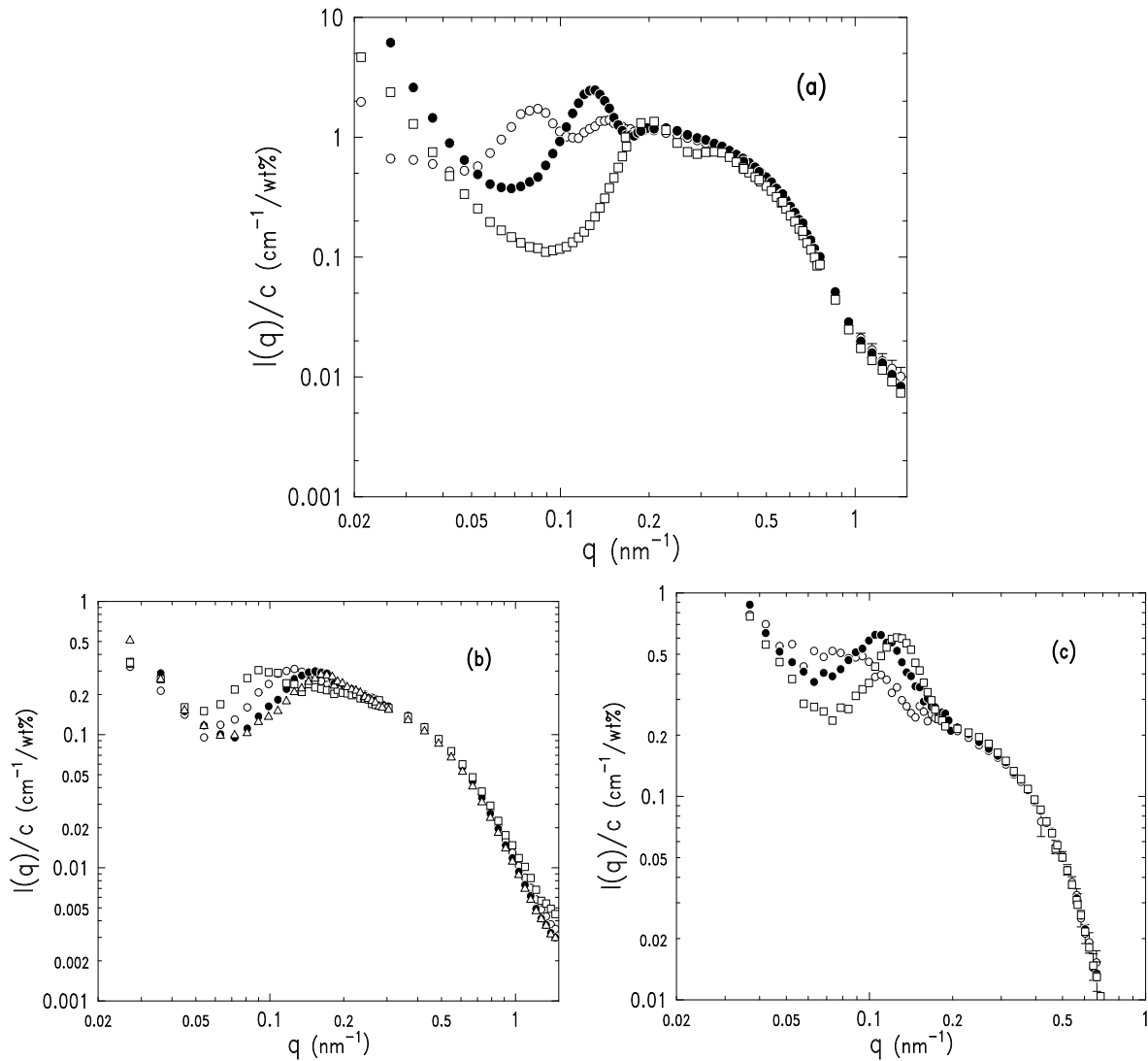


FIG. 3.4 – Profil de l'intensité diffusée en DNPA (représentation log-log) par les parties neutres pour différents copolymères : **(a)** Pour le copolymère 251/52 à des concentrations en polymère de $c = 0.4 \text{ wt\%}$ (\circ), $c = 1.9 \text{ wt\%}$ (\bullet), $c = 9.15 \text{ wt\%}$ (\square). **(b)** Pour le copolymère 590/43 à des concentrations en polymère de $c = 1.9 \text{ wt\%}$ (\square), $c = 4.9 \text{ wt\%}$ (\circ), $c = 10 \text{ wt\%}$ (\bullet), $c = 15 \text{ wt\%}$ (\triangle). **(c)** Pour le copolymère 227/48 à des concentrations en polymère de $c = 1.9 \text{ wt\%}$ (\circ), $c = 5 \text{ wt\%}$ (\bullet), $c = 9.15 \text{ wt\%}$ (\square).

signal d'interaction et peuvent être attribués aux interactions entre objets. Cela indique que les solutions sont ordonnées.

Notons, que pour tous les copolymères, nous observons (figure 3.4) une remontée de l'intensité diffusée aux plus petits vecteurs de diffusion. Cette remontée semble être indépendante de la concentration en polymère, pour chacun des copolymères. Nous pouvons relier cette diffusion à la présence de gros agrégats, tels ceux évoqués dans le Chapitre 1 (temps long dans les expériences de DQEL). Par la suite, nous ne considérerons pas cette remontée aux petits angles pour les extrapolations à $q \rightarrow 0$.

Une décomposition en deux zones est typique d'un système particulaire centrosymétrique[2]. Pour un tel système, l'intensité diffusée est proportionnelle au produit du facteur de forme des objets, $P(q)$, qui renseigne sur les corrélations à l'intérieur d'un objet, et du facteur de structure, $S(q)$, qui renseigne sur les corrélations entre objets.

Nous pouvons écrire :

$$I(q) \propto cP(q)S(q) \quad (3.17)$$

où c est la concentration des particules.

L'association des parties neutres est indépendante de la concentration en polymère. Une fois $P(q)$ déterminé, nous pouvons obtenir le facteur de structure $S(q)$ pour toutes les concentrations en polymère.

Notons que le $S(q)$ ainsi obtenu à partir des spectres de diffusion présentés sur la figure 3.4, est une image du facteur de structure global de la solution.

Influence de l'ajout d'électrolyte

Nous avons représenté sur la figure 3.5, le signal diffusé par les parties neutres pour le copolymère 251/52 (solvant D₂O) à une concentration en polymère de 1.3 wt% pour différentes concentrations en électrolyte : $S = 0$ M, $S = 0.1$ M, $S = 1$ M.

Nous voyons sur cette représentation, $I(q)/c$ en fonction de q (représentation log-log), que l'intensité diffusée peut s'écrire selon l'équation 3.17.

Les pics d'interaction sont dépendants de la concentration en électrolyte. Cela confirme que ces corrélations entre objets sont très dépendantes des interactions électrostatiques provenant des chaînes chargées.

Par contre, la partie du signal diffusé provenant de la forme des objets n'est pas dépendante de l'ajout d'électrolyte. Ce résultat est important et surprenant.

En effet, on peut penser que l'association des parties neutres se fait pour un certain équilibre thermodynamique, c'est à dire un équilibre entre la longueur de la partie neutre (hydrophobe), la longueur de la partie chargée et le taux de charge.

L'ajout d'électrolyte écrante les charges (au moins pour $S = 1$ M). Les répulsions électrostatiques sont plus faibles. L'équilibre est modifié, et le nombre de chaînes dans une micelle devrait l'être aussi. Or nous n'observons pas ce changement. Tout ce passe comme si le système était figé dans un état donné.

Ce résultat pose la question sur l'état d'équilibre des solutions de copolymères neutres-chargés dissymétriques. Il indique cependant que lorsque nous ajoutons de l'électrolyte, nous étudions toujours les mêmes objets.

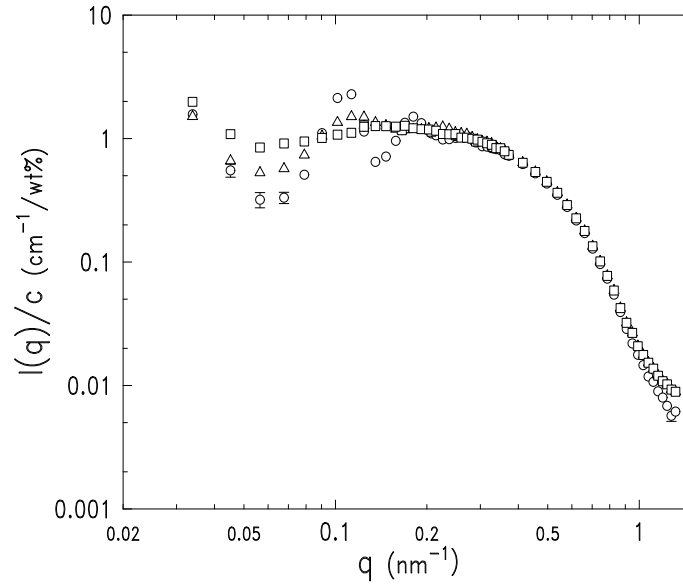


FIG. 3.5 – Profil de l'intensité diffusée en DNPA (représentation log-log) par les coeurs neutres du copolymère 251/52 à une concentration en polymère de 1.3 wt% avec une concentration S d'électrolyte ajouté : $S = 0$ M (\circ), $S = 0.1$ M (\triangle), $S = 1$ M (\square)

Notons que la remontée, aux petits vecteurs de diffusion, de l'intensité diffusée semble aussi être indépendante de la salinité de la solution.

L'étape suivante est de déterminer le facteur de forme (géométrie de l'association) des parties neutres.

3.2.4 Le facteur de forme des coeurs

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons uniquement au signal diffusé aux grands vecteurs de diffusion de la figure 3.4.

L'ajustement par le facteur de forme d'une sphère

Le facteur de forme d'une sphère, $P_{sph}(q)$, s'exprime comme[2] :

$$P_{sph}(q) = \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)) \right]^2 \quad (3.18)$$

R est le rayon de la sphère.

Le calcul de ce facteur de forme est développé en annexe de ce manuscrit.

Nous avons représenté sur la figure 3.6, les ajustements du signal diffusé aux grands vecteurs de diffusion par un tel facteur de forme pour les copolymères présentés sur la figure 3.4 (mêmes concentrations) et sur la figure 3.5 (même concentration et mêmes salinités).

L'intensité à $q \rightarrow 0$ des ajustements, est reliée à la masse de la sphère.

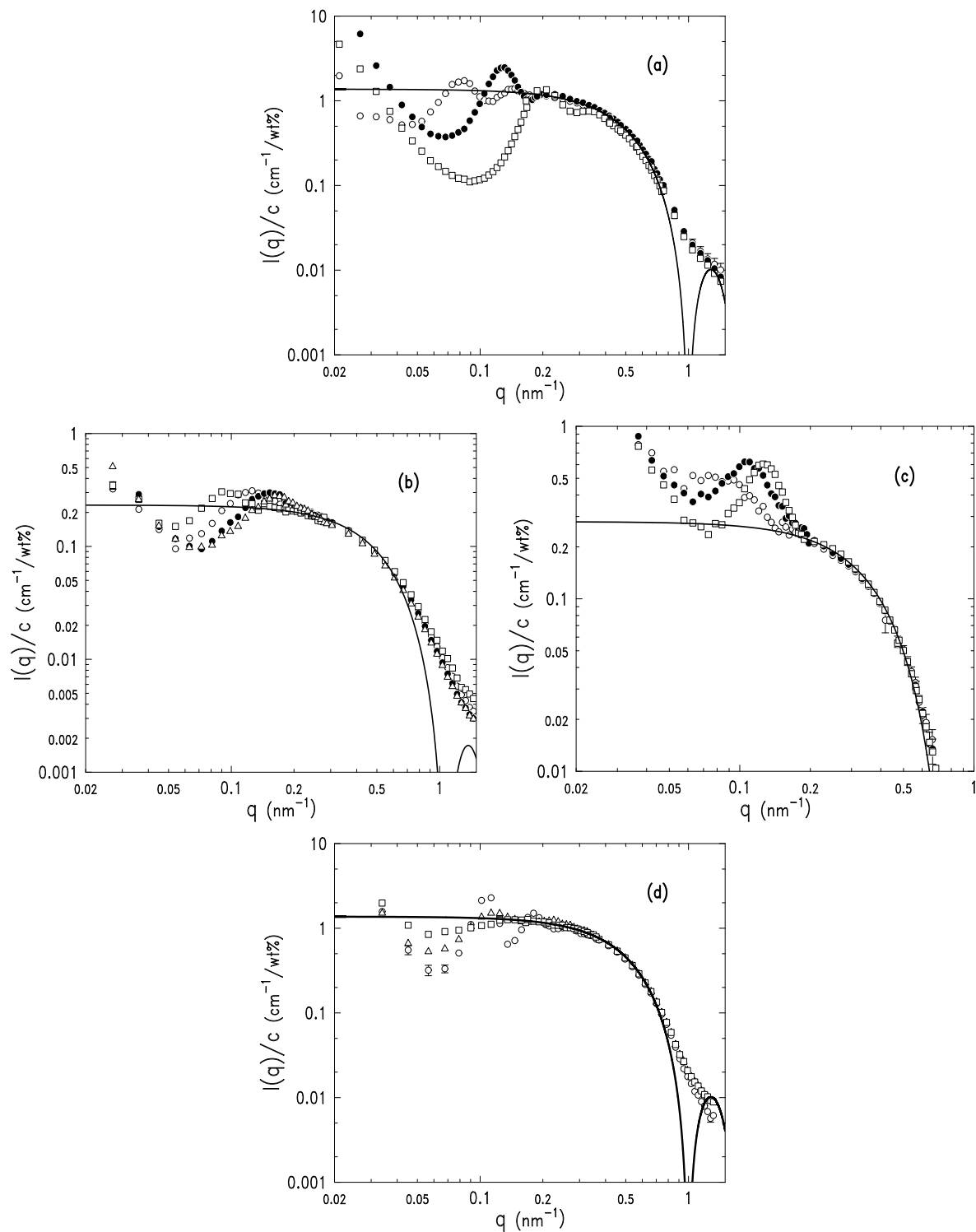


FIG. 3.6 – Ajustement du profil de l'intensité diffusée (représentation log-log) par les parties neutres (figure 3.4 et figure 3.5) aux vecteurs de diffusion supérieurs à q_{pic} par le facteur de forme d'une sphère, pour : **(a)** le copolymère 251/52, **(b)** le copolymère 590/43, **(c)** le copolymère 227/48 aux mêmes concentrations (mêmes symboles) que sur la figure 3.4, **(d)** le copolymère 251/52 aux mêmes concentrations en polymère et en électrolyte (mêmes symboles) que sur la figure 3.5. Les valeurs des rayons trouvés pour chaque copolymère sont collectées dans la Table 3.1.

Nous observons qu'un tel ajustement est compatible avec le signal diffusé aux grands vecteurs de diffusion pour chaque copolymère. L'ajustement trouvé pour le copolymère 251/52 en fonction de la concentration en polymère (figure 3.6a) et en fonction de la concentration en sel (figure 3.6d), est identique.

Les rayons moyens trouvés sont reportés dans la Table 3.1.

Notons que les ajustements semblent meilleurs pour les copolymères dont la partie neutre est un bloc PEP (figure 3.6a et 3.6c) que pour les copolymères dont la partie neutre est un bloc PtBS (figure 3.6b). Cela peut être le fait d'une distribution en taille plus polydisperse des coeurs de PtBS. L'influence de la polydispersité en taille est discutée dans le prochain paragraphe.

Nous observons qu'aux très grands vecteurs de diffusion (limite du spectre), les ajustements ont tendance à dévier des profils expérimentaux. Cette déviation peut être attribuée à de multiples raisons dont les principales sont[9] :

- (1) La forme des coeurs n'est pas rigoureusement sphérique.
- (2) Une polydispersité des coeurs sur l'ensemble de la population des micelles.
- (3) La résolution expérimentale est insuffisante[10].
- (4) Le bruit de fond est mal soustrait.

Confirmation de l'association sphérique par les représentations de Kratky, Porod et Guinier

La forme sphérique des coeurs des micelles peut être confirmée par la représentation de Kratky[2]. Cette représentation, $q^2 I(q)$ en fonction de q , fait apparaître une oscillation à $qR = 2.08$ pour une sphère parfaite de rayon R (équation 3.18).

Nous avons représenté sur la figure 3.7 (à gauche), les profils obtenus en représentation de Kratky pour les intensités diffusées par les parties neutres. Sur ces représentations, nous avons reporté les ajustements trouvés dans le précédent paragraphe.

Nous observons que le profil obtenu est compatible avec celui obtenu pour une sphère, à l'exception du copolymère 590/43 (nous discutons ce profil un peu plus loin). Notamment, nous obtenons bien un maximum qui est compatible avec celui observé sur le facteur de forme déduit par les ajustements. La position de ce maximum permet d'obtenir une évaluation du rayon (par $qR = 2.08$). Nous avons reporté les rayons ainsi déduits dans la Table 3.3.

Nous pouvons voir sur la figure 3.7c que le profil obtenu pour le copolymère 590/43 est sensiblement divergent du profil obtenu pour une sphère parfaite dans la représentation de Kratky. Nous avons donné les principales sources d'erreurs conduisant à une telle divergence. La représentation de Kratky souligne ces déviations aux très grands vecteurs de diffusion. Afin d'étudier ces effets, nous avons considéré une distribution discrète de sphères de taille comprise entre 2.9 et 5.5 nm (le meilleur ajustement étant trouvé pour une sphère de taille 4.2 nm). Nous voyons sur la figure 3.7c, que l'effet de la polydispersité des coeurs n'est pas suffisante pour corriger l'ajustement par rapport au profil obtenu. Par contre si en plus de cette distribution de taille, nous rajoutons un bruit de fond plat, nous voyons que l'ajustement par le facteur de forme d'une sphère est trouvé en bon accord avec le profil expérimental. Ainsi, pour ce copolymère, les plus grandes déviations observées aux grands angles par rapport au facteur

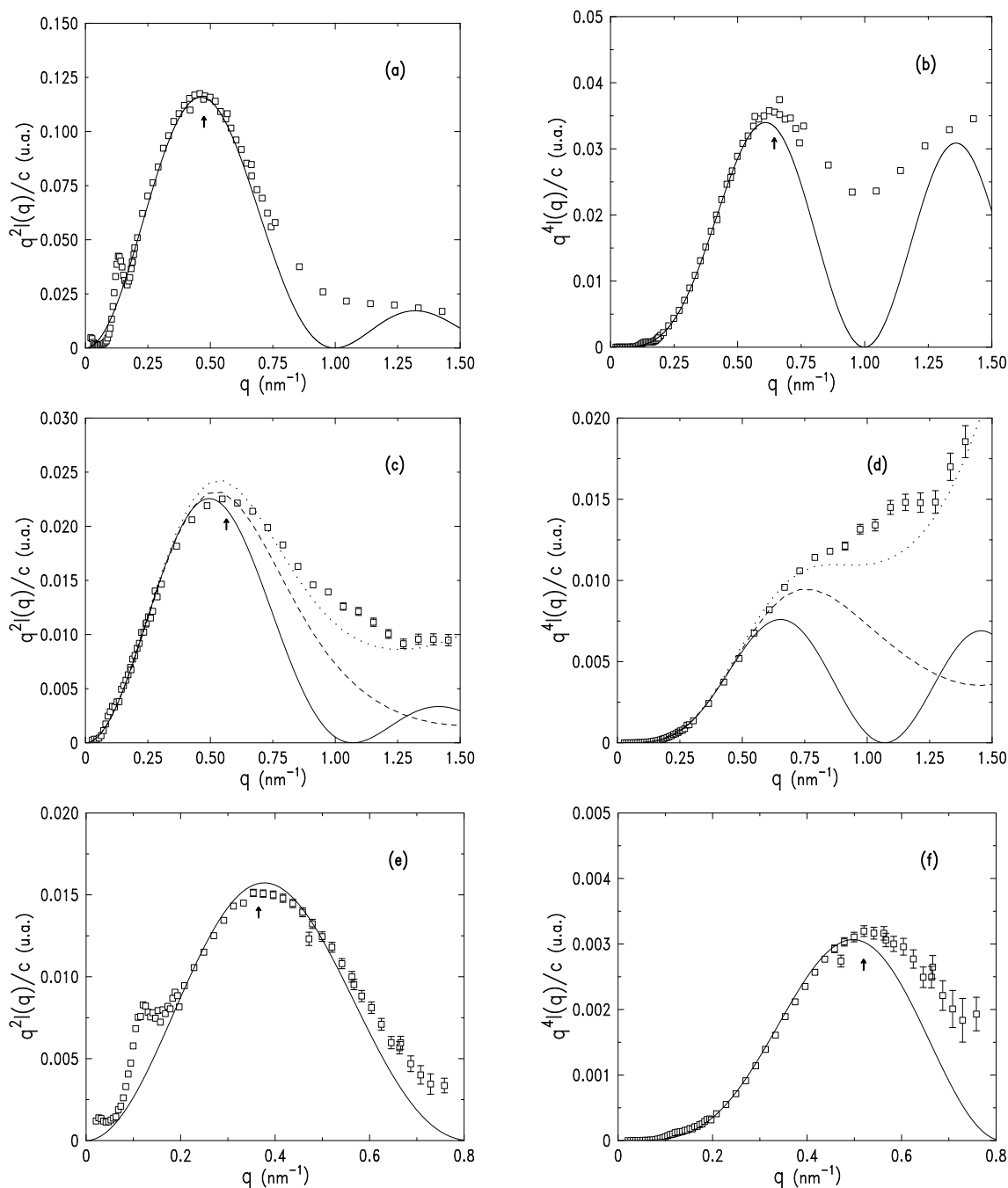


FIG. 3.7 – Profil typique obtenu (représentation linéaire) en représentation de Kratky, $q^2 I(q)/c$, et en représentation de Porod, $q^4 I(q)/c$. (a), (c) et (e) sont les représentations de Kratky pour les copolymères 251/52, 590/43 et 227/48, respectivement. (b), (d) et (f) sont les représentations de Porod pour les mêmes copolymères (même ordre). Les courbes présentées correspondent à une concentration en polymère de 1.9wt% pour tout les copolymères (Figure 3.4). Les vecteurs de diffusion à partir desquels nous pouvons déduire la taille des objets, sont indiqués par des flèches. Les lignes continues représentent les ajustements par le profil du facteur de forme d'une sphère que nous avons précédemment trouvés. Pour le copolymère 590/43 ((c) et (d)), nous avons représenté en ligne discontinue le profil donné par une distribution discrète de sphères de taille comprise entre 2.9 et 5.5 nm, le meilleur ajustement trouvé pour une sphère parfaite étant $R_c \sim 4.2$ nm. En ligne pointillée, nous avons représenté cette même distribution avec en plus un bruit de fond plat de $3.7 \cdot 10^{-3}$.

de forme d'une sphère sont principalement expliquées par une mauvaise soustraction des bruits de fond. Toutefois, nous pouvons dire aussi que la polydispersité semble plus importante pour ce copolymère.

Une autre représentation nous permet de mettre en évidence le caractère sphérique des coeurs des micelles : la représentation de Porod.

L'intensité diffusée est sensible aux régions où la concentration varie rapidement sur de courtes distances. Notamment, une interface contribue au signal de diffusion avec une intensité décroissante en q^{-4} (la loi de Porod)[11]. Des modulations autour de cette décroissance en q^{-4} vont révéler des réflexions entre les bords extrêmes de l'objet diffuseur. La taille de l'objet peut être reliée à la période de ces oscillations, particulièrement apparentes dans une représentation $q^4 I(q)$ en fonction de q . C'est la représentation de Porod.

Dans le cas de sphères monodisperses de rayon R (équation 3.18), la première oscillation a lieu pour $qR = 2.75$.

Nous avons représenté sur la figure 3.7, les profils obtenus en représentation de Porod pour les intensités diffusées par les parties neutres. Sur cette figure, nous avons aussi reporté le facteur de forme de la sphère déduite par les ajustements précédents. Les profils obtenus sont compatibles avec le profil d'une sphère parfaite sauf aux très grands vecteurs de diffusion. De la position de la première oscillation, nous pouvons déduire une taille pour le coeur des micelles. Les rayons déduits par cette représentation sont reportés dans la Table 3.3.

Nous voyons sur la figure 3.7d qu'il n'est pas toujours possible de déduire un rayon par cette représentation. Notamment nous n'avons pas pu déduire de rayon de la représentation de Porod pour les copolymères dont le coeur est composé de PtBS. Les effets cumulés des déviations déjà énoncées peuvent en être à l'origine. En effet, les rayons des coeurs à base de PtBS sont trouvés par ajustement et par représentation de Kratky, de taille inférieure ou égale à 4 nm (Table 3.1). La première oscillation pour une sphère ayant lieu à $qR = 2.75$ dans la représentation de Porod, ceci donne une oscillation visible à $q \sim 0.7 \text{ nm}^{-1}$ (au minimum). C'est à dire dans le domaine où le signal est sensible aux effets cumulés de la polydispersité, de la soustraction du bruit de fond... Nous avons illustré l'influence de ces effets sur la Figure 3.7d.

Une autre représentation est souvent utilisé pour déterminer le rayon des objets diffusants : la représentation de Guinier[2].

Aux petits angles, c'est à dire tant que $qR < 1$ (régime de Guinier), l'équation 3.18 peut s'écrire :

$$P_{sph}(q \rightarrow 0) \propto \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (3.19)$$

où R_g est le rayon de giration de la sphère.

Une représentation, $\ln(I(q))$ fonction de q^2 , sera linéaire dans le régime de Guinier et permet de déterminer R_g . C'est la représentation de Guinier.

A cause de la présence des pics de corrélations et de la remontée aux petits angles, il est difficile de déterminer le régime de Guinier dans notre cas. Nous avons préféré ne pas utiliser cette méthode.

Copolymère	R_{fit} (nm)	R_{kratky} (nm)	R_{porod} (nm)
869/54	4.06 ± 0.1	4 ± 0.4	-
611/15	2.53 ± 0.1	2.12 ± 0.3	-
590*/43	4.2 ± 0.175	3.9 ± 0.45	-
404/25	3.6 ± 0.17	3.5 ± 0.3	-
251*/52 [†]	4.5 ± 0.1	4.55 ± 0.1	4.31 ± 0.3
227/48 [†]	5.52 ± 0.1	5.54 ± 0.7	5.2 ± 0.5
211/13	2.82 ± 0.1	2.64 ± 0.33	-

TAB. 3.3 – Taille des coeurs neutres des micelles trouvée par l'ajustement par le facteur de forme d'une sphère, par la représentation de Kratky et par la représentation de Porod pour tous les copolymères. Le symbole * indique que le bloc PSSNa est deutéré et le symbole † indique un bloc neutre PEP.

Le rayon du coeur en fonction de la longueur de la partie neutre

Le rayon du coeur sphérique ne peut pas être plus grand que l'extension maximale d'une partie neutre. Si la valeur trouvée est plus grande, de fait, cela veut dire que le coeur ne peut pas être sphérique.

L'extension maximale est donnée par $R = aN_B$, avec a la longueur d'un monomère et N_B le degré de polymérisation de la partie neutre.

Nous avons tracé sur la figure 3.8, le rayon trouvé par les ajustements pour tous les copolymères (Table 3.1) en fonction de aN_B .

Les rayons trouvés sont bien toujours en dessous de la taille maximale. Notons que pour les copolymères dont la partie neutre est petite (copolymères 211/13 et 611/15), les tailles trouvées sont très proches de la taille maximale pour une sphère. Il est donc raisonnable de penser que pour ces copolymères, la polydispersité de la taille des coeurs implique que certains de ceux-ci ne sont pas des sphères mais ont une forme plus ellipsoïdale.

3.2.5 Caractéristiques des micelles

Avant d'étudier les corrélations entre micelles ($S(q)$), il convient de déterminer certaines caractéristiques des micelles, découlant de la mesure de la taille du coeur. Nous pourrions ainsi connaître dans quel régime de concentration se trouvent les objets.

Nombre d'agrégation et loi d'agrégation

Les micelles se forment par l'association des parties neutres, la taille du coeur de celles-ci dépend du nombre de chaînes composant la micelle. Le nombre de chaînes composant une micelle est appelé le nombre d'agrégation p .

Nous allons faire l'hypothèse que le coeur formé par les parties neutres est homogène et dense. L'expression de la densité d'un tel coeur s'exprime comme :

$$\rho_c = M_c/V_c = pM_{wc}/\mathcal{N}_A V_c \quad (3.20)$$

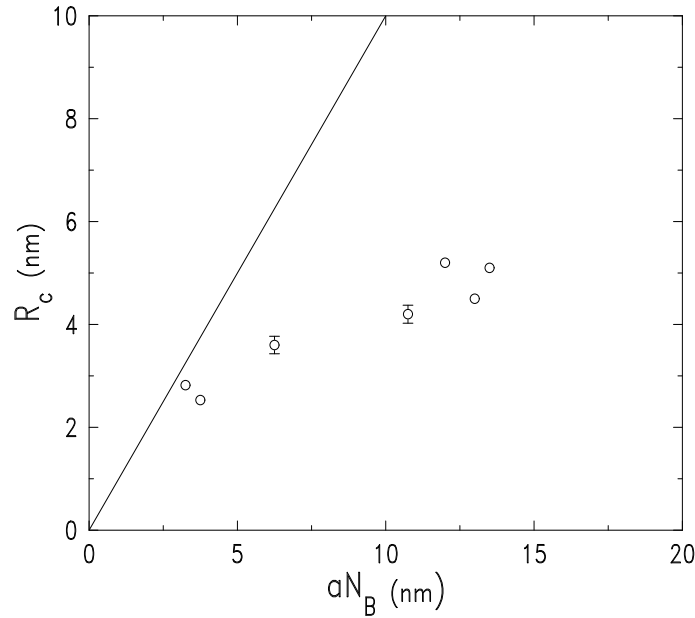


FIG. 3.8 – Rayons des coeurs trouvés par les ajustements (Table 3.1) en fonction de l'extension maximale des parties neutres aN_B (représentation linéaire). La ligne continue représente la droite $R_c = aN_B$. Les rayons trouvés sont bien en dessous de cette droite.

\mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro, p le nombre d'agrégation, M_{wc} la masse molaire de la partie neutre d'une chaîne, et M_c et V_c , respectivement, la masse et le volume du coeur.

Le nombre d'agrégation p est alors donné par :

$$p = \frac{\mathcal{N}_A \rho_c V_c}{M_{wc}} \quad (3.21)$$

Le volume du coeur V_c s'exprime par $(4\pi/3)R_c^3$, où R_c est le rayon du coeur. Nous avons pris pour R_c la valeur donnée par l'ajustement par le facteur de forme d'une sphère (Table 3.1). Comme nous avons fait l'hypothèse d'un coeur liquide dense et homogène, la valeur de ρ_c est donnée par la valeur de la densité en fondu des parties neutres. Nous avons $\rho_c = 0.85 \text{ g/cm}^3$ pour un coeur PEP et $\rho_c = 0.95 \text{ g/cm}^3$ pour un coeur.

Les nombres d'agrégation déduits sont reportés dans la Table 3.4.

Notons que ces valeurs sont très dépendantes de la valeur du rayon du coeur R_c , qui intervient au cube dans l'équation 3.21. Cette dépendance peut entraîner une forte déviation sur l'estimation de p . En effet R_c est déterminé comme un rayon de sphère parfaite. Nous faisons donc une approximation. De plus si le coeur n'est pas parfaitement homogène et dense, nous risquons de surévaluer p . Toutefois l'ordre de grandeur et la tendance sur le nombre de chaînes agrégées sont conservés.

Les nombres d'agrégation peuvent aussi être déterminés à partir de l'intensité absolue (en cm^{-1}) diffusée par le facteur de forme des coeurs lorsque $q \rightarrow 0$. Cette méthode présente l'avantage de n'être dépendante que du nombre d'objets diffusants par unité de volume. Aucune hypothèse sur la composition du coeur n'est faite.

Copolymère	p	$p_{I_{abs}}$	c^* (wt%)	S_{int} (mol/l)
869/54	19 ± 2	18	0.1	$0.43 \cdot 10^{-2}$
611/15	16 ± 2	13	0.1	$0.14 \cdot 10^{-2}$
590*/43	26 ± 3	20	0.1	$2.2 \cdot 10^{-2}$
404/25	28 ± 4	29	0.7	$1 \cdot 10^{-2}$
251*/52†	54 ± 4	58	2	$2.8 \cdot 10^{-2}$
227/48†	85 ± 5	55	2.5	$3.5 \cdot 10^{-2}$
211/13	26 ± 3	7	0.6	$0.96 \cdot 10^{-2}$

TAB. 3.4 – Nombre d'agrégation et concentration de recouvrement des micelles. Le symbole * indique que le bloc PSSNa est deutéré et le symbole † indique un bloc neutre PEP.

En supposant que les chaînes libres sont négligeables, elle s'exprime par[2] :

$$I_{abs} = b^2 N_B^2 p \rho_{sol} c \mathcal{N}_A / M_w \quad (3.22)$$

où b est le contraste de la partie neutre dans le solvant, N_B le degré de polymérisation de la partie neutre, ρ_{sol} la densité du solvant, c la concentration en polymère en g/g, M_w la masse molaire d'une chaîne de copolymère.

De l'équation 3.22, nous pouvons alors extraire un nombre d'agrégation, qui peut être comparé au nombre d'agrégation déduit par l'hypothèse d'un coeur homogène et dense.

Nous avons reporté ces nombres d'agrégation, $p_{I_{abs}}$, dans la Table 3.4.

Cette méthode induit des erreurs expérimentales à cause de la polydispersité du degré de polymérisation des blocs neutres N_B intervenant au carré dans l'équation 3.22 et à cause du contraste intervenant lui aussi au carré (l'erreur sur le contraste est difficile à évaluer expérimentalement). Un écart par rapport aux valeurs nominales entraîne une grande source d'erreur sur la valeur de $p_{I_{abs}}$. Une autre source d'erreur non négligeable est induite par le fait que nous ne pouvons obtenir I_{abs} que par extrapolation à $q \rightarrow 0$ à cause de la remontée aux petits angles.

Dans la Table 3.4, nous observons un certain écart entre p et $p_{I_{abs}}$. Toutefois, nous voyons que pour le copolymère 251/52, dont les données expérimentales sont les plus propres (figure 3.4) et dont le coeur semble être très proche d'une sphère parfaite (figure 3.6), nous trouvons un très bon accord entre les deux méthodes. De plus, l'ordre de grandeur et la tendance (petit nombre d'agrégation ou grand nombre d'agrégation) sont en accord.

Par la suite, nous considérons que le nombre d'agrégation est la valeur donnée par l'hypothèse de coeur dense (équation 3.21) car c'est la méthode semblant induire le moins d'erreurs.

En connaissant le nombre de chaînes composant une micelle, il est intéressant de déterminer la relation entre le nombre d'agrégation et l'architecture du copolymère (en fonction de N_A et N_B). C'est la loi d'agrégation.

Nous avons vu dans le premier chapitre de ce manuscrit qu'il y avait essentiellement deux lois possibles du point de vue théorique : la loi d'agrégation prédite par Wittmer et Joanny[14], où ce sont les termes électrostatiques qui dominent dans la couronne, et la loi prédite par Marko et Rabin[15], où ce sont les termes d'entropie des contre-ions qui dominent.

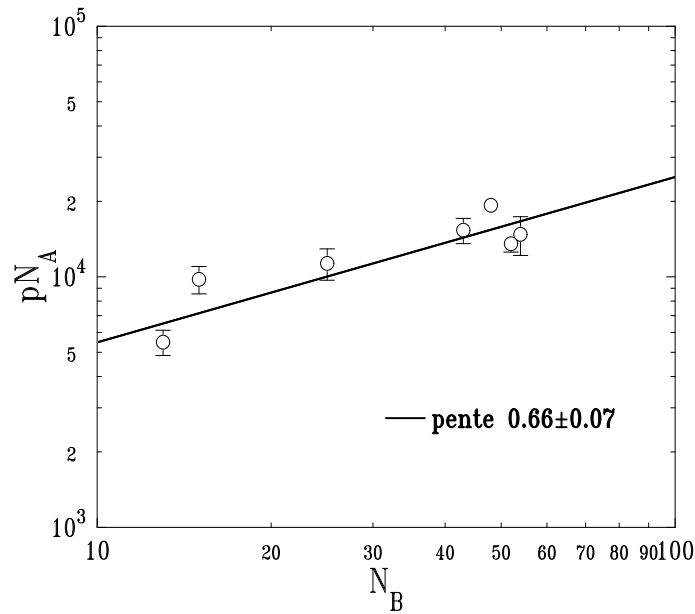


FIG. 3.9 – Loi d’agrégation des micelles (représentation log-log), pN_A en fonction de N_B . La ligne continue représente un pente de 0.66.

Rappelons ces deux lois :

$$p \sim \frac{N_B^{2/3}}{N_A} ; p \sim \frac{N_B^2}{N_A^3} \quad (3.23)$$

en considérant ici que le taux de charges effectif est le même pour tous les copolymères.

Nous avons reporté les nombres d’agrégation de la Table 3.4 multipliés par N_A en fonction de N_B sur la figure 3.9. Nous voyons que nous obtenons une pente satisfaisante en $2/3$. Cela indique que la loi de Wittmer et Joanny semble satisfaite par nos copolymères, et donc que ce sont les termes électrostatiques qui dominent l’énergie de la couronne micellaire. Un test similaire de la loi de Marko et Rabin montre que cette loi n’est pas satisfaite par nos copolymères (résultat non représenté ici).

En utilisant le nombre d’agrégation obtenu pour le copolymère 404/25 par Guenoun et collaborateurs[12], Hariharan et collaborateurs[13] ont montré que la loi d’agrégation prédite par Wittmer et Joanny donnait une estimation satisfaisante du nombre d’agrégation d’un copolymère 757/27 (PSSNa/PtBS, de même origine que nos copolymères).

La concentration d’empilement compact

La concentration d’empilement compact, appelée c^* , est la concentration en polymère à partir de laquelle les micelles sont en contact. Elle est aussi appelée concentration de recouvrement.

Cette concentration est la frontière entre le régime sans contact et le régime avec contacts.

Par définition, cette concentration c^* est proche de la concentration moyenne interne d'une micelle. Elle s'exprimera alors par :

$$c^* = \frac{pM_w}{\mathcal{N}_A V_m} \quad (3.24)$$

où pM_w/\mathcal{N}_A est la masse d'une micelle, $V_m = (4\pi/3)R_m^3$ le volume d'une micelle, avec R_m donné par les expériences de DQEL. La valeur de p est celle donnée par l'hypothèse de coeurs denses et homogènes. Le paramètre k représente le coefficient d'empilement compact.

Nous donnons les valeurs de ces concentrations de recouvrement dans la Table 3.4 pour $k = 1$. Ces valeurs ne sont donc que des estimations (ordre de grandeur). En effet, pour des sphères, k est inférieur à 1. Il vaut 0.64 pour des sphères dures et autour de 0.8 pour des sphères molles. Toutefois, compte tenu des erreurs de mesures sur p et sur R_m , les valeurs données dans la Table 3.4 donnent une bonne idée de l'ordre de grandeur de c^* .

Dans toute la suite de ce travail, nous exprimerons les concentrations en polymère en fonction de la valeur de c^* donnée dans la Table 3.4 pour le copolymère considéré.

Nous appellerons régime dilué toutes concentrations en polymère $c < c^*$ et régime concentré toutes concentrations en polymère $c > c^*$.

La concentration interne en sel d'une micelle

Cette concentration représente la concentration des contre-ions dans une micelle. Elle dépend du nombre d'agrégation d'une micelle et s'exprime par (en M) :

$$S_{int} = \frac{c_{int}}{M_w} f N_A \quad (3.25)$$

où c_{int} est la concentration interne moyenne en polymère d'une micelle (équation 3.24) en g/l, M_w est la masse molaire d'une chaîne en g/mol, $f N_a$ est le nombre de contre-ions par chaîne, f étant le taux de sulfonation et N_A le degré de polymérisation de la partie chargée.

Il convient toutefois de remarquer qu'il y a renormalisation des charges par la condensation des contre-ions. Seuls les contre-ions libres vont contribuer d'un point de vue osmotique à cette concentration en sel. En prenant comme approche, le modèle proposé par Manning[16] pour les polyélectrolytes linéaires, seulement $(l_b/a)^{-1}$ des contre-ions sont libres (l_b est la longueur de Bjerrum). Nous avons reporté dans la Table 3.4, les concentrations internes en sel tenant compte de cette renormalisation de Manning. Notons qu'ici d'après l'équation 3.25, nous considérons que tout les contre-ions libres sont dans la micelle. Or on a vu que des interactions électrostatiques existaient : tous les contre-ions ne sont pas dans les micelles. Les valeurs de la Table 3.4 sont donc des valeurs nominales.

3.3 Les corrélations entre micelles

Dans cette section, nous examinons le signal diffusé aux petits vecteurs de diffusion (figure 3.4 et figure 3.5).

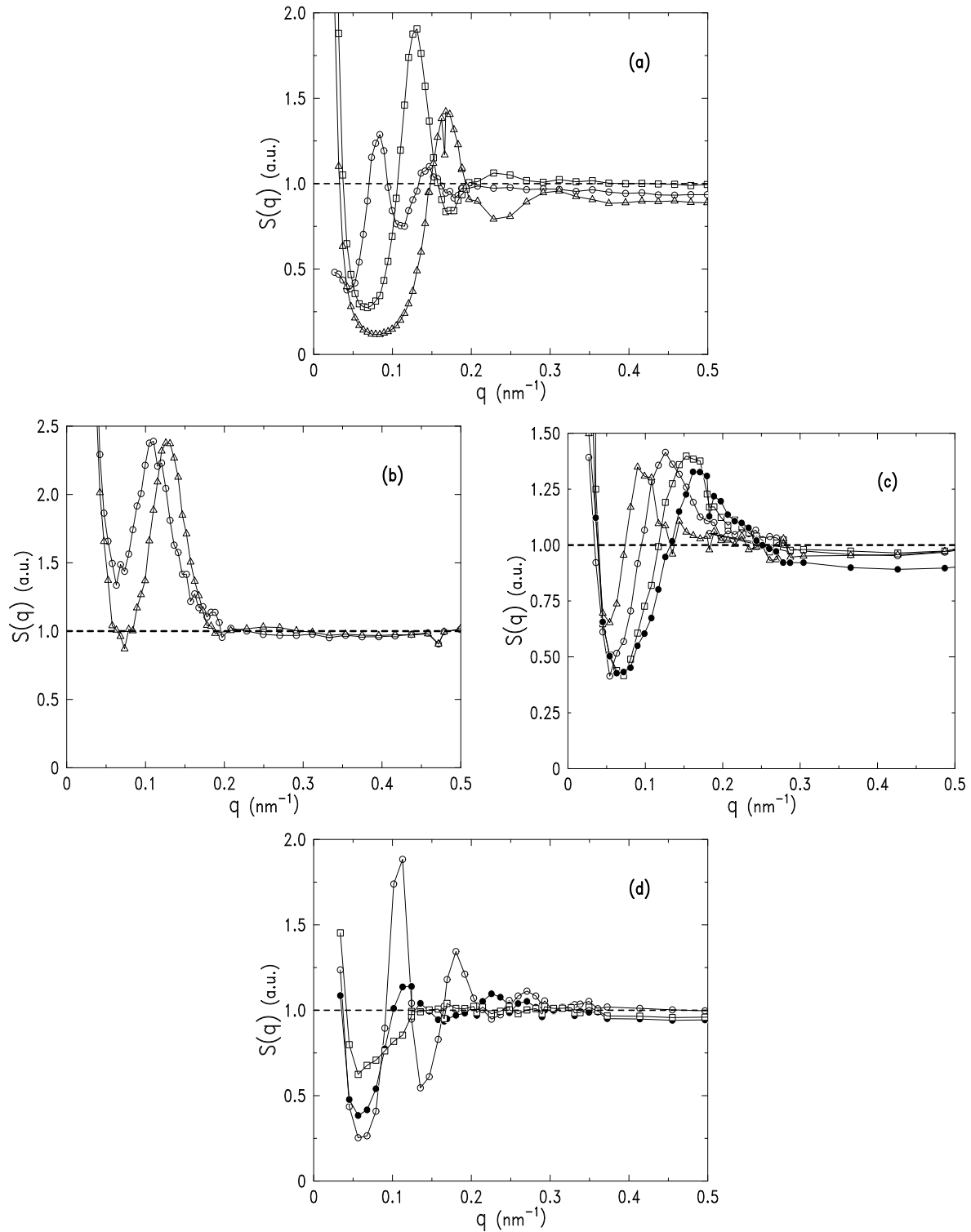


FIG. 3.10 – Facteurs de structure déterminés par l'équation 3.17 à partir des intensités diffusées par les coeurs neutres (figure 3.4) : **(a)** Pour le copolymère 251/52 à des concentrations de : $c = c^*/10$ (\circ), $c = c^*$ (\square), $c = 2.5c^*$ (\triangle). **(b)** Pour le copolymère 227/48 à des concentrations de : $c = 1.6c^*$ (\circ), $c = 3c^*$ (\square). **(c)** Pour le copolymère 590/43 à des concentrations de : $c = 19c^*$ (\triangle), $c = 49c^*$ (\circ), $c = 100c^*$ (\square), $c = 150c^*$ (\bullet). **(d)** Pour le copolymère 251/52 à une concentration de $c = c^*/1.5$ pour des salinités de $S = 0 \text{ M}$ (\circ), $S = 3.5S_{int}$ (\bullet), $S = 35S_{int}$ (\square). Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

Les facteurs de structure

Nous avons déterminé le facteur de forme des coeurs. Nous pouvons appliquer l'équation 3.17 afin d'obtenir le facteur de structure des solutions.

Nous avons :

$$S(q) = \frac{I(q)}{cP_{sph}(q)} \quad (3.26)$$

où $P_{sph}(q)$ est le facteur de forme sphérique des coeurs tel que nous l'avons déterminé précédemment (Equation 3.18).

Nous avons appliqué l'équation 3.17 aux données présentées sur la figure 3.4 et sur la figure 3.5, en prenant comme $P_{sph}(q)$ le facteur de forme de la sphère déduit par l'ajustement des données aux grands vecteurs de diffusion (figure 3.6).

Nous avons représenté sur la figure 3.10, les facteurs de structure déduits pour les copolymères 251/52, 590/43 et 227/48.

Dans la Table 3.4, nous voyons que ces trois copolymères présentent des nombres d'agrégation respectifs assez différents : le copolymère 590/43 peut être considéré comme ayant un faible nombre d'agrégation, le copolymère 227/48 un fort nombre d'agrégation et le copolymère 251/52 étant intermédiaire.

Normalisation des concentrations en polymère

Il convient tout d'abord d'exprimer les concentrations par rapport aux concentrations de recouvrement des micelles afin de savoir dans quel régime de concentration nous nous trouvons.

D'après la Table 3.4, pour le copolymère 251/52, les concentrations pour lesquelles $S(q)$ est représenté sont : $c^*/10$, c^* , $2.5c^*$ et $c^*/1.5$ pour l'étude avec ajout d'électrolyte. Pour le copolymère 590/43 : $19c^*$, $49c^*$, $100c^*$, $150c^*$. Pour le copolymère 227/48 : $1.6c^*$, $3c^*$.

Normalisation des concentrations en électrolyte

De même, il convient d'exprimer les concentrations en électrolyte ajouté par rapport à la concentration interne en sel supposée d'une micelle.

D'après la Table 3.4, pour le copolymère 251/52, les concentrations en électrolyte pour lesquelles $S(q)$ a été représenté sont : 0, $3.5S_{int}$, $35S_{int}$.

Evolution de la position des pics de corrélation en fonction de la concentration en polymère

L'origine des pics d'interaction, q_{pic} , peut être testée en reportant leur position comme fonction de la concentration. La figure 3.11 montre une telle représentation (représentation log-log) pour les trois copolymères de la figure 3.4. Pour le copolymère 251/52, nous avons aussi reporté l'évolution du second pic observé.

Nous observons, que pour tous les copolymères, les pics d'interaction q_{pic} évoluent selon la même loi, $q_{pic} \propto c^{1/3}$.

Une telle variation est typique d'un ordre liquide[17]. Les pics d'interaction q_{pic} sont reliés à l'ordre d'empilement des coeurs et leur position est inversement proportionnelle à la distance de centre à centre d'objets.

Cet ordre est confirmé par le pic q_{pic2} observé pour le copolymère 251/52 (figure 3.5), dont l'évolution est aussi proportionnelle à $c^{1/3}$ et dont la position est $q_{pic2}/q_{pic} = 1.7 \pm 0.1$, ce qui est typique du deuxième ordre observé dans les liquides simples[17]. Ce second pic d'interaction est donc un harmonique du pic q_{pic} et correspond à la position des seconds voisins.

Un troisième pic peut même être observé sur la figure 3.10d pour le $S(q)$ obtenu à force ionique nulle. Ce troisième pic est compatible avec le troisième harmonique de l'ordre liquide dont la position est $q_{pic3}/q_{pic} = 2.5 \pm 0.3$ [17].

Nous pouvons noter que ces pics étant reliés à la distance de centre à centre des micelles, cet ordre liquide est aussi dépendant de la structure des parties chargées, même si celles-ci sont ici invisibles à la diffusion.

Hauteur des pics de corrélation en fonction de la concentration polymère

La qualité de l'ordre peut être testée en examinant l'évolution de la hauteur des pics en fonction de la concentration en polymère.

Examinons cette évolution pour chacun des copolymères :

- Pour le copolymère 252/51 : nous observons (figure 3.10) que $S(q_{pic})$ croît pour $c < c^*$ et atteint un maximum pour $c = c^*$. Ensuite $S(q_{pic})$ décroît, indiquant que l'ordre de la solution semble être de moins en moins fort. Ce cas rappelle la situation rencontrée dans les solutions d'étoiles de polymères neutres[18]. Dans ce dernier cas, le facteur de structure admet un maximum au c^* qui est vu comme provenant d'un maximum de pression osmotique avant interpénétration des étoiles au dessus de c^* [19]. Ce résultat peut indiquer que les micelles de copolymère 251/52 s'interpénètrent au delà de c^* . Toutefois, nous sommes ici dans un cas chargé : nous avons à tenir compte, en plus de la précédente contribution osmotique, d'une contribution provenant de la répulsion électrostatique (pression osmotique des contre-ions). La présence des charges peut conduire à une situation plus complexe admettant aussi un maximum de $S(q_{pic})$ à $c = c^*$, sans qu'il y ait interpénétration réelle des micelles.
- Pour le copolymère 590/43 : la situation est différente. Les concentrations en polymère sont telles que nous examinons toujours le régime concentré. Nous observons un pic de corrélation pour ces concentrations. Or compte tenu de celles-ci (jusqu'à $150c^*$), c'est un résultat surprenant. Il existe un ordre d'empilement des micelles du copolymère 590/43 à de très hautes concentrations. Nous ne voyons pas d'évolution des hauteurs des pics qui semblent rester constantes à toutes les concentrations représentées. Ce résultat est incompatible avec une interpénétration de chaînes de micelles différentes, car dans ce cas l'ordre tendrait à disparaître et le pic serait moins intense. Nous pouvons y voir une influence du nombre d'agrégation (faible) : les micelles peuvent s'interpénétrer sans enchevêtrement sur une gamme de concentration largement supérieure à c^* et ainsi garder un ordre dans la solution. L'étude de la couronne micellaire de ce copolymère aux mêmes concentrations confirme ce modèle (section 3.5).

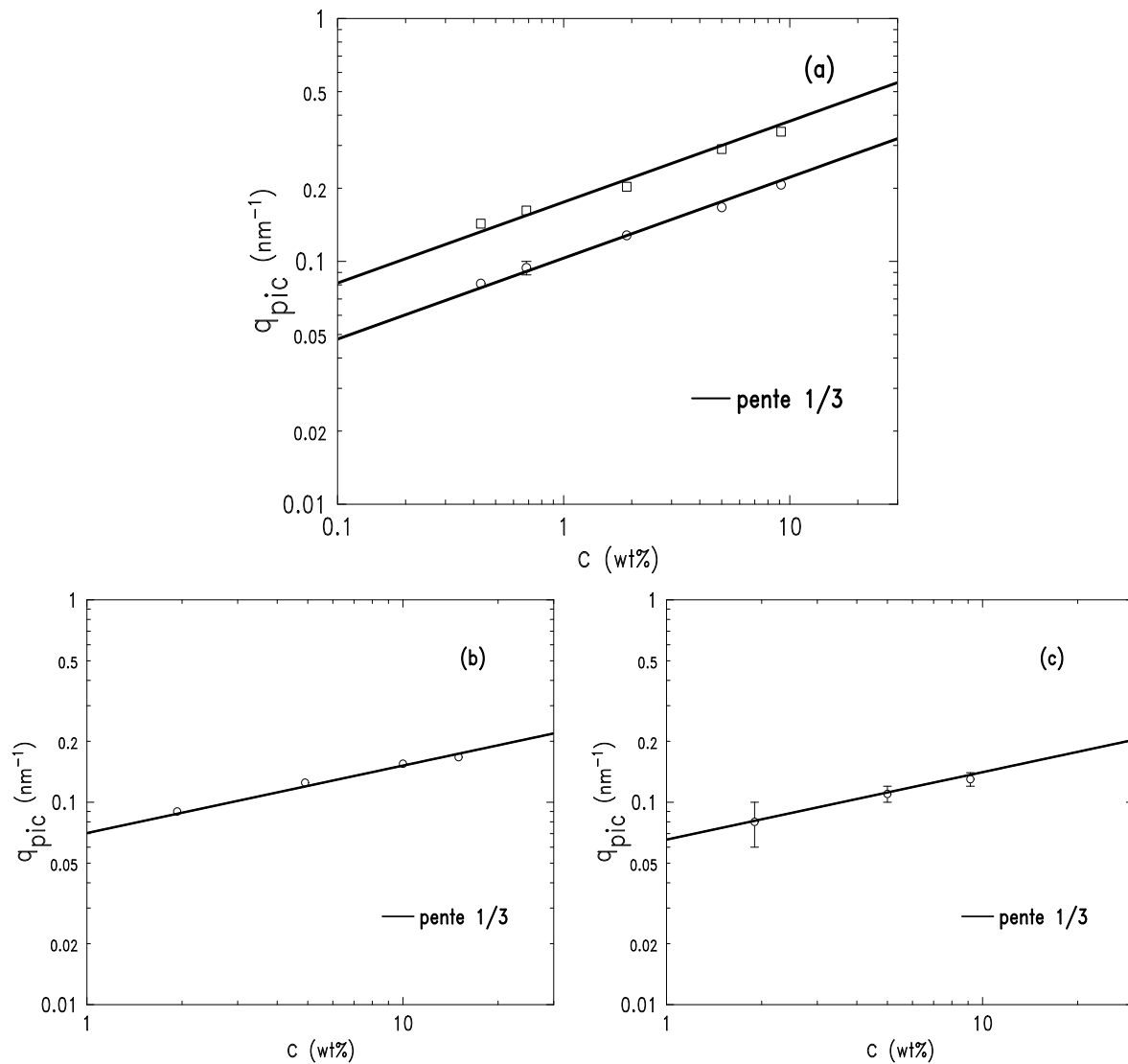


FIG. 3.11 – Position, q_{pic} , des pics d'interaction observés sur le profil de diffusion des parties neutres en fonction de la concentration : (a) Pour le copolymère 251/52 avec q_{pic} (○) et q_{pic2} (□) (figure 3.2), (b) pour le copolymère 590/43, (c) pour le copolymère 227/48. La variation observée est $q_{pic} \propto c^{1/3}$ pour tout les copolymères. Une telle variation est typique d'un ordre liquide.

- Pour le copolymère 227/48 : les $S(q)$ représentés sont aussi à des concentrations au dessus de c^* . Toutefois pour plus de clarté de la figure 3.10, nous n'avons pas représenté le $S(q)$ obtenu pour $c = c^*/1.5$ (figure 3.4). Ce dernier admet un léger pic d'interaction plus petit que ceux de la figure 3.10 (figure 3.6). De plus, pour ce copolymère aucun pic de corrélation n'est visible pour $c = c^*/3$ [20]. Nous pouvons ainsi en déduire que $S(q_{pic})$ croit jusqu'à c^* , indiquant que la solution s'ordonne de plus en plus. Cet ordre reste ensuite constant au delà de c^* . Ce résultat n'est pas compatible avec une interpénétration des micelles. Pour ce copolymère, le nombre d'agrégation est élevé, les objets sont donc relativement compacts. La constance de $S(q_{pic})$ est compatible avec une contraction des micelles (couronne) sans interpénétration de celles-ci[20].

Largeur des pics de corrélation en fonction de la concentration en polymère

La qualité de l'ordre peut aussi être testée en examinant l'évolution de la largeur des pics d'interaction.

Sur la figure 3.10, nous observons que les pics pour les copolymères 251/52 et 227/48 sont étroits tandis que pour le copolymère 590/43, les pics sont plus larges. Cela nous indique que l'ordre est mieux défini pour les copolymères 251/52 et 227/48 que pour le copolymère 590/43.

Lorsque la concentration augmente, les pics du copolymère 251/52 restent relativement fins. Pour le copolymère 227/48, nous observons la même propriété. Pour ces deux copolymères, la structure de la solution évolue tout en gardant un ordre très fort. Ce résultat doit être gardé en mémoire pour l'étude du profil de diffusion des blocs chargés uniquement.

Pour le copolymère 590/43, nous n'observons pas un élargissement significatif des pics sur la gamme de concentration en polymère étudiée. Il est difficile par cet examen de conclure sur une évolution ou non de la structure de la solution.

3.3.1 Evolution des pics de corrélation en fonction de la concentration en électrolyte

Nous avons représenté sur la figure 3.10d, les $S(q)$ déduits de la figure 3.5. Nous voyons clairement que les pics tendent à disparaître lorsque nous ajoutons une concentration en électrolyte supérieure à S_{int} . Nous n'avons malheureusement pas étudié le cas $0 < S < S_{int}$.

La disparition de l'ordre avec l'ajout d'électrolyte indique que celui-ci provient essentiellement des répulsions électrostatiques entre micelles. Lorsque les charges des couronnes sont écrantées par l'ajout d'électrolyte, l'ordre de la solution tend à disparaître.

3.3.2 Conclusion

Nos résultats montrent que l'association des parties neutres des copolymères forme des coeurs sphériques de tailles nanométriques. Ces coeurs sont trouvés indépendants, en forme et en taille, de la concentration en polymère et de la concentration en électrolyte.

Nous en avons déduit les principales caractéristiques structurales de micelles.

Un ordre liquide entre micelles a été mis en évidence pour tout les copolymères. Cet ordre est écranté par l'ajout d'électrolyte indiquant qu'il provient essentiellement des répulsions électrostatiques entre micelles.

Nous obtenons trois comportements différents, pour $c > c^*$, pour trois copolymères ayant des nombres d'agrégation différents : ceci montre la richesse de comportements de ces systèmes lorsque la concentration en polymère augmente. Il semble que l'on peut obtenir une interpénétration des micelles sans enchevêtrement réel de chaînes de micelles différentes (faible nombre d'agrégation, copolymère 590/43) sur une gamme de concentration largement au dessus de c^* , ainsi qu'une absence d'interpénétration des micelles (grand nombre d'agrégation, copolymère 227/48) au dessus de c^* . Pour les nombres d'agrégation intermédiaires (copolymère 251/52), l'évolution de la structure semble être comprise entre les deux comportements limites précédents.

Nous devons maintenant déterminer la configuration des parties chargées autour des coeurs neutres tant dans le régime dilué que dans le régime concentré où on s'attend à une évolution de la structure de cette couronne.

Les deux prochaines sections y sont consacrées.

3.4 La couronne chargée en régime dilué

3.4.1 Introduction

Les résultats de la section précédente ont montré que l'association des parties neutres des chaînes formait une structure sphérique. Les parties chargées des chaînes sont alors distribuées en une couronne, appelée couronne micellaire, autour de ces coeurs neutres (coeur des micelles).

La distance moyenne au niveau du coeur entre deux chaînes de la couronne est faible compte tenu de la taille des coeurs. De plus, à cause du taux de charge pratiquement complet des chaînes, nous pouvons nous attendre à ce que la couronne micellaire soit gonflée par les contre-ions. La couronne peut alors être vue comme une brosse polyélectrolyte en géométrie sphérique[21]. Nous cherchons à déterminer la configuration de cette brosse ainsi que ces propriétés. Cela amène à distinguer deux cas : le cas où les micelles ne sont pas au contact (régime dilué) et le cas où les micelles sont en contact (régime concentré).

Cette section est consacrée à l'étude de la couronne micellaire dans le régime dilué ($c < c^*$) par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).

Nous essayerons de répondre à la question : comment se modifie la configuration des chaînes de la couronne lorsque nous ajoutons un électrolyte ? Auparavant bien sûr, il nous faut déterminer la configuration de cette couronne sans sel ajouté.

Nous débuterons en donnant les caractéristiques des solutions étudiées. Les rayons hydrodynamiques des micelles en régime dilué et les rayons des coeurs des micelles ont été déterminés : on peut alors obtenir une estimation de la taille de la couronne par couplage de ces deux précédentes mesures. Le profil d'une couronne dans le régime dilué sera ensuite examiné. Notamment, nous déterminerons la statistique des chaînes de la couronne. Puis

nous discuterons des corrélations entre couronnes, visibles dans ce régime dilué. Dans la suite, nous étudierons particulièrement le comportement de la couronne micellaire en fonction de la concentration en électrolyte. Nous commencerons par regarder l'évolution de la taille de cette couronne grâce aux mesures de DQEL et de DNPA sur les parties neutres. Enfin, nous finirons en examinant le profil moyen de la couronne en fonction de la fonction de la concentration en électrolyte.

3.4.2 Les solutions

Pour déterminer le profil de la couronne chargée en DNPA, nous utilisons la méthode de variation de contraste afin que seules les parties chargées soient visibles à la diffusion dans le solvant. Les copolymères sont solubilisés dans le solvant adéquat (section 3.1).

Bien qu'il soit théoriquement possible d'utiliser des copolymères PSSNa/PEP ou PSSNa/PtBS entièrement hydrogénés, il est préférable d'utiliser des copolymères dont la partie chargée est deutérée. Pour deux raisons (section 3.1) : (1) le contraste par rapport au solvant est meilleur que dans le cas de chaînes hydrogénées ; (2) après soustraction de la diffusion du solvant, l'intensité diffusée obtenue peut être considérée comme entièrement cohérente.

Les concentrations étudiées étant inférieures à la concentration de recouvrement des micelles, c^* , il faut que le nombre de chaînes par unité de volume soit suffisant pour que la diffusion par les chaînes chargées puisse être extraite de la diffusion du solvant. La concentration de recouvrement des objets doit être suffisamment grande.

Nous avons à notre disposition deux copolymères dont la partie chargée est entièrement deutérée. Un copolymère PSS_dNa/PtBS de degré de polymérisation 590/43, dont le c^* a été estimé à environ 0.1 wt% et un copolymère PSS_dNa/PEP de degré de polymérisation 251/52, dont le c^* a été estimé à environ 2 wt%.

Il n'a pas été possible d'obtenir de résultats en régime dilué pour le copolymère 590/43 aussi bien sur le spectromètre PACE du LLB que sur le spectromètre D11 de l'ILL, à cause du trop petit c^* de ce copolymère.

Dans le cas d'ajout d'électrolyte, une solution est faite dans un solvant masquant les parties neutres. Dans une fraction volumique de cette solution, nous dispersons une quantité de NaCl afin d'obtenir la concentration en sel désirée. Nous pouvons noter que la quantité en électrolyte ajouté est petite par rapport au volume de la solution et n'induit pas de différence significative en concentration en polymère. Nous prenons comme référence la concentration en polymère de la solution sans sel ajouté.

Les concentrations en sel inférieures sont obtenues par dilution entre la solution salée et la solution sans sel ajouté.

3.4.3 Mesure de la taille de la couronne

Pour chaque copolymère, la taille de la couronne micellaire, R_s , peut être estimée en faisant la différence entre le rayon hydrodynamique R_H déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL) et le rayon du coeur des micelles R_c déterminé par DNPA.

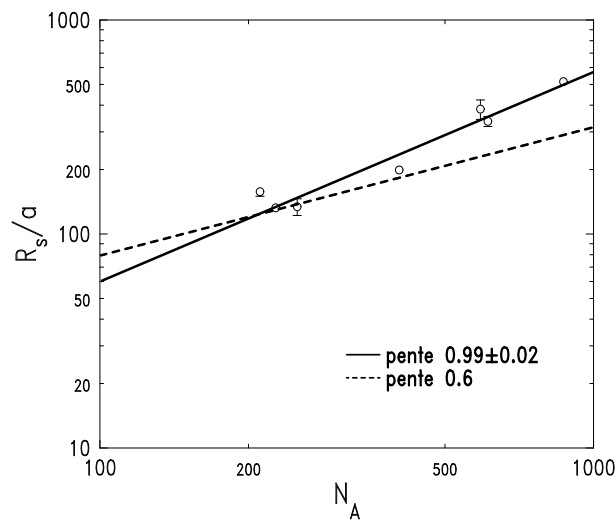


FIG. 3.12 – Taille de la couronne R_s (estimée en faisant la différence entre le rayon hydrodynamique R_H et le rayon du coeur R_c) normalisée par la taille d'un monomère en fonction du degré de polymérisation de la partie chargée (représentation log-log). Le meilleur ajustement est trouvé pour une pente de 0.99 ± 0.02 , indiquant une forte extension des chaînes à l'intérieur des couronnes. De manière comparative, nous avons tracé en ligne pointillée la pente pour des chaînes dont la statistique serait en volume exclu (pente de 0.6).

La taille de chaque couronne ainsi estimée peut alors être analysée en fonction du degré de polymérisation de la partie chargée pour déterminer la loi d'échelle régissant l'extension des chaînes formant la couronne.

Tous les copolymères dont nous disposons ont un taux de charge compris entre 80% et 100%. Nous sommes toujours dans le cas de polyélectrolytes fortement chargés. Nous pouvons, en première approche, considérer que le taux de charge est le même pour tous nos copolymères. En effet, compte tenu de la taille des monomères de PSSNa ($a = 0.25$ nm) et du taux de charge de nos copolymères, la distance entre deux charges le long d'une chaîne est plus petite que la longueur de Bjerrum l_b ($l_b = 0.7$ nm dans l'eau) pour tous ces copolymères. Une partie des contre-ions est alors condensée sur les chaînes de telle sorte que la distance entre deux charges effectives d'une chaîne soit égale à la distance de Bjerrum. La fraction effective de monomères chargés peut être considérée comme identique : la pression osmotique créée par les contre-ions libres dans les couronnes est du même ordre de grandeur pour tous les copolymères. Nous pouvons alors tester l'extension des chaînes de la couronne par :

$$R_s \sim aN_A^\nu \quad (3.27)$$

avec R_s le rayon de la couronne (taille de la brosse sphérique) et ν l'exposant de Flory[22] (égal à 1 pour une conformation de bâtons et égal à 0.6 pour une conformation en volume exclu).

Le résultat d'une telle analyse est présenté sur la figure 3.12. Sur cette représentation (log-log) R_s/a en fonction de N_A , la pente représente le coefficient de Flory d'après l'équation

3.27. La pente trouvée est 0.99 ± 0.02 . Ce résultat est en accord avec une statistique des chaînes proche de bâtons.

Compte tenu des tailles respectives mesurées pour la couronne et les coeurs, nous pouvons considérer, la couronne micellaire comme une brosse chargée en géométrie sphérique. C'est à dire que la distance entre deux chaînes chargées est plus petite que l'extension des chaînes.

L'épaisseur d'une brosse polyélectrolyte a été calculée, en l'absence d'électrolyte dans la solution, pour une brosse plane par Pincus[21] :

$$H \simeq f^{1/2} a N_A \quad (3.28)$$

avec H la hauteur de la brosse, a la longueur d'un monomère, f la fraction de monomères chargés, N_A le degré de polymérisation d'une chaîne. Le préfacteur numérique de cette équation a été calculé par Borisov et Zhulina[23], et vaut $4\pi/9$.

Les chaînes sont fortement étendues et la hauteur de la brosse varie linéairement avec le nombre de monomères d'une chaîne. La loi est indépendante de la densité de la brosse tant que la distance entre chaînes est plus petite que l'extension des chaînes (situation de brosse dense). De plus, contrairement au cas des brosses neutres où la hauteur de la brosse varie proportionnellement à N_A dans le cas plan et à $N_A^{3/5}$ dans le cas sphérique[21], l'équation 3.28 est indépendante de la géométrie de la brosse chargée (au préfacteur près) tant que les chaînes peuvent être considérées comme fortement chargées[21, 23].

Cette loi a été vérifiée dans le cadre de brosses plane de polyélectrolytes[24, 25]. Nous obtenons un comportement similaire (figure 3.12). Ce résultat montre que l'équation 3.27 est vérifiée pour des brosses sphériques de polyélectrolytes fortement chargées.

Le coefficient de la droite est égal à 0.55. De l'équation 3.27, on peut écrire ce coefficient comme le produit $f^{1/2} K$, avec f le taux de charge effectif et K le préfacteur numérique.

En prenant l'approche proposée par Manning[16], cela donne un préfacteur numérique de 0.93.

3.4.4 Le facteur de forme de la couronne

Nous allons voir que la DNPA permet d'obtenir à la fois le profil moyen d'une couronne et la statistique locale des chaînes chargées composant cette couronne.

Les spectres de diffusion obtenus

Nous présentons les résultats obtenus avec le copolymère 251/52 dispersé dans un mélange H_2O/D_2O contenant 4 % de D_2O par unité de volume, solvant où seules les parties PSS_dNa sont visibles (section 3.1).

Dans un solvant qui permet de voir uniquement la diffusion des parties PSS_dNa , l'intensité diffusée est essentiellement due à la diffusion des monomères de PSS_d . En effet, la contribution des contre-ions Na^+ est négligeable car leur contraste est très faible devant celui des monomères de PSS_d (section 3.1). Le signal de diffusion donne les corrélations monomères-monomères.

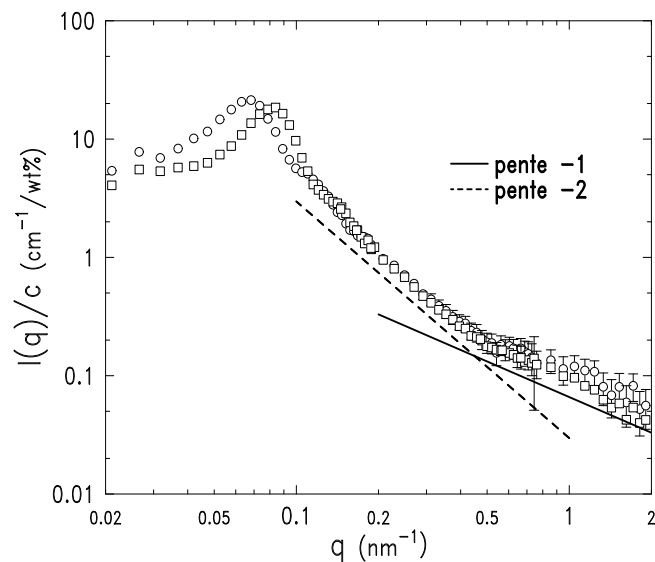


FIG. 3.13 – Profil de l'intensité diffusée en DNPA (représentation log-log) par les chaînes chargées pour le copolymère 251/52 à des concentrations en polymère en dessous de la concentration de recouvrement des micelles, c^* : $c^*/10$ (○) et $c^*/4$ (□). L'intensité diffusée est normalisée par les concentrations. Un pic d'interaction est observé pour chaque concentration aux petits vecteurs de diffusion. Indépendamment de la concentration, une dépendance en q^{-2} puis une dépendance en q^{-1} sont observées.

Le signal obtenu dans un tel solvant est représenté sur la figure 3.13 (représentation log-log) pour le copolymère 251/52 à deux concentrations : $c^*/10$ et $c^*/4$.

Aux grands vecteurs de diffusion, le signal est essentiellement dû aux fluctuations du profil des monomères, révélant la statistique individuelle des chaînes[26, 27, 28]. Ce signal (figure 3.13) est trouvé indépendant de la concentration et proche d'une dépendance en q^{-1} . Ceci indique que la statistique locale est proche de celle d'un bâton. Le seuil de ce régime en q^{-1} , souligné sur la figure 3.14 par une représentation (linéaire) $qI(q)/c$ en fonction de q , est trouvé égal à $q_0 \sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$ pour les deux concentrations. Ce seuil peut être relié à la distance moyenne de greffage des chaînes, ξ . En effet, en examinant à toutes les échelles $d = 1/q$, une structure formée de bâtons de longueur L greffés régulièrement sur une sphère (figure 3.15), pour $d < \xi$, une portion d'un seul bâton, au plus, peut être examinée à la fois (figure 3.15), révélant ainsi la statistique locale d'un bâton.

Notons que pour une structure telle que celle représentée sur la figure 3.15, les possibles interactions entre bâtons vont intervenir sur des distances plus grandes ou égales à ξ et seront donc visibles uniquement pour $q \leq \xi^{-1}$.

La distance moyenne de greffage ξ du copolymère 251/52 peut être obtenue par l'aire par chaîne ξ^2 :

$$\xi^2 = 4\pi \frac{R_c^2}{p} \quad (3.29)$$

avec R_c le rayon du coeur et p le nombre d'agrégation.

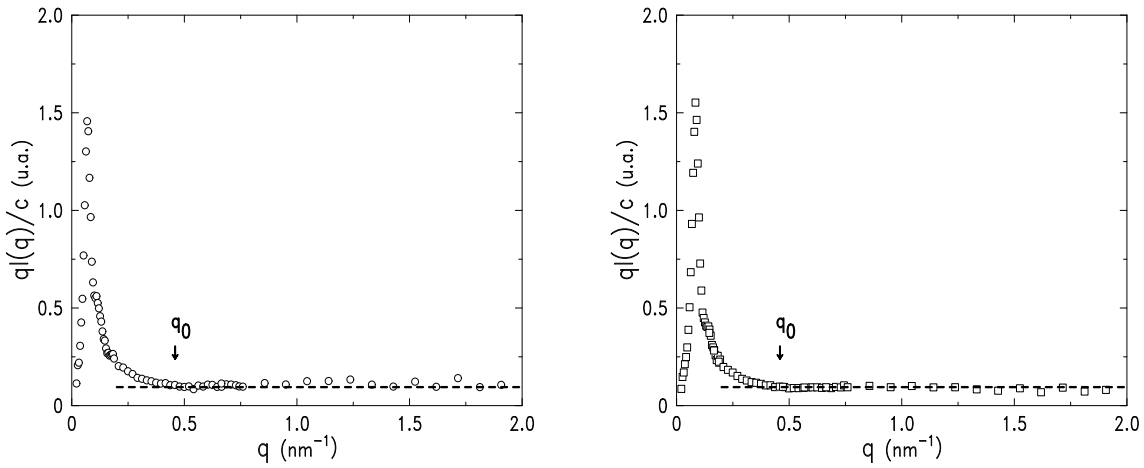


FIG. 3.14 – Représentation (linéaire) $qI(q)/c$ en fonction de q , des intensités diffusées par les chaînes chargées pour le copolymère 251/52. Les concentrations et les symboles sont les mêmes que ceux de la figure 3.13. La ligne discontinue indique une dépendance en q^{-1} . Le seuil de la dépendance en q^{-1} , q_0 , est indiqué par une flèche.

Pour le copolymère 251/52 ($R_c = 4.5$ nm, $p = 60$), cela conduit à une distance moyenne de greffage de $\xi \sim 2$ nm, en accord avec $q_0\xi \sim 1$. Cela nous confirme que le régime en q^{-1} observé pour $q\xi > 1$ correspond à la statistique en bâton de chaînes individuelles.

Aux vecteurs de diffusion intermédiaires, le signal est trouvé indépendant de la concentration et proche d'une dépendance en q^{-2} . Ce régime, souligné sur la Figure 3.16 par une représentation (linéaire) $q^2I(q)/c$ en fonction de q , est observé de $q_1 \sim 0.15$ nm $^{-1}$ à q_0 (seuil de la dépendance en q^{-1}). Cette dépendance en q^{-2} provient à la fois de la diffusion du profil de densité moyen centrosymétrique et de la diffusion du profil local. Nous allons maintenant examiner ces différentes contributions.

3.4.5 L'ajustement du profil de la couronne

La diffusion par la couronne de micelles sphériques formées par des copolymères diblocs contient une contribution due au profil de densité moyen centrosymétrique et une contribution due au profil local des chaînes[26, 27, 28].

La diffusion du profil de densité moyen centrosymétrique s'exprime par[2, 29] :

$$I_m(q) = b^2(\mathcal{N}/V)P_{ave}(q) = [N_s^2\rho_s b^2 \mathcal{N}_{Apc}/M_w]P_{ave}(q) \quad (3.30)$$

où $P_{ave}(q)$ est la fonction de diffusion du profil moyen des monomères, b la longueur de contraste dans le solvant des chaînes de la couronne, \mathcal{N}/V le nombre de chaînes par unité de volume dans une couronne, N_s le nombre de monomères d'une chaîne de la couronne, ρ_s la densité du solvant, M_w la masse moléculaire d'une chaîne de copolymère, p le nombre de bras de la couronne, c la concentration en polymère en g/g .

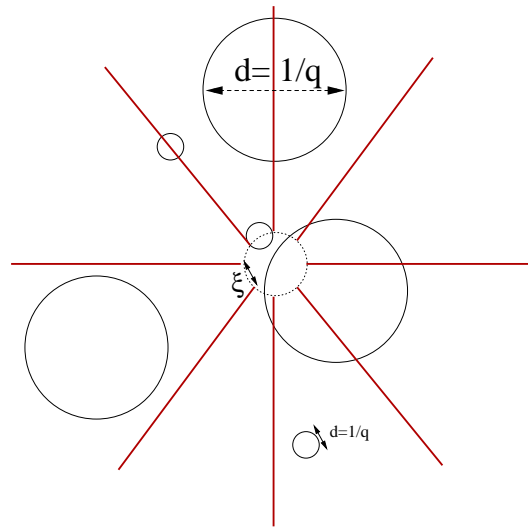


FIG. 3.15 – Schéma de chaînes en bâton greffées tous les ξ sur une sphère, examinées à toutes les échelles spatiales $d = 1/q$. La sphère est considérée comme étant invisible. Lorsque $d < \xi$, une portion d'un seul bâton, au plus, peut être examinée.

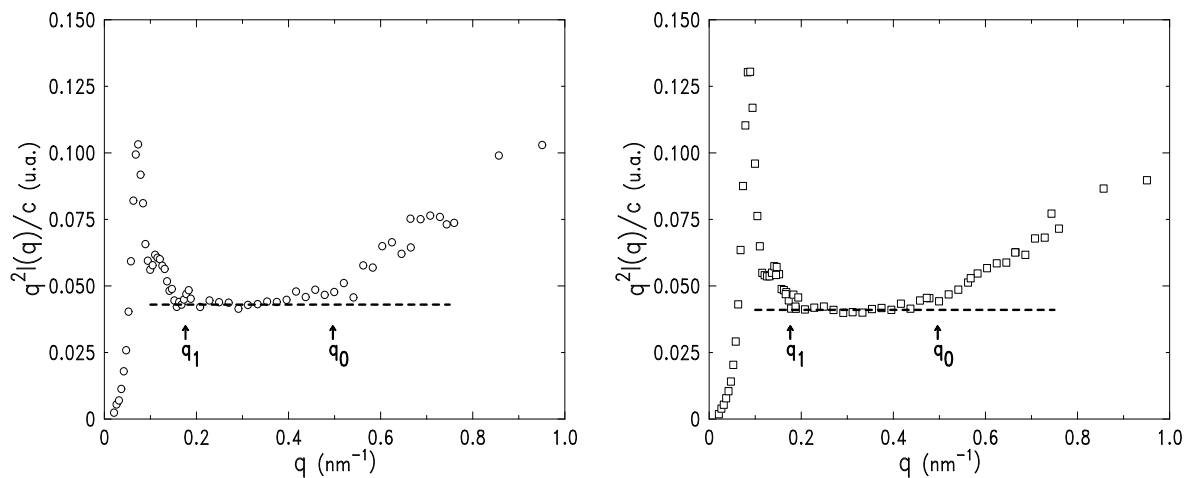


FIG. 3.16 – Représentation (linéaire) $q^2 I(q)/c$ en fonction de q , des intensités diffusées par les chaînes chargées pour le copolymère 251/52. Les concentrations et les symboles sont les mêmes que ceux de la Figure 3.13. La ligne discontinue indique une dépendance en q^{-2} . Les bornes de cette dépendance en q^{-2} , q_1 et q_0 , sont indiquées par des flèches.

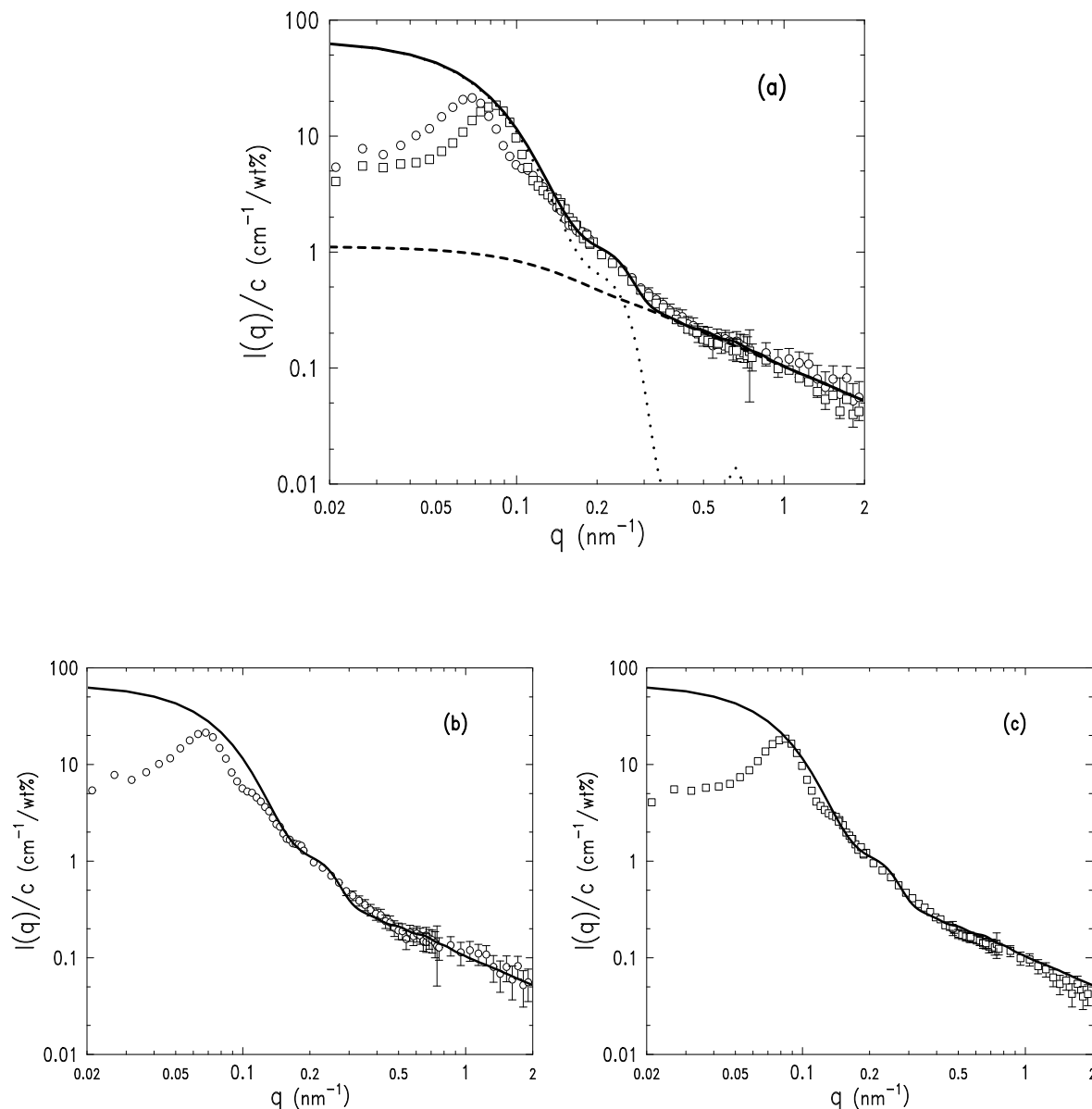


FIG. 3.17 – Ajustement du profil de l'intensité diffusée (représentation log-log) par les chaînes chargées pour le copolymère 251/52. Les données expérimentales sont celles présentées sur la figure 3.13 (mêmes symboles). Le profil de densité moyen centrosymétrique (équation 3.30) est représenté par la ligne en pointillés sur (a) avec $R = 38$ nm, $R_c = 4.5$ nm et $p = 54$ (données mesurées pour le copolymère 251/52). Le profil individuel des chaînes (équation 3.33) est représenté par la ligne discontinue sur (a) avec les mêmes paramètres. L'intensité diffusée par la couronne (équation 3.36) avec les mêmes paramètres est représentée par la ligne continue sur (a), (b) et (c). Cette diffusion est en accord avec le profil observé.

$P_{ave}(q)$ est donné par le carré de la transformée de Fourier du profil de densité centrosymétrique, $\phi(r)$, de la couronne[29] :

$$P_{ave}(q) = [F(q, R, R_c)]^2 \quad (3.31)$$

avec

$$F(q, R, R_c) = \frac{\int_{R_c}^R [\phi(r) \sin(qr) r^2 / qr] dr}{\int_{R_c}^R \phi(r) r^2 dr}$$

où $L = R - R_c$ est la taille de la couronne.

En s'inspirant du modèle Daoud-Cotton pour les étoiles de polymère[29, 30], le profil de densité centrosymétrique, $\phi(r)$, est donné par :

$$\phi(r) \sim p^{(3\nu-1)/2\nu} r^{(1-3\nu)/\nu} \quad (3.32)$$

où ν est l'exposant de Flory.

Comme les courbes expérimentales montrent une dépendance en q^{-1} , nous choisissons $\phi(r) \sim pr^{-2}$, le profil de densité centrosymétrique d'une couronne avec des bras en bâton ($\nu = 1$).

Une telle diffusion, $I_m(q)/c$, est représentée sur la figure 3.17a (ligne pointillée) pour le copolymère 251/52 avec $R = 38$ nm (rayon hydrodynamique mesuré), $R_c = 4.5$ nm (rayon du coeur mesuré) et $p = 54$ (nombre d'agrégation déduit). Nous remarquons que cette diffusion (ligne pointillée) n'admet pas de dépendance en q^{-2} , contrairement au cas asymptotique en prenant $R_c = 0$ nm (les autres paramètres restant $R = 38$ nm et $p = 54$).

Nous faisons l'approximation que le profil local (profil des fluctuations) est le profil individuel des chaînes. C'est à dire que la diffusion du profil des fluctuations s'exprime comme la diffusion d'une chaîne individuelle[2] :

$$I_i(q) = b^2(\mathcal{N}/V)P_{ind}(q) = [N_s^2 \rho_s b^2 \mathcal{N}_{Ac}/M_w]P_{ind}(q) \quad (3.33)$$

où $P_{ind}(q)$ est le facteur de forme d'une chaîne de la couronne, \mathcal{N}/V représente le nombre de chaînes par unité de volume de la solution.

Comme nous avons pris une couronne de bâton pour le profil de densité moyen, de manière homogène, nous prenons $P_{ind}(q)$ comme le facteur de forme d'une chaîne en bâton d'épaisseur négligeable[2] :

$$P_{ind}(q) = \left(\frac{2}{qL} Si(qL) - \left(\frac{\sin(qL/2)}{qL/2} \right)^2 \right) \quad (3.34)$$

avec L la longueur d'un bâton (ici $L = R - R_c$).

Le calcul de ce facteur de forme est développé en annexe de ce manuscrit.

Une telle diffusion, $I_i(q)/c$, est représentée sur la figure 3.17a (ligne discontinue) pour le copolymère 251/52 avec $R_c = 4.5$ nm, $L = 33.5$ nm et $p = 54$.

L'intensité diffusée par la couronne est la somme pondérée de $P_{ave}(q)$ et $P_{ind}(q)$:

$$I_{tc}(q) = Kc[\alpha P_{ave}(q) + \beta P_{ind}(q)] \quad (3.35)$$

avec $K = N_s^2 \rho_s b^2 \mathcal{N}_A / M_w$ d'après les Equations 3.30 et 3.33.

α et β sont donnés par les conditions à $q \rightarrow 0$. Nous devons avoir $I_{tc}(q \rightarrow 0)$ proportionnelle à la masse d'une micelle, soit $\alpha + \beta = p$ (compte tenu de l'expression de K). De plus $Kc\beta$ doit tendre vers la masse d'une chaîne, soit $\beta = 1$.

L'intensité totale $I_{tc}(q)$ s'écrira alors :

$$I_{tc}(q) = Kc[(p-1)P_{ave}(q) + P_{ind}(q)] \quad (3.36)$$

Une telle diffusion, $I_{tc}(q)/c$, est représentée sur les figures 3.17a, 3.17b et 3.17c (ligne continue). Cette diffusion est compatible avec le signal observé expérimentalement, pour les deux concentrations, au dessus de $q_1 = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ (seuil de la dépendance en q^{-2}).

Notons que l'on ne prend pas en compte d'interaction entre chaînes à l'intérieur d'une couronne dans le profil de fluctuations ($P_{ind}(q)$). Les chaînes sont décorréélées angulairement pendant le temps de la mesure. On peut s'attendre pour un tel système à ce que les chaînes d'une même couronne interagissent entre elles. L'ajustement du signal expérimental, au dessus de $q_1 = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ par l'Equation 3.36, semble indiquer qu'il n'y a pas d'interactions entre ces chaînes.

Toutefois, en dessous de $q_1 = 0.15 \text{ nm}^{-1}$, un pic d'interaction est observé pour chaque concentration. Nous allons maintenant examiner l'origine de ces pics.

3.4.6 L'origine des pics d'interaction

Sur la figure 3.13, des pics d'interactions sont observés aux petits vecteurs de diffusion pour les deux concentrations. Nous avons reporté sur la figure 3.18 (représentation log-log) la position de ces pics, ainsi que celle des pics préalablement observés sur le signal des coeurs uniquement, en fonction de la concentration en polymère c . Les concentrations sont exprimées en g/cm^3 , afin de tenir compte de la différence de solvant utilisé entre les deux expériences, et ainsi d'obtenir des concentrations équivalentes (pour un copolymère).

Les pics observés pour la couronne micellaire varient avec la concentration selon la même loi que les pics observés pour les coeurs des micelles. La variation observée est $q_{pic} \propto c^{1/3}$, typique d'un ordre liquide. Les pics observés sur le signal diffusé par les couronnes pour le régime dilué sont donc reliés à l'ordre d'encombrement de l'espace des couronnes et leur position est inversement proportionnelle à la distance de centre à centre des couronnes. Notons que la géométrie centrosymétrique des micelles est confirmée par le fait que la position des pics est identique pour le signal des coeurs sphériques et pour le signal des parties chargées.

L'existence de ces pics d'interactions à des concentrations telle que $c^*/10$ (figure 3.13) montre que ces systèmes de micelles chargées sont fortement ordonnés par les interactions électrostatiques même pour une concentration en polymère en dessous de la concentration d'empilement compact.

3.4.7 Influence de la concentration en électrolyte

Le rayon du coeur des micelles R_c est indépendant de la concentration en électrolyte dans la solution. Ainsi la soustraction de cette valeur à la mesure du rayon hydrodynamique R_H en

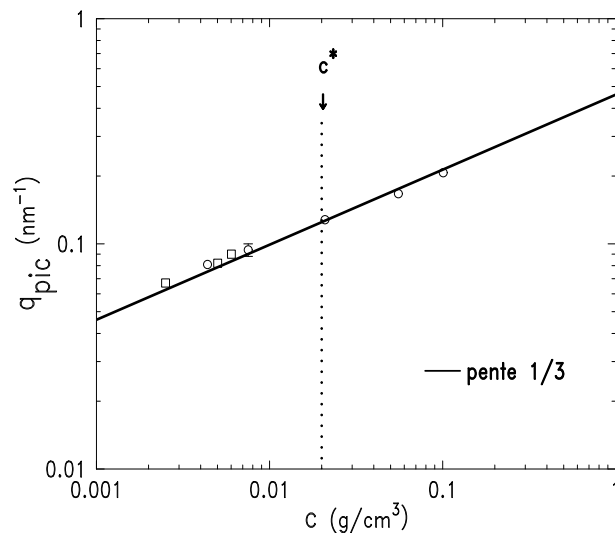


FIG. 3.18 – Position, q_{pic} , des pics d'interaction observés sur le profil de diffusion des chaînes chargées (\square) et sur le profil de diffusion des coeurs neutres (\circ) pour le copolymère 251/52 en fonction de la concentration en polymère, c (représentation log-log). La variation observée est $q_{pic} \propto c^{1/3}$, typique d'un ordre liquide.

fonction de la concentration en sel ajouté, nous permet d'avoir une estimation de l'évolution de la taille de la couronne chargée en fonction de la salinité.

Nous présentons les résultats obtenus pour deux copolymères PSSNa/PEP, les copolymères 227/48 et 251/52, dont nous rappelons que les c^* ont été estimé à 3 wt% et 2 wt%, respectivement. La concentration en polymère est de 0.05 wt% ($c^*/40$) pour les deux copolymères. Les salinités étudiées S varient de 0 à 1 M pour le copolymère 227/48 et de 0 à 3 M pour le copolymère 251/52.

Une évolution complexe

L'évolution de la taille de la couronne en fonction de la concentration en sel ajouté est présentée sur la figure 3.19 (représentation log-log) pour le copolymère 251/52 (à gauche) et pour le copolymère 227/48 (à droite). Nous pouvons distinguer dans les deux cas, trois étapes : $S < S_1$, $S_1 < S < S_2$ et $S > S_2$.

Nous n'observons pas d'évolution significative de la taille de la couronne chargée en fonction de la concentration en sel ajouté S , pour $S < S_1$ (figure 3.19). L'ajout d'électrolyte n'a pas d'influence notable en dessous d'une concentration en sel S_1 (dépendante du copolymère). Ce seuil S_1 peut être estimé entre $1.5 \cdot 10^{-2}$ M et $3.5 \cdot 10^{-2}$ M pour le copolymère 227/48 et entre $1 \cdot 10^{-2}$ M et $3.5 \cdot 10^{-2}$ M pour le copolymère 251/52.

Or la salinité interne de ces copolymères a été estimé à environ $S_{int} \sim 2.8 \cdot 10^{-2}$ M et $S_{int} \sim 3.5 \cdot 10^{-2}$ M pour le copolymère 251/52 et le copolymère 227/48, respectivement (section 3.2). Ces valeurs sont en accord avec les valeurs du seuil S_1 observées pour les deux copolymères. Le seuil S_1 représente la barrière osmotique offerte par une micelle à la

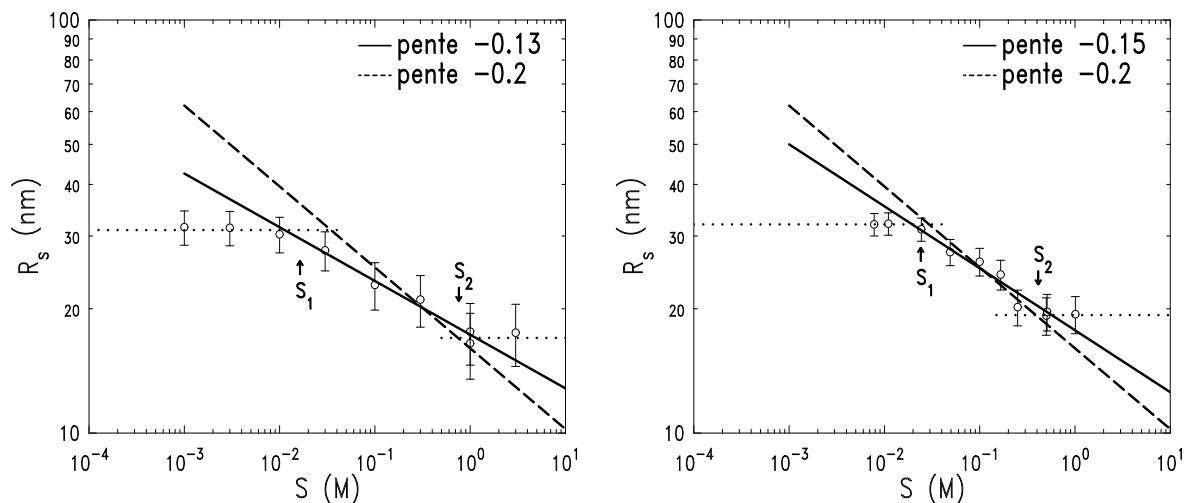


FIG. 3.19 – Taille de la couronne R_s (estimée en faisant la différence entre le rayon hydrodynamique R_H et le rayon du coeur R_c) pour le copolymère 251/52 (à gauche) et le copolymère 227/48 (à droite) en fonction de la concentration en sel ajouté S (représentation log-log). Nous observons trois régimes pour les deux copolymères. Pour $S < S_1$, la taille des couronnes ne varie pas, le sel ajouté n'a pas d'effet (ligne pointillée). Pour $S_1 < S < S_2$, nous voyons la faible sensibilité de la taille de la couronne au sel ajouté. Pour $S > S_2$, la taille des couronnes ne varie plus (ligne pointillée). Les seuils S_1 et S_2 sont indiqués par des flèches pour les deux copolymères.

pénétration des charges.

Ce résultat, en accord avec la théorie[21], indique qu'il faut dépasser la salinité interne d'une micelle pour que le sel ajouté puisse écranter les charges à l'intérieur de cette micelle. Un tel seuil a été mis en évidence expérimentalement pour les brosses polyélectrolytes planes[31].

La valeur de la salinité interne des micelles a été calculée en considérant que tous les contre-ions libres Na^+ sont localisés dans les micelles. Cette valeur est donc une valeur limite. Les valeurs expérimentales trouvées, bien que compatible avec cette valeur, semblent indiquer qu'une partie seulement de ces contre-ions sont dans les micelles. La limite basse de S_1 est trouvée pour 10^{-2} M pour le copolymère 251/52. Cela nous donne 40 % des contre-ions libres dans la micelle. La limite basse de S_1 est trouvée pour $1.5 \cdot 10^{-2}$ M pour le copolymère 227/48 soit 42 % des contre-ions libres dans la micelle.

L'ordre entre micelles observé en régime dilué ($c < c^*$) par DNPA est expliqué par l'existence de contre-ions libres à l'extérieur des micelles. En effet, à cause de ceux-ci, des répulsions électrostatiques entre micelles (interactions longues portées) peuvent avoir lieu à des concentrations en dessous de la concentration d'empilement compact, ordonnant ainsi la solution.

Lorsque $S_1 < S < S_2$, nous observons une diminution de la taille de la couronne. Nous pouvons déterminer cette variation en fonction du sel ajouté (figure 3.19) par la loi :

$$R_s \sim S^{-\beta} \quad (3.37)$$

avec β compris entre 0.13 et 0.2 pour le copolymère 251/52 (le meilleur ajustement est trouvé pour $\beta = 0.13$) et β compris entre 0.15 et 0.2 pour le copolymère 227/48 (le meilleur ajustement est trouvé pour $\beta = 0.15$).

L'exposant β est trouvé constant pour les deux copolymères. Cet exposant est faible, indiquant une faible évolution de la taille de la couronne lorsque la salinité de la solution augmente. Ce résultat obtenu par DQEL confirme que les micelles chargées ou les étoiles polyélectrolytes sont peu sensibles à l'ajout de sel[12, 32].

La contraction de la couronne chargée avec la salinité peut être interprétée comme la variation d'une longueur de persistance l_p avec la salinité. L'équation 3.28 que nous avons vue au début de cette section ne décrit pas la variation de la taille de la couronne dans un régime dominé par le sel. De plus, la faible variation observée dans ce système de micelles sphériques par rapport à celle observée pour les chaînes polyélectrolytes linéaires[33], nous montre qu'il faut tenir compte de la haute fonctionnalité de ces objets.

Des approches élaborées ont pris en compte ses différents paramètres[34, 35]. L'approche de Ross et Pincus[34] permet d'exprimer le rayon R de la brosse chargée en fonction de ces paramètres :

$$R \sim N^{3/5} L_p^{1/5} \kappa^{-1/5} p^{1/5} \quad (3.38)$$

avec N le degré de polymérisation des chaînes, L_p la longueur de persistance de la chaîne, κ^{-1} la longueur de Debye et p le nombre d'agrégation.

La variation de R en fonction de la concentration en sel ajouté dépend des variations de L_p et κ^{-1} . Nous savons que la longueur de Debye κ^{-1} varie comme l'inverse de la racine carrée de la concentration en électrolyte ajouté S . La longueur L_p est la somme de deux contributions. Une contribution élastique l_e due à la rigidité naturelle de la chaîne en absence de charges et

une contribution électrostatique l_p reliée à l'extension des chaînes par la présence des charges sur la chaîne. La variation de l_p avec la concentration en sel est vue comme une dépendance de cette longueur en fonction de la longueur de Debye, $l_p \propto \kappa^{-y}$.

L'exposant y vaut 2 dans la théorie d'Odjik-Skolnick-Fixman[36, 37] : il traduit que les interactions électrostatiques rigidifient une chaîne polyélectrolyte à toutes les échelles.

L'exposant y vaut 1 dans l'approche de Barrat et Joanny[38] : il traduit qu'une chaîne polyélectrolyte intrinsèquement flexible reste flexible sur de petites échelles et que la théorie d'Odjik-Skolnick-Fixman n'est pas valable pour un système où la longueur d'onde des fluctuations est courte.

Par l'exposant β (équation 3.37) mesuré expérimentalement, nous pouvons remonter à la valeur de y .

L'équation 3.38 peut s'écrire :

$$R \sim \kappa^{-(1+y)/5} \sim S^{-(1+y)/10} \quad (3.39)$$

Nous observons $R \sim S^{-\beta}$ avec $0.1 < \beta < 0.2$. D'après l'équation 3.39, nous obtenons $0 < y < 1$. La variation de la longueur de persistance électrostatique l_p trouvée est en meilleur accord avec l'approche de Barrat et Joanny[38], prédisant que $l_p \propto \kappa^{-1}$. Cela nous indique que les chaînes de PSSNa, intrinsèquement flexibles, restent encore flexibles sur de petites échelles. C'est à dire, les chaînes ne sont rigides que sur une échelle de l'ordre des corrélations entre charges. En dessous de cette échelle, les répulsions coulombiennes sont insuffisantes pour étendre la chaîne. Ce résultat est en accord avec l'image de blobs électrostatiques[39].

Une dépendance, $R \sim S^{-1/3}$, a été vérifiée expérimentalement dans le cas de brosses planes[24]. Ce résultat est aussi en meilleur accord avec $l_p \propto \kappa^{-1}$.

Pour $S > S_2$, la taille de la couronne micellaire semble ne plus évoluer avec la concentration en sel ajouté, pour les deux copolymères. Le seuil S_2 peut être évalué entre $8 \cdot 10^{-1}$ M et 1 M pour le copolymère 251/52 et entre $4 \cdot 10^{-1}$ M et $6 \cdot 10^{-1}$ M pour le copolymère 227/48.

Un tel seuil peut être vu comme la limite d'écrantage possible. Au delà, les interactions électrostatiques sont si fortement écrantées qu'elles sont négligeables. La taille de la micelle est donnée par les interactions de Van der Waals[41] dues aux interactions entre les monomères induites par les fluctuations.

Dans un tel régime, haute concentration en sel ajouté, la taille de la couronne micellaire est prédite pour varier comme la racine carrée du degré de polymérisation[40], c'est à dire $R_s \sim a\sqrt{N_A}$ (chaînes gaussiennes). Toutefois, nous pouvons noter que dans notre cas, bien que toutes les charges soient écrantées, le groupement SO_3^- du PSS est toujours entouré de molécules d'eau. Il n'est pas évident que la couronne soit véritablement en solvant θ .

3.4.8 Le profil moyen en fonction de la concentration en électrolyte

La DNPA nous permet d'examiner l'évolution de la couronne micellaire en fonction de la concentration en électrolyte ajouté dans la solution.

Nous présentons les résultats obtenus sur le spectromètre PACE du LLB pour le copolymère 251/52 à une concentration de $c^*/4$.

Evolution du pic de corrélation

Nous avons représenté sur la figure 3.20 (représentation linéaire), le signal diffusé par les couronnes pour le copolymère 251/52 à une concentration en polymère de $c = c^*/4$ pour différentes concentrations en sel ajouté : $S = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $S = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $S = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $S = 3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $S = 1 \text{ M}$ et $S = 3 \text{ M}$.

Ces résultats montrent que le pic d'ordre tend à disparaître lorsque la concentration en électrolyte ajouté augmente. L'intensité diffusée à $q \rightarrow 0$ augmente, indiquant que le système devient plus compressible, donc que les interactions sont écrantées.

L'écrantage du pic q^* montre que l'ordre liquide observé provient des interactions électrostatiques entre couronnes comme nous le supposons. Ce résultat confirme que dans une certaine gamme de concentration du régime dilué, les micelles ne sont pas indépendantes les unes des autres.

Nous observons que ce pic (figure 3.20a, 3.20b et 3.20c) tend à se déplacer vers les petits vecteurs de diffusion, indiquant que la distance de centres à centres des micelles augmente. Les interactions électrostatiques étant écrantées à mesure que la concentration en électrolyte ajouté augmente, les micelles se décorrèlent les unes des autres. Chaque micelle va tendre vers un état d'objet isolé.

En l'absence d'électrolyte dans la solution, nous pouvons dire que la distance moyenne entre objets est la distance minimale possible à cause des répulsions électrostatiques. Lorsque nous ajoutons une concentration S en électrolyte suffisante pour écranter les charges, les répulsions électrostatiques sont moindres et la taille des couronnes (écrantage) est modifiée. La distribution spatiale d'équilibre n'est plus la même car la fraction volumique occupée par les objets est plus petite. Cela a pour conséquence une distance moyenne entre objets de plus en plus grande.

Ce comportement est rendu possible par le fait que la concentration en polymère est en dessous de c^* . Nous verrons par la suite que dans le cas de solutions concentrées, les micelles tendent à rester à la même distance les unes des autres lorsque le pic q^* est écranté.

L'évolution du signal diffusé avec l'ajout d'électrolyte, semble tendre vers le profil de diffusion de couronnes neutres. Examinons la manière d'ajuster ce profil et de trouver la statistique des chaînes.

Ajustement du profil moyen de la couronne

Le profil de diffusion des couronnes peut se décomposer en deux contributions : une contribution due au profil de densité moyen centrosymétrique et une contribution due au profil de fluctuations des chaînes. Le signal observé sur la figure 3.20 peut être ajusté par l'équation 3.30 pour chaque concentration en sel ajouté. Compte tenu de la gamme de vecteurs de diffusion, nous ne considérons pas le profil de fluctuations des chaînes.

Lorsque nous ajoutons de l'électrolyte, le rayon du coeur R_c et le nombre d'agrégation p restent constants. Seul le rayon de la micelle est modifié (figure 3.19), indiquant que la statistique des chaînes chargées évolue.

Nous avons deux paramètres lorsqu'un électrolyte est ajouté : le rayon des micelles R et l'exposant $\alpha = (1 - 3\nu)/\nu$ du profil de densité centrosymétrique $\phi(r)$ (équation 3.32). Ainsi l'ajustement des profils de diffusion (figure 3.20) permet d'évaluer la taille d'une couronne et

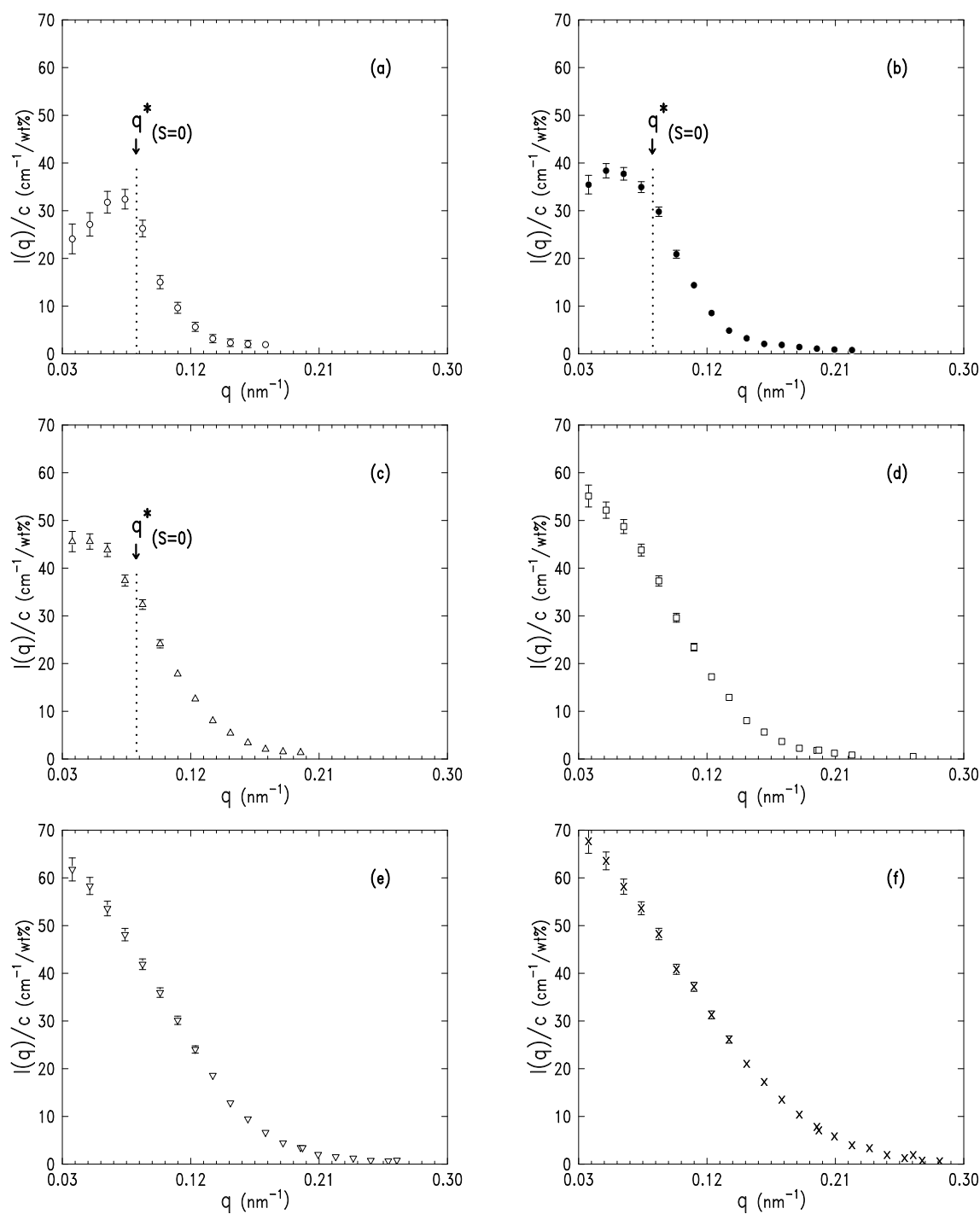


FIG. 3.20 – Profil de l'intensité diffusée en DNPA (représentation linéaire) par les chaînes chargées de copolymère 251/52 à une concentration en polymère de $c = c^*/4$ avec ajout d'électrolyte : (a) $S = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (\circ), (b) $S = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (\bullet), (c) $S = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (\triangle), (d) $S = 3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (\square), (e) $S = 1 \text{ M}$ (∇), (f) $S = 3 \text{ M}$ (\times). La position du pic d'interaction q^* indiquée sur (a), (b) et (c) est celle de la solution sans électrolyte ajouté (non représentée ici).

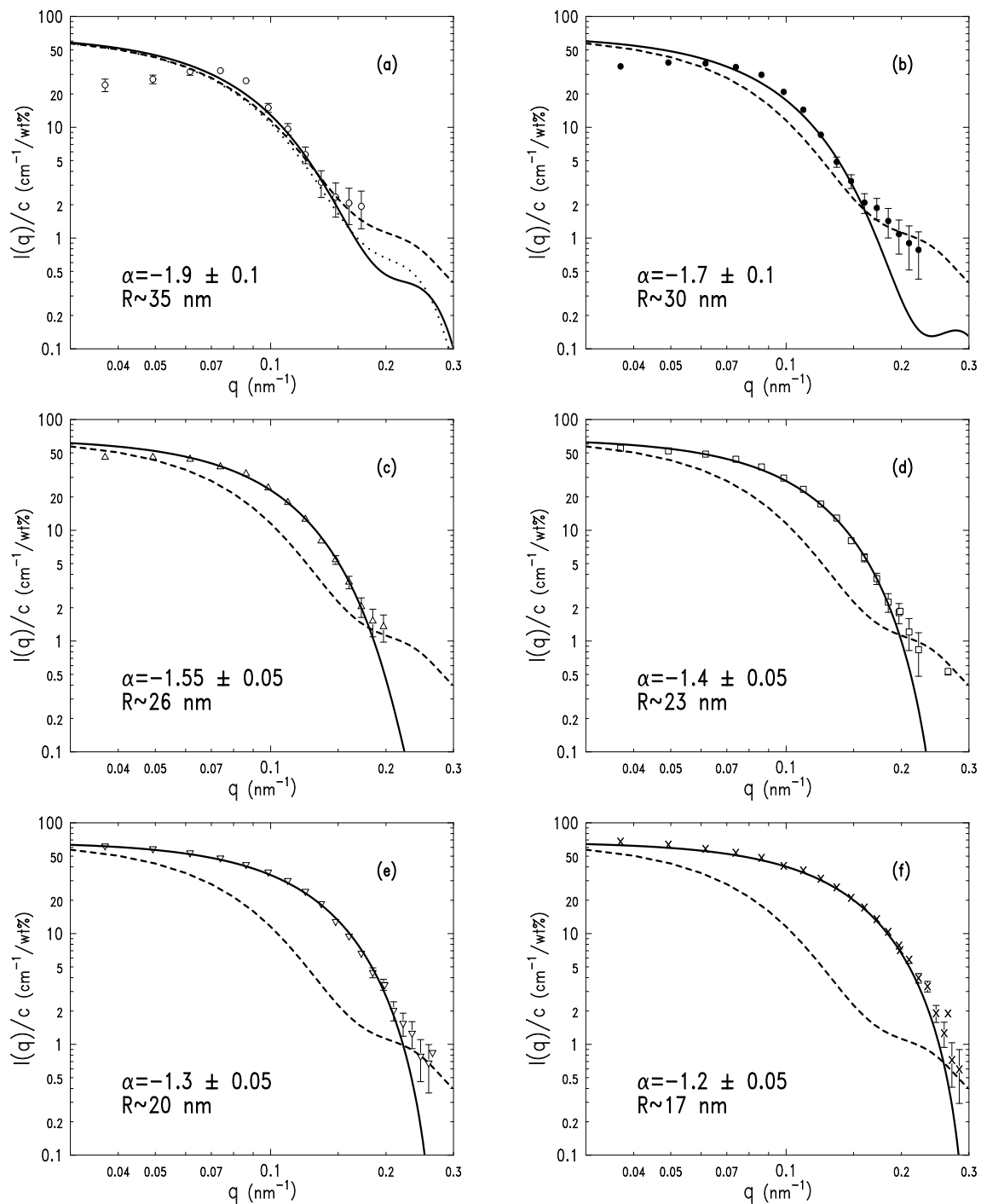


FIG. 3.21 – Ajustement du profil de l'intensité diffusée (représentation log-log) par les chaînes chargées du copolymère 251/52 avec ajout d'électrolyte. La concentration en polymère et les concentrations en électrolyte sont les mêmes que celles de la Figure 3.20 (mêmes symboles et ordre des figures). Les lignes continues représentent l'ajustement trouvé pour chaque salinité par un profil moyen (équation 3.30) avec $R_c = 4.5$ nm, $p = 60$, R (la taille de la micelle) et α (l'exposant du profil hyperbolique $\phi(r)$) sont les paramètres ajustables. La ligne discontinue indique l'ajustement trouvé à force ionique nulle par l'équation 3.36 (figure 3.17 et équation 3.36). La ligne pointillée représentée sur (a) indique la diffusion par le profil moyen trouvé à force ionique nulle (figure 3.17 et équation 3.30).

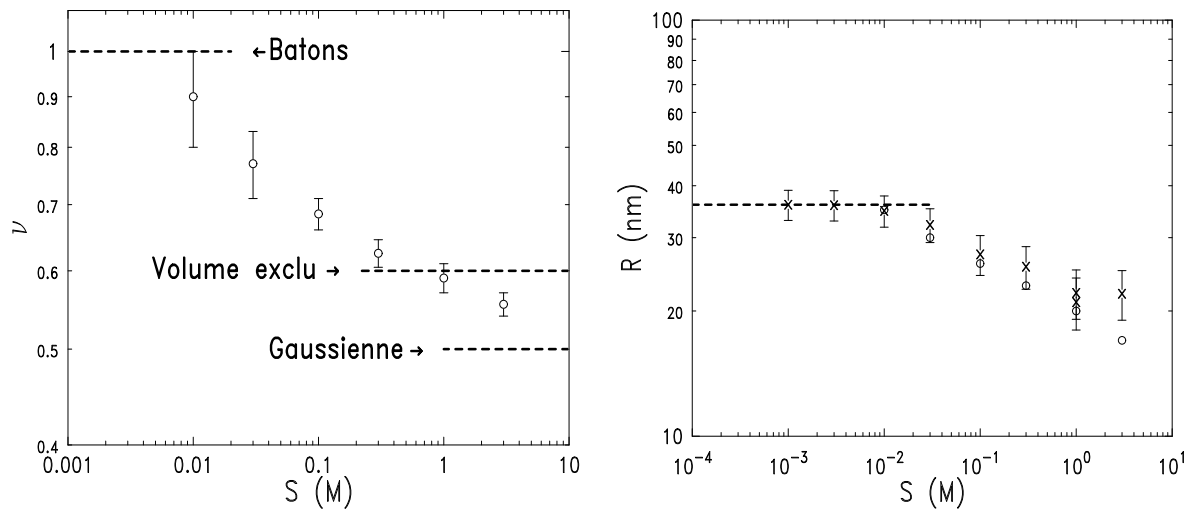


FIG. 3.22 – Coefficient de Flory ν (à gauche, \circ) et rayons R des micelles (à droite, \circ) trouvés par les ajustements présentés sur la figure 3.21 en fonction de la concentration en électrolyte ajouté S (représentation log-log). Nous avons indiqué sur la courbe ν en fonction de S les valeurs pour une statistique gaussienne, en volume exclu et en bâtons (lignes discontinues). Nous avons reporté sur la courbe R en fonction de S , les valeurs de R_H trouvés par DQEL aux mêmes salinités (\times). Sur cette figure, la ligne discontinue représente le rayon trouvé sans sel ajouté.

la statistique des chaînes composant cette couronne (taille moyenne et statistique moyenne). Le paramètre α aura une valeur comprise entre -2 et -1 (entre un bâton et une chaîne gaussienne). Le rayon de la micelle aura pour valeur de référence la valeur trouvée par DQEL à la concentration en sel étudiée.

Nous avons représenté sur la figure 3.21 (représentation log-log), les ajustements par un profil de densité moyen centrosymétrique trouvés pour les solutions salées de copolymère 251/52 à une concentration en polymère de $c = c^*/4$ (figure 3.20). Afin de comparer, nous avons indiqué l'ajustement (profil de densité moyen + profil de fluctuations) trouvé sans sel ajouté, à la même concentration en polymère (figure 3.17), et pour lequel α vaut -2 et $R=38$ nm.

La figure 3.21 montre clairement que le profil de densité moyen centrosymétrique évolue avec la concentration en électrolyte ajouté vers un profil de chaînes de plus en plus flexibles et que le rayon des micelles diminue.

Nous avons reporté sur la figure 3.22, les rayons R trouvés (à droite) ainsi que les coefficients de Flory ν déduit des valeurs de α ($\alpha = (1 - 3\nu)/\nu$) (à gauche) en fonction de la concentration en sel ajouté S .

Sur la figure 3.22, pour la représentation ν en fonction de S (représentation log-log), nous voyons que le coefficient de Flory passe d'une valeur de 1 (statistique de bâtons) à faible salinité à une valeur tendant vers 0.5 (statistique de chaînes gaussiennes) à haute salinité. Ce résultat montre que les chaînes de la couronne ont une statistique de plus en plus flexible à mesure que la concentration en électrolyte augmente, c'est à dire à mesure que les interactions

électrostatiques sont écrantées.

Dans le même temps, sur la figure 3.22, le rayon R trouvé par les ajustements est comparable au R_H trouvé par DQEL aux mêmes concentrations en électrolyte.

Nous retrouvons par ces expériences de DNPA, la faible dépendance du rayon des micelles en fonction de la concentration en électrolyte ajouté observée par DQEL.

Toutefois nous pouvons noter que ces expériences de DNPA ne montrent pas de seuil S_2 . En effet, les profils de diffusion obtenus pour $S = 1$ M et $S = 3$ M (figure 3.21e et figure 3.21f) sont visiblement différents. Entre ces deux salinités, la taille et le coefficient de Flory varient continûment. La différence ne peut pas être expliquée par le profil de fluctuation dont nous n'avons pas tenu compte ici.

De plus, la détermination du profil de diffusion moyen ne permet pas de déterminer si les chaînes restent ou non localement rigides (longueur de persistance). Seul le profil de fluctuation local peut permettre une telle étude. Malheureusement, il n'a pas été possible, sur la ligne PACE du LLB pour une telle concentration en polymère, d'étendre la gamme des vecteurs de diffusion afin d'obtenir la diffusion due au profil de fluctuations et donc la variation de la statistique locale en fonction de l'ajout de sel dans ce régime dilué.

3.4.9 Conclusion

Nos résultats montrent que la taille des couronnes micellaires varie linéairement avec le degré de polymérisation de la partie chargée. Les brosses sphériques polyélectrolytes formées par des chaînes PSSNa admettent une statistique de chaînes proche de celle d'un bâton. Ce résultat collectif est confirmé par le profil de diffusion d'une seule couronne.

Lorsque nous regardons le signal diffusé par les couronnes micellaires d'une solution sans sel ajouté en régime dilué (concentration en polymère inférieure à la concentration de recouvrement des micelles), une partie de l'intensité diffusée est indépendante de la concentration (figure 3.13). Cette partie peut être reliée à la statistique des chaînes formant la couronne. Aux grands vecteurs de diffusion, ce signal est trouvé avec une dépendance en q^{-1} correspondant à la diffusion d'un profil de fluctuations de bâtons. Aux vecteurs de diffusion intermédiaires, ce signal est trouvé avec une dépendance en q^{-2} qui peut être vue comme la combinaison de la diffusion par le profil de fluctuations et de la diffusion par le profil de densité moyen centrosymétrique. Nous avons montré que ces deux dépendances peuvent être modélisées par la diffusion d'une couronne de bâtons (équation 3.36) avec des paramètres en accord avec les valeurs expérimentales sur la taille totale, sur la taille du coeur et sur le nombre d'agrégation d'une micelle du copolymère considéré. Une telle modélisation nous indique aussi que les chaînes formant la couronne micellaire n'ont pas d'interactions notables entre elles.

Les expériences ont indiqué un ordre liquide existant pour des concentrations inférieures à la concentration de recouvrement des micelles. Cet ordre entre micelles est attribué aux fortes interactions électrostatiques existant dans ces solutions de micelles chargées.

Les résultats obtenus lorsque nous ajoutons du sel (monovalent) dans les solutions ont montré que la taille des couronnes micellaires varie non-linéairement avec la salinité de la solution. Il faut atteindre une concentration de sel ajouté équivalente à la concentration interne en sel d'une couronne pour voir un effet sur la taille de cette couronne. L'existence et la valeur

de ce seuil osmotique semblent indiquer que la majorité des contre-ions libres sont localisés dans la couronne. Lorsque ce seuil est dépassé, nous avons montré que la variation de la taille de la couronne en fonction de la concentration en électrolyte ajouté se fait selon une loi de puissance faible. A haute concentration en sel, un deuxième seuil est atteint. La taille des couronnes micellaires n'évolue plus avec la salinité.

Le profil de diffusion des couronnes micellaires a montré que nous avons une diminution de la taille de la couronne lorsque la concentration en électrolyte augmente. Cette évolution des profils de diffusion a montré que la statistique moyenne des chaînes chargées de la couronne passait d'une statistique en bâtons dans le cas sans ajout d'électrolyte vers une statistique gaussienne à haute salinité.

Ces expériences ont aussi montré que l'ordre disparaissait avec l'ajout d'électrolyte. Ce résultat a confirmé que le pic d'ordre liquide provenait des interactions électrostatiques entre micelles, et ce même dans le régime dilué.

Maintenant nous avons tous les éléments pour étudier ces solutions de micelles dans le régime concentré.

3.5 Les couronnes en régime concentré

3.5.1 Introduction

Dans le régime dilué, les interactions électrostatiques entre micelles ordonnent les solutions. Or les interactions entre micelles sont modifiées lorsque la concentration en polymère augmente fortement ($c \gg c^*$). Il est alors intéressant d'examiner celles-ci dans le régime concentré afin de déterminer leurs évolutions et leurs répercussions sur la structure des solutions et des objets.

Cette section est consacrée à l'étude de la couronne micellaire par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) dans un tel régime de concentration ($c > c^*$). La structure des micelles déterminée dans le régime dilué ($c < c^*$) servira de référence.

Ces expériences en régime concentré permettront de déterminer le comportement des brosses sphériques de polyélectrolytes en contact et par extension les propriétés de solutions concentrées de colloïdes stabilisées par des chaînes de polyélectrolytes.

Nous débuterons par donner les caractéristiques des solutions étudiées. Les spectres de diffusion obtenus seront examinés par la suite. Notamment, nous déterminerons que deux ordres, l'un à grande échelle spatiale, l'autre à petite échelle, coexistent dans les solutions. La structure des solutions en fonction de la densité de la couronne sera examinée. Ensuite, nous regarderons l'évolution des deux ordres en fonction de la concentration en électrolyte du solvant. Nous finirons par l'étude du cas particulier des brosses peu denses.

3.5.2 Les solutions

Nous avons présenté dans le chapitre précédent, les solutions utilisées pour examiner la couronne chargée en régime dilué en DNPA. En régime concentré, les solutions utilisées sont établies selon les mêmes critères de solvant ou d'utilisation de copolymères dont la partie

PSSNa est deutérée. L'unique différence est qu'en régime concentré ($c > c^*$), le critère d'avoir un c^* assez élevé, afin de pouvoir extraire le signal diffusé par les couronnes du signal diffusé par le solvant, n'a plus cours.

Nous avons donc utilisé les deux copolymères avec une partie PSSNa entièrement deutérée dont nous disposons : le copolymère 590/43 dont nous rappelons que le c^* a été estimé à environ 0.1 wt% et le nombre d'agrégation p à environ 26 ± 3 (section 3.2), et le copolymère 251/52 dont le c^* a été estimé à environ 2 wt% et le nombre d'agrégation p à environ 54 ± 4 (section 3.2).

Les solvants utilisés sont des mélanges H₂O/D₂O contenant 4% de D₂O pour le copolymère 251/52 et contenant 16% de D₂O pour le copolymère 590/43 (section 3.1).

Dans le cadre d'ajout d'électrolyte, les solutions sont préparées exactement de la même manière que dans la section précédente.

3.5.3 Les spectres de diffusion obtenus

Nous avons représenté sur la figure 3.23, le comportement obtenu sur le spectromètre PACE dans le régime concentré pour les copolymères 251/52 et 590/43.

Pour le copolymère 251/52, les concentrations sont : $c = 5c^*$, $c = 7.5c^*$ et $c = 10c^*$. Pour le copolymère 590/43, les concentrations sont : $c = 20c^*$, $c = 50c^*$, $c = 100c^*$ et $c = 145c^*$.

Pour les deux copolymères, le signal montre un premier pic d'interaction, noté q^* , de manière similaire à celui observé dans le régime dilué (section 3.4). Un second pic d'interaction, noté q^{**} , apparaît aux grands vecteurs de diffusion et coexiste avec le premier pic pour les deux copolymères. Ce pic apparaît à plus grande concentration (relativement à c^*) pour le copolymère 590/43 que pour le copolymère 251/52 (figure 3.23). Ce résultat suggère deux comportements distincts.

Persistance de l'ordre liquide

Nous avons reporté sur la figure 3.24 la position des pics d'interactions q^* en fonction de la concentration, ainsi que la position des pics observés pour la couronne en régime dilué et sur le signal des coeurs (section 3.2 et section 3.4), pour les deux copolymères. Nous voyons que l'évolution du pic q^* est similaire à celui observé précédemment dans le régime dilué et est similaire à un ordre liquide ($q^* \propto c^{1/3}$).

L'un des résultats importants est que l'ordre liquide entre brosses sphériques polyélectrolytes est observé sur une grande gamme de concentrations, allant du régime dilué au régime concentré.

Un autre résultat marquant est que cet ordre liquide est observé pour le copolymère 590/43 pour des concentrations largement au dessus de c^* (visible à $c = 145c^*$).

Les corrélations à petite échelle

Les pics d'interaction q^{**} sont mieux définis pour le copolymère 251/52 que pour le copolymère 590/43. Pour ce dernier, nous avons souligné les pics q^{**} par une représentation

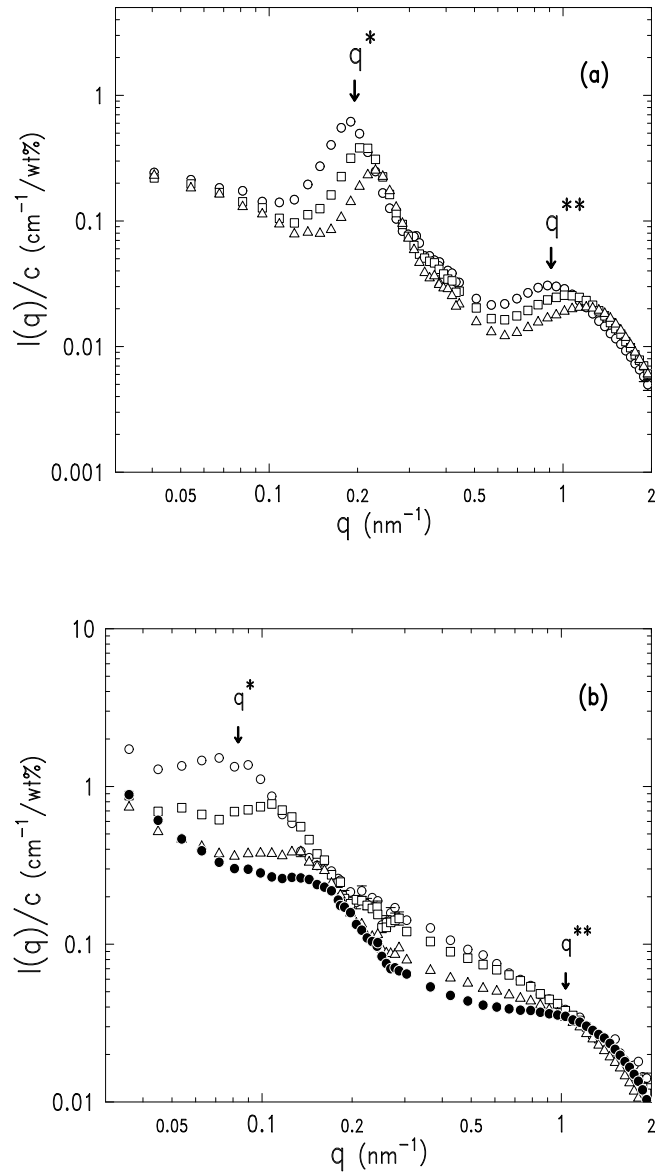


FIG. 3.23 – Profil de l'intensité diffusée en DNPA (représentation log-log) par les chaînes chargées à des concentrations c au dessus de la concentration d'empilement compact, c^* . **(a)** Pour le copolymère 251/52 à : $c = 5c^*$ (\circ), $c = 7.5c^*$ (\square), $c = 10c^*$ (\triangle). **(b)** Pour le copolymère 590/43 à : $c = 20c^*$ (\circ), $c = 50c^*$ (\square), $c = 100c^*$ (\triangle), $c = 145c^*$ (\bullet). La coexistence de deux pics d'interaction, q^* et q^{**} , est visible pour les deux copolymères. Ces pics sont indiqués pour $c = 5c^*$ dans **(a)**, pour $c = 20c^*$ (q^*) et $c = 145c^*$ (q^{**}) dans **(b)**.

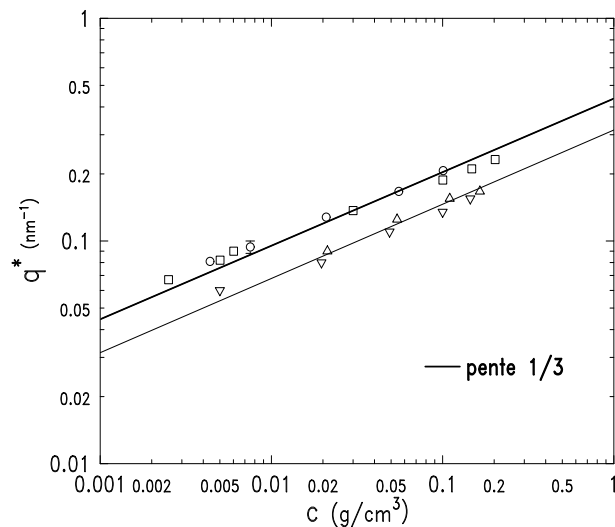


FIG. 3.24 – Position des pics d'interaction, q^* , observés en fonction de la concentration en polymère c (représentation log-log). Pour le copolymère 251/52 : sur le profil de diffusion des chaînes chargées (régime dilué et concentré) (\square) et sur le profil de diffusion des coeurs neutres (\circ). Pour le copolymère 590/43 : sur le profil des chaînes chargées (régime concentré) (∇) et sur le profil de diffusion des coeurs neutres (\triangle). La variation observée est $q^* \propto c^{1/3}$ pour les deux copolymères.

(linéaire) $qI(q)/c$ en fonction de q (figure 3.25). Notons qu'aucun pic d'interaction q^{**} n'est définissable pour $c = 20c^*$.

Nous avons reporté sur la figure 3.26, la position des pics d'interaction q^{**} observés pour les deux copolymères en fonction de la concentration.

L'évolution des pics q^{**} est identique pour les deux copolymères. Il est raisonnable de penser que ce second pic d'interaction a la même origine pour les deux copolymères. Bien que l'intervalle de vecteurs de diffusion soit trop étroit pour déterminer des lois de puissance de manière non ambiguë, essayons de déterminer l'origine de ces pics d'interactions q^{**} .

Une première origine de ces pics peut provenir de la nature hydrophobe du squelette des chaînes chargées PSSNa comme suggéré dans le cas des polyélectrolytes faiblement chargés[42]. Toutefois, la position de ces pics n'est pas en accord avec ceux observés à des concentrations comparables[43].

La position des pics q^{**} est à trop grands vecteurs de diffusion par rapport à la position des pics q^* , pour qu'ils puissent être considérés comme harmoniques de l'ordre liquide. De plus, les coeurs restent sphériques dans ce régime de concentration $c > c^*$ (section 3.2), ce qui exclue une modification de structure donnant naissance à un autre ordre liquide relié à l'empilement d'objets.

L'origine la plus plausible de ces pics d'interaction q^{**} vient de corrélations entre chaînes chargées. Ces corrélations sont similaires à celles rencontrées dans les solutions de polyélectrolytes linéaires[44, 45, 46]. Dans ce dernier cas, autant les expériences que les modèles théoriques[47, 48] montrent que ces pics d'interaction évoluent, pour des polyélectrolytes entièrement chargés,

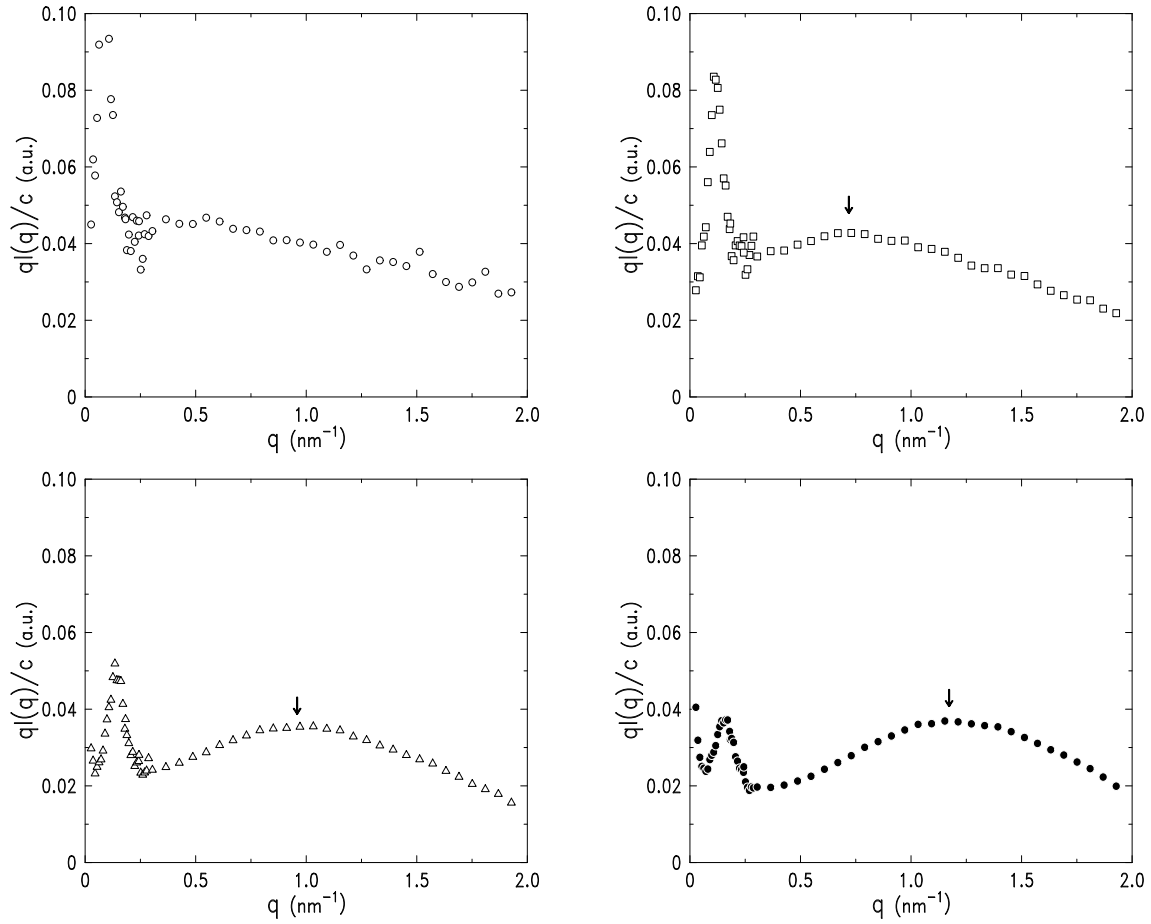


FIG. 3.25 – Représentation (linéaire) $qI(q)/c$ en fonction de q , des intensités diffusées par les chaînes chargées pour le copolymère 590/43 en régime concentré (mêmes concentrations et symboles que la figure 3.23b). Les pics d'interaction q^{**} sont indiqués par des flèches. Aucun pic q^{**} ne peut être défini pour $c = 20c^*$.

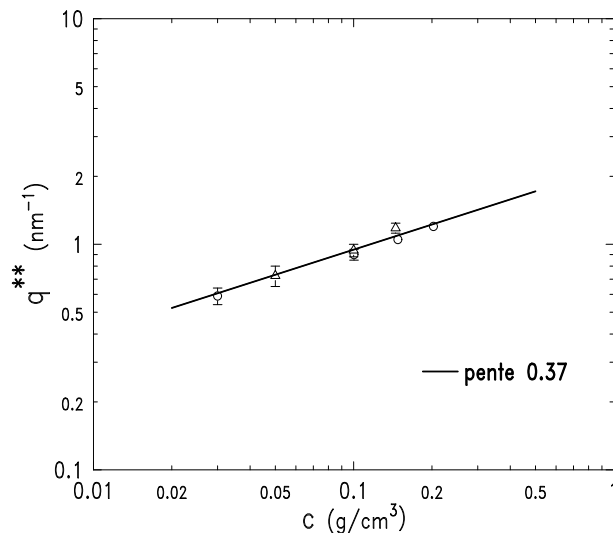


FIG. 3.26 – Position des pics d'interaction, q^{**} , observés sur le profil des chaînes chargées en régime concentré pour le copolymère 251/52 (○) et pour le copolymère 590/43 (△) en fonction de la concentration en polymère c (représentation log-log).

comme $c^{1/2}$ à suffisamment hautes concentrations (solutions semi-diluées).

Le meilleur ajustement trouvé, est une loi de puissance en 0.37 ± 0.04 de la concentration en polymère. Une telle loi de puissance, $q^{**} \propto c^{0.4}$, a été observé à des concentrations équivalentes dans les solutions de polyélectrolytes linéaires[45], mais pour des taux de charges inférieurs à ceux de nos copolymères. L'écart par rapport à une loi de puissance en $c^{1/2}$ peut avoir une origine autre qu'un taux de charge plus faible que celui mesuré pour nos copolymères[49]. Nous avons fait l'hypothèse que la concentration globale en polymère c était la même que la concentration locale à la périphérie des micelles, c_{locale} , pour toutes les concentrations. Or à cause de l'extension radiale des chaînes, la concentration locale à la périphérie des micelles est plus faible que la concentration globale en polymère dans le régime dilué et ce jusqu'à $c = c^*$.

Pour $c > c^*$, la concentration locale croît avec la concentration en polymère, jusqu'à ce que l'approximation d'égalité entre la concentration locale et globale soit valable ($c_{locale} \sim c \gg c^*$). On passe d'un régime de chaînes non corrélées localement à un régime de chaînes corrélées localement. La signature de ces corrélations sera d'abord une loi de puissance en $c^{1/3}$, signature de chaînes polyélectrolytes corrélées en solution diluée[46], puis une loi de puissance en $c^{1/2}$ signature d'un semi-dilué de polyélectrolytes[44, 45].

La loi de puissance observée est une combinaison de ces deux régimes. L'intervalle de concentration en polymère dans lequel les pics q^{**} apparaissent, est trop étroit pour valider de manière non ambiguë un tel comportement.

Toutefois, la position absolue des pics q^{**} observés pour $c > 0.1 \text{ g/cm}^3$ est en accord avec la position absolue observée dans le cas des polyélectrolytes linéaires totalement chargés aux mêmes concentrations[45]. Des pics similaires ont été observés dans les solutions d'étoiles polyélectrolytes[50, 51] et dans le cas de brosses polyélectrolytes planes[52].

Dans la suite de cette section, l'ajout d'électrolyte dans les solutions concentrées confirme

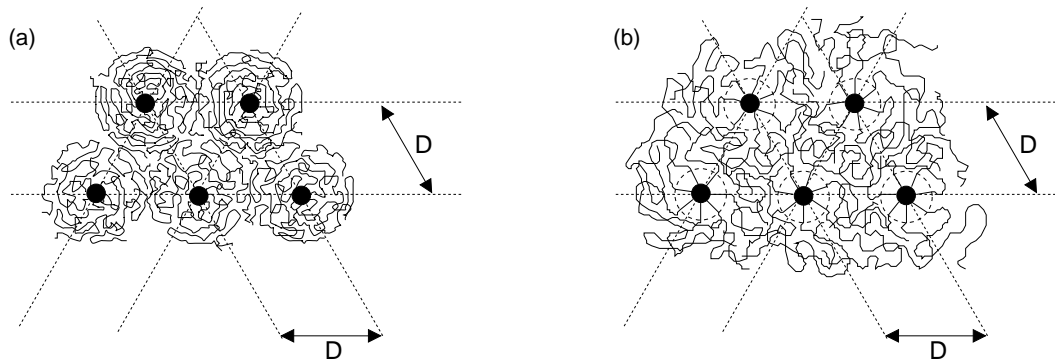


FIG. 3.27 – Cas limites de la contraction des chaînes d'une couronne et de l'interpénétration des couronnes pour une brosse dense, au dessus de c^* : **(a)** Contraction des chaînes d'une couronne et formation d'une solution semi-diluée de polyélectrolytes à l'intérieur de chaque couronne. La structure est ordonnée avec une distance de centre à centre D et la concentration en polymère est la nouvelle concentration d'empilement compact de la solution. **(b)** Interpénétration des couronnes et formation à leur périphérie d'une solution semi-diluée de polyélectrolytes. La structure est ordonnées avec une distance de centre à centre D et la forte extension des chaînes est conservée à l'intérieur du volume non-interpénétré (cercles discontinues).

que les pics d'interaction q^{**} proviennent des corrélations polyélectrolytes entre chaînes chargées.

La présence des pics q^* et q^{**} masque tout signal provenant du profil des monomères pour des vecteurs de diffusion $q < q^{**}$. Toutefois la position des pics q^{**} est reliée à l'inverse de la longueur de Debye κ^{-1} [53], donc à la longueur de corrélation entre chaînes. Pour des vecteurs de diffusion $q > q^{**}$, on s'attend à observer le profil des chaînes aux échelles inférieures à la longueur de corrélation.

Sur la figure 3.23, aux plus grands vecteurs de diffusion que le pic q^{**} , le signal diffusé est indépendant de la concentration pour les deux copolymères. Toutefois la pente observée semble essentiellement due à la décroissance des corrélations ce qui masque la statistique locale. Il faudrait faire l'expérience à plus grands angles pour observer la statistique locale.

3.5.4 Contraction ou interpénétration ?

La position des pics d'interaction q^{**} est identique pour les deux copolymères (figure 3.26). Toutefois la figure 3.23 montre que ces pics apparaissent à plus hautes concentrations (relativement à c^*) pour le copolymère 590/43 que pour le copolymère 251/52 dont les pics q^{**} apparaissent juste après c^* . Il convient de différencier l'analyse de la statistique des chaînes de la couronne en fonction de la densité de la couronne, c'est à dire en fonction de la longueur des chaînes chargées et de la fonctionnalité des micelles.

Les couronnes denses : cas du copolymère 251/52

Pour ce copolymère, les pics d'interaction q^{**} semblent apparaître à partir de $c = c^*$. L'apparition de corrélations polyélectrolytes aux petites échelles dans le régime concentré peut être expliqué par deux origines distinctes : une origine intra-couronne ou une origine inter-couronnes. Dans le premier scénario, il s'agit de la contraction des chaînes de la couronne à cause des répulsions électrostatiques et osmotiques entre couronnes (figure 3.24) lorsque le c^* est atteint. Nous avons représenté le cas limite d'une entière contraction des chaînes sur la figure 3.27a.

Cette contraction donne lieu à l'apparition de corrélations polyélectrolytes entre chaînes d'une couronne, à cause de l'apparition progressive d'une solution semi-diluée de chaînes polyélectrolytes (chaînes progressivement moins étendues) dans chaque couronne lorsque la concentration en polymère augmente.

Notons que cette contraction est possible à cause de la géométrie sphérique et de l'extension radiale de chaînes polyélectrolytes non corrélées à l'intérieur d'une couronne pour $c < c^*$ (section 3.4).

Suivant ce scénario, il est compréhensible que les solutions restent fortement ordonnées lorsque $c > c^*$, comme observé pour le copolymère 251/52 (figure 3.23). De récents modèles prédisent une telle contraction à l'intérieur de solutions d'étoiles de polyélectrolytes[54].

Le second scénario indique l'interpénétration des couronnes. Nous avons représenté le cas limite d'une grande interpénétration des couronnes sur la figure 3.27b.

Cette interpénétration donne lieu à l'apparition de corrélations polyélectrolytes entre chaînes de différentes couronnes, conduisant à l'apparition progressive d'un semi-dilué de polyélectrolytes à la périphérie des micelles. Les portions de chaînes, situées dans la partie non interpénétrée des couronnes, gardent éventuellement une structure de bâton (figure 3.27b).

Dans la section 3.2, on a déduit le facteur de structure, $S(q)$, total d'une solution à l'aide du signal de diffusion des coeurs. L'analyse de l'évolution du facteur de structure $S(q)$ observé pour le copolymère 251/52, nous a montré que celui présentait un maximum d'intensité à $c = c^*$ (section 3.2). Ce maximum est compatible avec une interpénétration des micelles si nous ne tenons en compte que la pression osmotique. Toutefois dans le cas chargé, les interactions entre micelles présentent aussi une contribution électrostatique en plus de la contribution osmotique. La présence des charges conduit à une situation plus complexe pouvant admettre aussi un maximum d'intensité du facteur de structure pour $c = c^*$.

Nos résultats ne permettent pas de distinguer si les corrélations polyélectrolytes observées pour les brosses sphériques denses dans le régime concentré sans sel ajouté proviennent d'une interpénétration des couronnes ou d'une contraction des chaînes à l'intérieur de ces couronnes.

Les brosses peu denses : cas du copolymère 590/43

La figure 3.23 suggère que la conformation de la couronne du copolymère 590/43 n'est pas la même que celle du copolymère 251/52 lorsque $c > c^*$. En effet, cette figure montre que les corrélations polyélectrolytes apparaissent à plus haute concentration (relativement au c^*) pour le copolymère 590/43 que pour le copolymère 251/52.

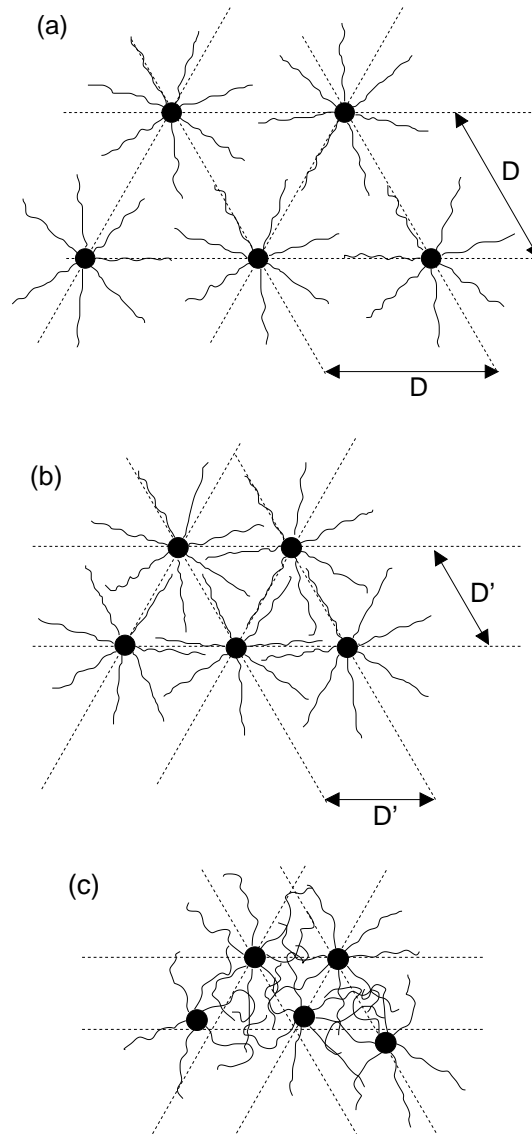


FIG. 3.28 – Modèle schématique du comportement possible pour des brosses sphériques peu denses, au dessus de $c = c^*$: **(a)** $c = c^*$, la conformation des chaînes est en bâton et la structure est ordonnée avec une distance de centre à centre $D = 2R$ où R est le rayon d'une micelle en régime dilué. **(b)** $c^* < c < c^{**}$, les couronnes s'interpénètrent mais les chaînes chargées ne sont pas corrélées, leur conformation reste en bâton. La structure est ordonnée avec une distance de centre à centre $D' < D$. **(c)** $c > c^*$, le volume interpénétré devient trop dense. Les chaînes sont corrélées et s'interpénètrent pour former un semi-dilué de polyélectrolyte. L'ordre liquide peut disparaître progressivement.

Nous savons aussi que la conformation locale des chaînes de la couronne est encore très étendue pour le copolymère 590/43 à des concentrations aussi hautes que $c = 10c^*$ (figure 3.31 plus en avant dans ce chapitre) et cette structure étendue semble persister à $c = 20c^*$ (figure 3.23).

De plus, les pics d'ordre q^* du copolymère 590/43 deviennent de plus en plus larges à mesure que les pics de corrélation q^{**} apparaissent, tandis que pour le copolymère 251/52, les pics d'ordre q^* restent identiques. L'ordre d'empilement du copolymère 590/43 semble disparaître progressivement à mesure que les corrélations polyélectrolytes apparaissent.

Ces différences entre les deux copolymères peuvent être expliquées comme une conséquence de la différence de densité des deux brosses : différences en nombre d'agrégation et en degré de polymérisation de la partie chargée entre les deux copolymères.

Le copolymère 251/52 à une couronne dense avec un nombre d'agrégation de 54 ± 4 . Cela suggère que lorsque la concentration passe au dessus de c^* , la statistique en bâton des chaînes commence à disparaître par interpénétration ou par contraction comme nous venons de voir. Le copolymère 590/43 a un nombre d'agrégation relativement bas (26 ± 3), plus de deux fois plus petit que celui du copolymère 251/52, avec un degré de polymérisation de la partie chargée deux fois et demi plus grand.

Pour le régime dilué, par le modèle de Daoud-Cotton[55] appliqué à une couronne de bâton et en prenant les rayons hydrodynamiques mesurés par DQEL comme rayons des micelles, on estime que la concentration à la périphérie d'une couronne de copolymère 590/43 est environ 20 fois moins grande que la concentration à la périphérie d'une couronne de copolymère 251/52.

Un modèle possible est que les brosses de faible densité s'interpénètrent sans changer la statistique de leur chaînes (statistique en bâton), comme si une brosse plus dense pouvait être créée à leur périphérie sur un intervalle de concentration allant de c^* à c^{**} (figure 3.28b). On peut estimer la concentration c^{**} entre $c = 20c^*$ et $c = 50c^*$ (figure 3.23). Au dessus de c^{**} , le volume interpénétré devient trop dense pour qu'il n'y ait pas de corrélations entre les chaînes. Une solution semi-diluée de polyélectrolytes apparaît (figure 3.28c) lorsque la concentration en polymère augmente. L'ordre liquide peut disparaître dans le même temps car contrairement au cas des brosses denses, le semi-dilué de polyélectrolytes n'apparaît pas à partir de la périphérie de la couronne pour se propager progressivement vers le coeur mais apparaît plus profondément sur un grand volume à l'intérieur des micelles : ceci tend à faire perdre l'ordre de la solution plus rapidement. Toutefois, l'analyse de l'évolution du facteur de structure $S(q)$ au dessus de c^* (section 3.2) ne montre pas ce changement de corrélations (perte de l'ordre).

3.5.5 Influence de la concentration en électrolyte

De manière analogue au cas dilué, l'étude des solutions en fonction de la concentration en électrolyte permet de mieux caractériser les pics d'interaction observés ainsi que la structure des solutions.

Nous avons représenté sur la figure 3.29 (représentation log-log), le signal diffusé par les couronnes pour le copolymère 251/52 à une concentration en polymère de $c = 5c^*$ pour

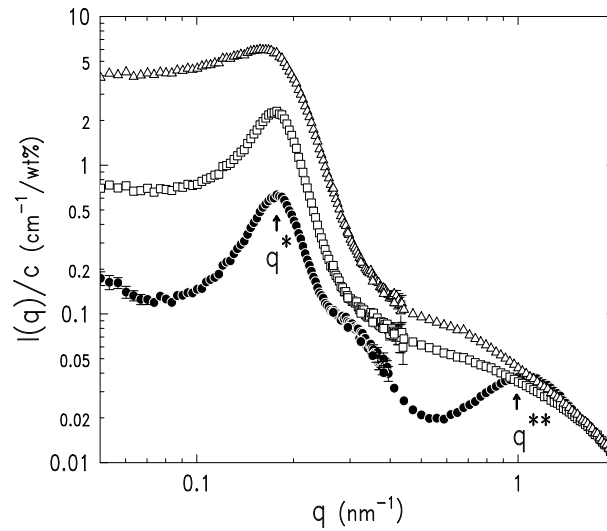


FIG. 3.29 – Profil de l'intensité diffusée en DNPA (représentation log-log) par les chaînes chargées du copolymère 251/52 à une concentration en polymère de $c = 5c^*$ avec du sel ajouté : (a) $S = 0 \text{ M}$ (\bullet), (b) $S = 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (\square), (c) $S = 2 \text{ M}$ (\triangle)

différentes concentrations en sel ajouté : $S = 0 \text{ M}$, $S = 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $S = 2 \text{ M}$.

Pour la solution à concentration en électrolyte ajouté nulle, les deux pics d'interaction, q^* et q^{**} , sont visibles.

Normalisation de la concentration en électrolyte

Comme pour le régime dilué, il faut normaliser les concentrations en électrolyte par rapport à la barrière osmotique présentée par les micelles. Toutefois dans le régime concentré, le seuil à dépasser n'est plus la salinité interne d'une micelle, mais la salinité interne de la solution. Nous appelons cette dernière, $S_{int}(c)$. Elle est par définition dépendante de la concentration en polymère de la solution et s'exprime par :

$$S_{int}(c) = \frac{c}{M_w} f N_A \quad (3.40)$$

c est la concentration en polymère en g/l. $S_{int}(c)$ est donnée en M.

Pour le copolymère 251/52 à une concentration en polymère de $c = 5c^*$, nous pouvons estimer, en tenant compte de la renormalisation des charges d'après l'approche de Manning[16], la concentration en sel interne de la solution à $S_{int}(c) = 0.14 \text{ M}$.

Ainsi, des concentrations en électrolyte de $S = 0.5 \text{ M}$ et de $S = 2 \text{ M}$ correspondent à $S = 3.6S_{int}(c)$ et $S = 14.3S_{int}(c)$, respectivement.

Conservation de l'ordre liquide

La figure 3.29 montre que le pic d'ordre q^* tend à être conservé lorsque la concentration en électrolyte ajouté augmente. En effet, l'intensité diffusée à $q \rightarrow 0$ augmente, indiquant que

le système devient plus compressible, donc que les interactions sont écrantées. Au dessus de q^* , le signal diffusé évolue de manière analogue avec la concentration en électrolyte ajouté à ce qui a été vu pour les solutions diluées (section 3.4). Toutefois, le pic q^* est conservé.

Afin de souligner cette conservation du pic q^* , nous avons représenté les signaux de diffusion de la figure 3.29 en représentation linéaire entre $q = 0.05 \text{ nm}^{-1}$ et 0.6 nm^{-1} sur la figure 3.30 (à gauche de haut en bas). Sur cette figure, nous voyons clairement que la distance de centre à centre des couronnes n'évolue pas avec l'ajout d'électrolyte. Nous pouvons évaluer cette distance de centre à centre par $D = 2\pi/q^*$, ce qui conduit ici à $D \sim 32 \text{ nm}$.

La conservation des corrélations à q^* avec du sel ajouté est difficile à comprendre. La grande difficulté provient du fait qu'à la fois le facteur de structure et le facteur de forme des couronnes évolue avec l'ajout de sel.

Faisons l'hypothèse ici, que les micelles sont entièrement contractées : cela implique qu'à $c = 5c^*$, elles sont à une concentration d'empilement compact effective. La taille d'une micelle peut être évaluée par $R \sim D/2$, soit 16 nm . La taille d'une couronne est alors estimée à $R_s \sim 11.5 \text{ nm}$ (le rayon du coeur du copolymère $251/52$ vaut $R_c \sim 4.5 \text{ nm}$). L'ajout d'électrolyte en quantité suffisante écranter les charges à l'intérieur de chaque couronne. Ainsi le facteur de forme de celles-ci est modifié (ce qu'indique la figure 3.30) car la conformation des chaînes est plus flexible. Avec une taille de départ de 11.5 nm , la contraction provoquée par l'ajout de sel ne sera pas grande (la taille du coeur reste constante, seule la taille de la couronne évolue). En effet, nous pouvons considérer que la taille des couronnes va évoluer selon la même loi de puissance avec S que dans le régime dilué, soit $R_s \sim S^{-0.15}$. Ainsi en moyenne, leur distance de centre à centre ne changera pas : l'ordre se conserve, et c'est ici un ordre purement induit par l'encombrement spatial.

Si nous considérons uniquement une interpénétration des micelles (cas de la figure 3.27b), il est difficile de comprendre pourquoi la distance entre objets reste constante lorsque les charges sont écrantées. La conformation de plus en plus flexible des chaînes de la couronne lorsque la salinité augmente, devrait amener les micelles à se rapprocher les unes des autres par effet coopératif.

Nous ne comprenons pas encore très bien pourquoi les corrélations sont conservées au même vecteur de diffusion q^* lorsque la concentration en électrolyte augmente et est suffisante pour écranter les charges. Il est difficile de distinguer vraiment entre une interpénétration ou une contraction des micelles. Toutefois, la conservation de cet ordre est plus en faveur d'une contraction des micelles. La situation réelle semble être entre les deux cas limites.

Disparition du pic polyélectrolyte

Nous remarquons que le pic d'interaction q^{**} disparaît (figure 3.29). Nous avons souligné cet écrantage sur la figure 3.30 (à droite de bas en haut), où nous avons représenté le signal diffusé en représentation linéaire pour des vecteurs de diffusion de 0.4 nm^{-1} à 2 nm^{-1} .

Sur cette figure, nous voyons nettement que le pic de corrélations q^{**} disparaît pour les concentrations en électrolyte au dessus de $S_{int}(c)$.

L'ajout d'électrolyte en quantité suffisante dans la solution a pour effet d'écranter les interactions entre charges. Les corrélations entre chaînes chargées voisines tendent à disparaître.

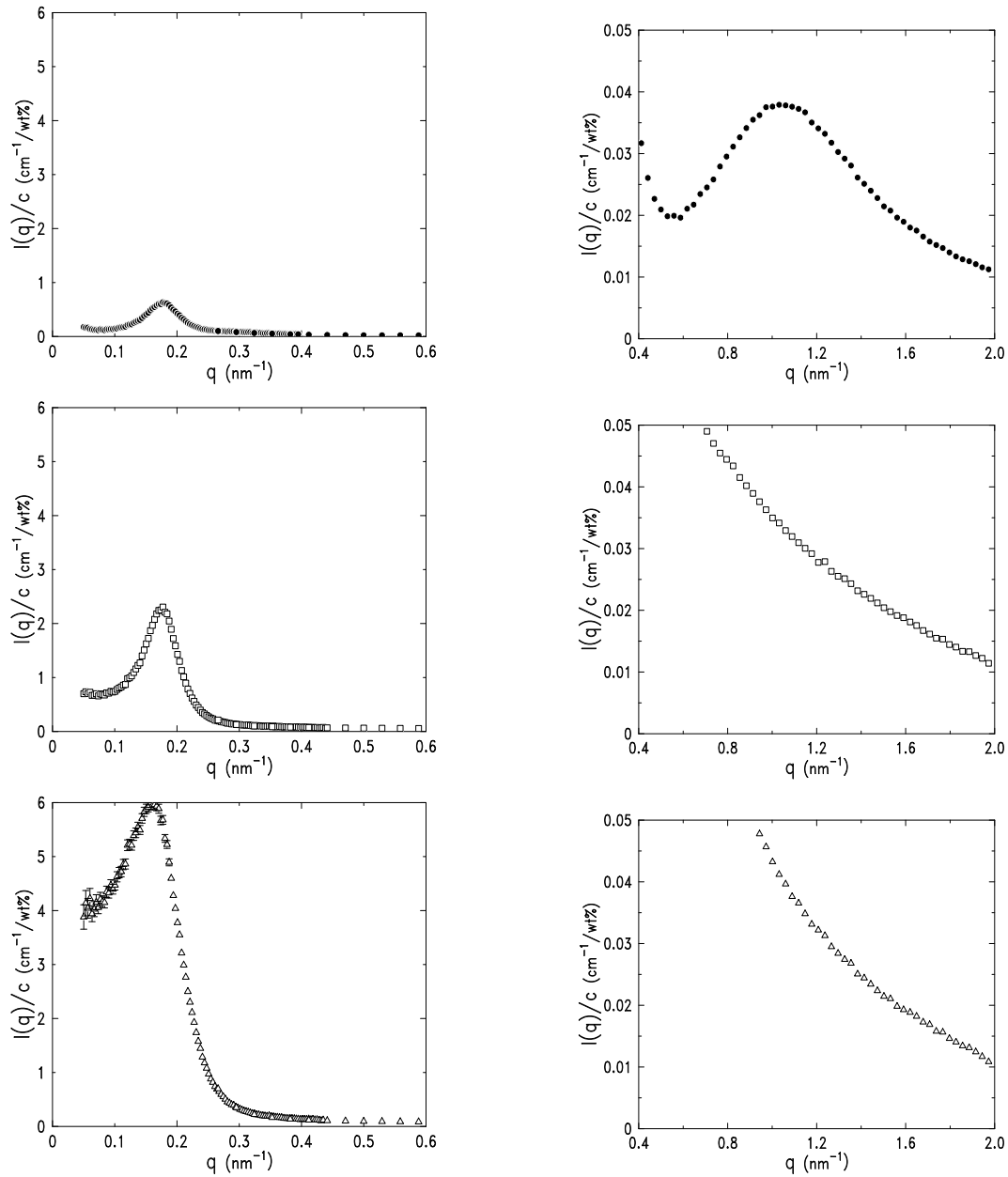


FIG. 3.30 – Représentation (linéaire,) $I(q)/c$ en fonction de q , des intensités diffusées par les couronnes chargées pour le copolymère 251/52 de la figure 3.29 (même concentration en polymère, mêmes salinités et symboles). **A gauche de haut en bas :** pour la gamme de vecteurs de diffusion q de 0.05 nm⁻¹ à 0.6 nm⁻¹. **A droite de haut en bas :** pour la gamme de vecteurs de diffusion q de 0.4 nm⁻¹ à 2 nm⁻¹.

L'écrantage du pic q^{**} lorsque la concentration en électrolyte augmente, montre et confirme que ce pic est relié aux corrélations polyélectrolytes entre chaînes comme nous l'avons supposé. Un tel écrantage a été montré sur le pic de corrélations de solutions de semi-dilués de PSSNa linéaire[45].

Ces profils de diffusion ne permettent pas de distinguer si les chaînes étaient interpénétrées ou contractées pour la solution sans électrolyte ajouté. L'un des éléments de réponse peut venir de l'aspect visuel des solutions.

La solution sans sel ajouté de copolymère 251/52 à $c = 5c^*$ a une texture et une viscosité apparente de type "miel" (haute viscosité). Lorsque du NaCl (à 0.5 M et 2 M) est ajouté, il se produit immédiatement une brutale chute de la viscosité apparente. Cette chute de viscosité apparente est d'autant plus forte que la concentration est faible (mais au dessus de c^*). Pour une concentration en polymère de $c = 5c^*$, les corrélations entre chaînes sont fortes.

Dans l'hypothèse d'une contraction des chaînes, les couronnes sont en contact dans la solution sans sel ajouté qui peut être vue comme une solution de sphères au contact (figure 3.27). La viscosité de solutions de sphères diverge lorsque la concentration d'empilement compact est atteinte. L'ajout de sel écrante les corrélations polyélectrolytes, conduisant les chaînes à adopter une statistique plus flexible autour des coeurs. Les couronnes ne sont plus au contact si l'ajout de sel correspond à une contraction suffisante. La solution peut être vue comme une solution de sphères compactes en régime dilué. La viscosité baisse alors fortement comme c'est le cas pour une solution de sphères compactes, où la viscosité varie fortement avec c .

Dans l'hypothèse d'une interpénétration des couronnes, celles-ci seront fortement interpénétrées. L'ajout de sel donne une statistique plus flexible aux chaînes. Ce faible changement de statistique ne permet pas aux couronnes de se désinterpénétrer, compte tenu de la forte interpénétration des couronnes à cette concentration. La viscosité apparente ne chutera pas.

L'écrantage du pic q^{**} par ajout de sel ne permet pas de distinguer clairement, pour le copolymère 251/52, entre une interpénétration et une contraction des chaînes dans les solutions de brosses denses sans sel ajouté. Toutefois la chute de viscosité apparente observée sur ces solutions est en faveur d'une forte contraction des brosses.

La statistique locale

Sur la figure 3.29, aux plus grands vecteurs de diffusion que q^{**} , nous observons que le profil évolue avec le sel ajouté. Ce profil est relié à la longueur de corrélation[53] lorsque la décroissance du pic de corrélations q^{**} ne masque pas le profil local. Toutefois l'intervalle de vecteurs de diffusion est trop étroit pour déterminer une dépendance du signal donnant la statistique locale des chaînes. Il faudrait faire l'expérience aux plus grands angles pour déterminer cette statistique. Tout ce que nous pouvons dire, c'est que l'évolution du profil pour $q > q^{**}$, lorsque la concentration en électrolyte augmente, semble indiquer une transition d'une statistique locale rigide ou semi-rigide (solution sans sel ajouté) vers une statistique locale plus flexible (augmentation de la pente).

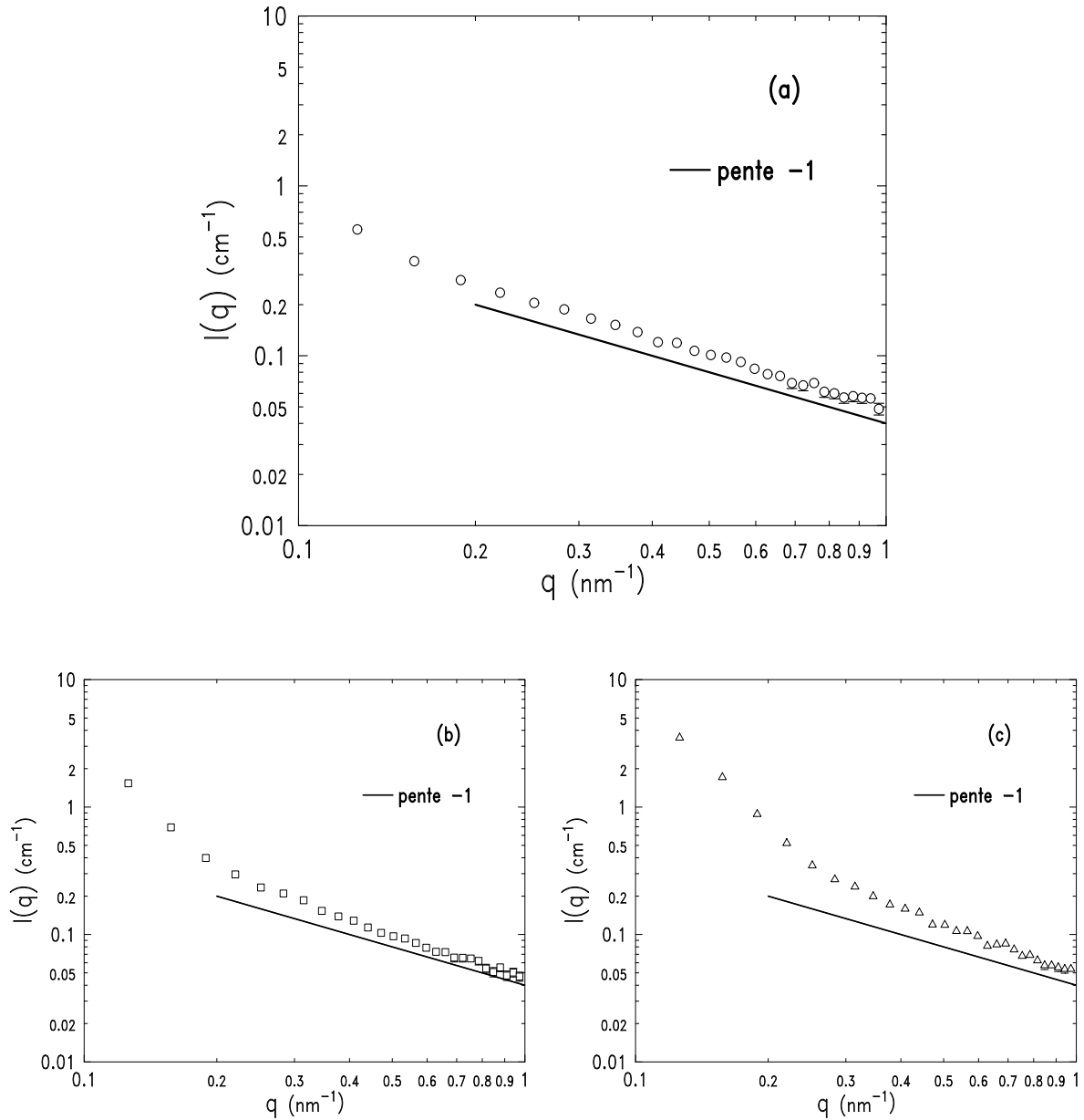


FIG. 3.31 – Profil de l'intensité diffusée en DNPA (représentation log-log) par les chaînes chargées du copolymère 590/43 à une concentration en polymère de $c = 10c^*$ pour des salinités de : (a) $S = 0 \text{ M}$ (\circ), (b) $S = 1.6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (\square), (c) $S = 1 \text{ M}$ (\triangle). Une dépendance en q^{-1} est observée pour toutes les salinités mais le seuil de cette dépendance se décale vers les grands vecteurs de diffusion q lorsque la salinité augmente.

Le cas particulier du copolymère 590/43 pour $c^* < c < c^{}$**

Nous avons vu dans la première partie de cette section, que les couronnes du copolymère 590/43 semblaient pouvoir s'interpénétrer sans que les chaînes chargées ne soient corrélées pour des concentrations fortement au dessus de c^* . Nous avons estimé cette intervalle de concentration en polymère compris entre c^* et $30c^*$ à $40c^*$.

Nous avons représenté sur la figure 3.31 (représentation log-log), le signal diffusé entre 0.1 nm^{-1} et 1 nm^{-1} pour le copolymère 590/43 à une concentration en polymère de $c = 10c^*$ pour différentes salinités : sans sel ajouté $S = 0 \text{ M}$, à une salinité intermédiaire $S = 0.16 \text{ M}$ et à haute salinité $S = 1 \text{ M}$.

Tout d'abord, examinons la solution sans ajout d'électrolyte. La figure 3.31 montre que le signal diffusé par une telle solution admet une dépendance en q^{-1} . Cette dépendance correspond au signal de diffusion du profil local des chaînes tel que nous l'avons vu dans la section 3.4.

Le seuil q_0 de cette dépendance en q^{-1} est estimé à $q_0 \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$. Un tel seuil est compatible avec le modèle schématique que nous avons décrit précédemment pour les brosses peu denses en régime concentré (figure 3.28), et peut être vu comme la distance minimale entre deux chaînes de deux couronnes différentes (figure 3.28).

Notons que la dépendance en q^{-1} est aussi observée pour $c = 20c^*$ (figure 3.23), indiquant que cette dépendance provient de la conformation des chaînes et non pas des interactions entre chaînes de deux couronnes différentes.

Lorsque la concentration en sel ajouté augmente, le signal admet toujours une dépendance en q^{-1} (figure 3.31) mais le seuil q_0 se décale vers les petites distances. De plus aux plus petits vecteurs de diffusion, le profil évolue vers un signal de plus grande pente, indiquant un écrantage des charges sur les chaînes, ce qui modifie leur conformation vers une statistique moins étendue. Toutefois l'existence de la dépendance en q^{-1} indique que les chaînes restent étendues sur une certaine échelle.

Le seuil q_0 ne correspond pas strictement à la longueur de persistance l_p . Toutefois, il est proportionnel à cette longueur de persistance et sa variation en fonction de la concentration en électrolyte donne une indication de la variation de la longueur de persistance.

Nous avons représenté sur la figure 3.32 (représentation log-log), cette évolution en fonction de la concentration en électrolyte.

Nous observons un seuil en dessous duquel le sel n'a pas d'influence sur la position de q_0 . Si l'on calcule la concentration interne en sel d'une solution de copolymère 590/43 à une concentration en polymère de $c = 10c^*$, nous trouvons $S_{int}(c) = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, avec une proportion $(l_b/a)^{-1}$ de contre-ions libres, ce qui est en accord avec le seuil mesuré (figure 3.32). Au dessus de ce seuil, la variation de q_0 avec S se fait avec une loi de puissance dont le meilleur ajustement est trouvé pour un exposant de 0.13.

Ce résultat, $q_0 \propto S^{0.13}$, est en complet accord avec la variation de la taille de la couronne en fonction de la concentration en sel que nous avons observé dans la section 3.4 en régime dilué.

Le fait que cette variation de longueur locale (longueur supérieure à une longueur de persistance l_p) en fonction de la concentration en sel ajouté soit identique à celle observée

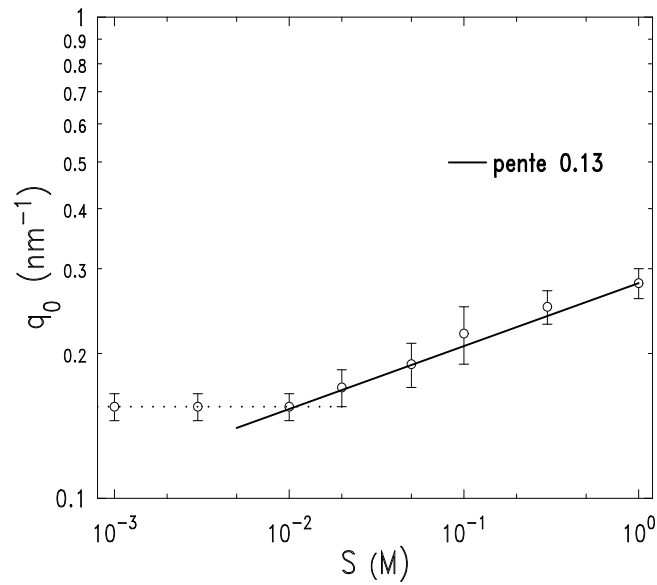


FIG. 3.32 – Position du seuil de dépendance en q^{-1} , q_0 , en fonction de la concentration en sel ajouté S pour le copolymère 590/43 à une concentration en polymère de $c = 10c^*$.

dans le régime dilué sur la taille de la couronne confirme que les chaînes des couronnes du copolymère 590/43 ne sont pas corrélées entre $c^* < c < c^{**}$ et indique la validité d'une interpénétration des couronnes sans modification de la structure étendue des chaînes dans cet intervalle de concentration.

3.5.6 Conclusion

Nous avons montré, que par ajout de sel dans une solution en régime concentré, les pics d'interaction observés sur le signal diffusé disparaissent progressivement lorsque la concentration en sel ajouté augmente.

Le pic d'interaction, q^* , correspondant à l'ordre d'empilement des micelles est conservé lorsque la salinité de la solution augmente. Ce résultat, non encore compris de manière non ambiguë, semble toutefois en faveur d'une forte contraction des chaînes de la couronne du copolymère 251/52.

Le pic d'interactions, q^{**} , correspondant aux corrélations locales est écranté lorsque la salinité de la solution augmente, confirmant que ces pics d'interactions proviennent des corrélations polyélectrolytes entre chaînes.

Dans le cas des brosses peu denses, nous avons montré qu'il existe bien un régime au dessus de la concentration d'empilement compact c^* , où les chaînes des couronnes sont étendues et non corrélées. De plus, les chaînes restent étendues sur une certaine échelle, échelle proportionnelle à la longueur de persistance, lorsque la concentration en sel ajouté augmente. La variation de cette longueur d'extension des chaînes avec la concentration en sel ajouté est en accord avec la variation de la taille de la couronne observée dans le régime dilué.

3.6 Conclusion du Chapitre 3

Nous avons décrit dans ce chapitre, les propriétés structurales des micelles sphériques de copolymères neutres-chargés dissymétriques par DNPA. Cette technique expérimentale possède l'avantage et la particularité d'être insensible à la diffusion des ions alcalins tel que le Na^+ . Ainsi notre système à trois composants (monomère de la partie neutre, monomère de la partie chargée, contre-ions Na^+) devient un système à deux composants dont la diffusion provient des corrélations monomères-monomères. De plus, il est alors possible de n'obtenir que la diffusion d'une seule des parties (monomères neutres ou monomères chargés). Cela a permis de déterminer la structure et la taille des coeurs, le nombre d'agrégation par micelles, la conformation de la couronne chargée dans une gamme de concentration en polymère allant du régime dilué au régime très concentré et pour une large gamme de concentration en sel. Ces expériences ont aussi permis d'étudier les corrélations entre micelles. Le lecteur intéressé retrouvera dans la référence [56] les principaux résultats sur l'étude de la couronne polyélectrolyte en fonction de la concentration en polymère dans le cas des solutions sans sel ajouté.

Nous avons décrit la structure des monomères pour les différents régimes de concentration. Il est alors intéressant de déterminer le profil des contre-ions Na^+ dans les mêmes régimes de concentration.

C'est cette étude qui est décrite dans le prochain chapitre.

Bibliographie

- [1] J.P. Cotton, *DNPA : introduction et variations de contrastes*, J. Phys. IV (France) **9**, PrI-21 (1999).
- [2] J.S. Higgins, H.C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering* (Clarendon Press, Oxford 1994).
- [3] P. Calmettes, *Diffusion de neutrons aux petits angles : choix de l'échantillon et traitement des données*, J. Phys. IV (France) **9**, PrI-83 (1999).
- [4] V.F. Sears, *Neutron scattering lengths and cross sections*, Neutron News **3**, 26 (1992).
- [5] <http://www-llb.cea.fr>
- [6] *The Yellow Book, Guide to neutron research facilities at the ILL*, Editor K. Ibel (ILL 1994).
- [7] <http://www.ill.fr>
- [8] R.E. Ghosh, *A computing guide for small angle scattering experiments*, **89GH02T** (ILL 1989).
- [9] F. Nallet, *De l'intensité à la structure en physico-chimie des milieux dispersés*, J. Phys. IV (France) **9**, PrI-95 (1999).
- [10] D. Lairez, *Résolution d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles*, J. Phys. IV (France) **9**, PrI-67 (1999).
- [11] L. Auvray, P. Auroy, *Scattering by interfaces : variations on Porod's law in Neutrons, X-ray and Light scattering* P. Lindner and T. Zemb (Editors) (Elsevier Science Publishers, 1991).
- [12] P. Guenoun, H.T. Davis, J.W. Mays, M. Tirrell, *Aqueous micellar solutions of hydrophobically modified polyelectrolytes*, *Macromolecules* **29**, 3965 (1996).
- [13] R. Hariharan, C. Biver, J.W. Mays, W.B. Russel, *Ionic strength and curvature effects in flat and highly curved polyelectrolyte brushes*, *Macromolecules* **31**, 7506 (1998).
- [14] J. Wittmer, J.F. Joanny, *Charged diblock copolymers at interfaces*, *Macromolecules* **26**, 2691 (1993).
- [15] J.F. Marko, Y. Rabin, *Microphase separation of charged diblock copolymer melts and solutions*, *Macromolecules* **25**, 1503 (1992).
- [16] G.S. Manning, *Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions*, J. Chem. Phys. **51**, 934 (1969).

- [17] J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, S.H. Koenig, *Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85°K*, Phys. Rev. A. **7**, 2130 (1973).
- [18] G.S. Grest, L.J. Fetters, J.S. Huang, D. Richter, *Star polymers : experiment, theory and simulation*, Adv. Chem. Phys. **XCIV**, 67 (1996).
- [19] T.A. Witten, P. Pincus, M.E. Cates, *Macrocrystal ordering in star polymer solutions*, Europhys. Lett. **2**, 137 (1986).
- [20] P. Guenoun, M. Delsanti, D. Gazeau, J.W. Mays, D.C. Cook, M. Tirrell, L. Auvray, *Structural properties of charged diblock copolymer solutions*, Eur. Phys. J. B. **1**, 77 (1998).
- [21] P. Pincus, *Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes*, Macromolecules **24**, 2912 (1991).
- [22] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry* (Cornell University Press, New York 1971).
- [23] O.V. Borisov, E.B. Zhulina, *Structure of weakly charged polyelectrolyte : Monomer density profiles*, J. Phys. II **7**, 449 (1997).
- [24] Y. Tran, *Interfaces de polyélectrolyte greffé*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6 (1998).
- [25] Y. Tran, P. Auroy, L.T. Lee, *Determination of the structure of polyelectrolyte brushes*, Macromolecules **32**, 8952 (1999).
- [26] L. Auvray, *Sur l'intensité diffusée aux petits angles par une couche de polymères adsorbés sur une paroi*, C.R. Acad Sc. Paris **302 II**, 859 (1986).
- [27] L. Auvray, P.G. de Gennes, *Neutron scattering by adsorbed polymer layers*, Europhys. Lett. **2**, 647 (1986).
- [28] C.M. Marques, D. Izzo, T. Charitat, E. Mendes, *Scattering from solutions of star polymers*, Eur. Phys. J. B. **3**, 353 (1998).
- [29] S. Förster, N. Hermsdorf, W. Leube, H. Schnablegger, M. Regenbrecht, S. Akari, P. Lindner, C. Böttcher, *Fusion of charged block copolymer micelles into toroid networks*, J. Phys. Chem. **103**, 6657 (1999).
- [30] M. Daoud, J.P. Cotton, *Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence*, J. Phys. (Paris) **43**, 531 (1982).
- [31] Y. Mir, P. Auroy, L. Auvray, *Density profile of polyelectrolyte brushes*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2863 (1995).
- [32] J.W. Mays, *Synthesis of model branched polyelectrolyte*, Polym. Commun. **31**, 170 (1990).
- [33] J.L. Barrat, J.F. Joanny, *Theory of polyelectrolyte solutions*, Adv. Chem. Phys. **XCIV**, 1 (1996).
- [34] R.S. Ross, P. Pincus, *The polyelectrolyte brush : Poor solvent*, Macromolecules **25**, 2177 (1992).

- [35] N. Dan, M. Tirrell, *Self-assembly of block copolymers with strongly charged and a hydrophobic block in a selective, polar solvent. Micelles and adsorbed layers*, *Macromolecules* **26**, 4310 (1993).
- [36] T. Odijk, *Polyelectrolytes near the rod limit*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 477 (1977).
- [37] J. Skolnick, M. Fixman, *Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte*, *Macromolecules* **10**, 944 (1977).
- [38] J.L. Barrat, J.F. Joanny, *Persistence length of polyelectrolyte chains*, *Europhys. Lett.* **24**, 333 (1993).
- [39] P.G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, *Remarks on polyelectrolyte conformation*, *J. Phys. (Paris)* **37**, 1461 (1976).
- [40] R.R. Netz, *Micellar morphologies of charged diblock copolymers*, *Europhys. Lett.* **47**, 391 (1999).
- [41] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces* (Academic Press, 1991, 2nd Edition).
- [42] J.F. Joanny, L. Leibler, *Weakly charged polyelectrolytes in poor solvent*, *J. Phys. (Paris)* **51**, 545 (1990).
- [43] A. Moussaïd, F. Schosseler, J.P. Munch and S.J. Candau, *Structure of polyacrylic acid and polymethacrylic acid solutions : a small angle neutron scattering study*, *J. Phys. II France* **3**, 573 (1993).
- [44] M. Nierlich, C.E. Williams, F. Boué, J.P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinaudo, P.G. de Gennes, *Small angle neutron scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte*, *J. Phys. (Paris)* **40**, 701 (1979).
- [45] W. Essafi, F. Lafuma, C.E. Williams, *Structural evidence of charge renormalization in semi-dilute solutions of highly charged polyelectrolytes*, *Eur. Phys. J. B.* **9**, 261 (1999).
- [46] C. Johner, H. Kramer, S. Batzill, C. Graf, M. Hagenbüchle, C. Martin, R. Weber, *Static light scattering and electric birefringence experiments on saltfree solutions of poly(styrenesulfonate)*, *J. Phys II (France)* **4**, 1571 (1994).
- [47] A. Yethiraj, C.Y. Shew, *Structure of polyelectrolyte solutions*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3937 (1996).
- [48] M. Dymitrowska, L. Belloni, *Integral equation theory of flexible polyelectrolytes. I : Debye-Hückel approach*, *J. Chem. Phys.* **109**, 4659 (1998).
- [49] J. Yang, J.W. Mays, *Communication privée*.
- [50] M. Rawiso, *De l'intensité à la structure en physico-chimie des polymères*, *J. Phys. IV (France)* **9**, Pr1-147 (1999).
- [51] M. Heinrich, *Structure de solutions aqueuses de polyélectrolytes en étoile*, Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg (1998).

- [52] Y. Mir, *Couches de polymères greffés : des chaînes neutres aux chaînes chargées*, Thèse de l'Université Denis Diderot Paris 7 (1995).
- [53] P.G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, *Remarks on polyelectrolyte conformation*, J. Phys. (Paris) **37**, 1461 (1976).
- [54] O.V. Borisov, *Conformations of star branched polyelectrolytes*, J. Phys. II France **6**, 1 (1996).
- [55] M. Daoud, J.P. Cotton, *Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence*, J. Phys (Paris) **43**, 531 (1982).
- [56] F. Muller, M. Delsanti, L. Auvray, J. Yang, J.W. Mays, B. Demé, M. Tirrell, P. Guenoun, *Ordering of urchin-like charged copolymer micelles : Electrostatic, packing and polyelectrolyte correlations*, Eur. Phys. J. E **3**, 45 (2000).

Chapitre IV

Chapitre 4

Localisation des contre-ions

Ce chapitre est consacré à la détermination du profil des contre-ions dans les micelles par diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA). Dans la première section, cette technique sera décrite. Nous développerons en particulier le traitement des données nécessaire afin d'obtenir les intensités diffusées par les solutions et les configurations expérimentales utilisées. Afin d'obtenir une variation de contraste, il faut utiliser différents contre-ions. Cet échange des contre-ions s'effectue par une technique de dialyse, dont le principe et la réalisation expérimentale sont décrits dans la deuxième section. Une fois l'échange des ions effectué, il faut caractériser les solutions du point de vue de la concentration en polymère et de la concentration en électrolyte. Les techniques employées pour effectuer ces caractérisations seront décrites et les résultats obtenus seront discutés. Dans la troisième section de ce chapitre, nous donnerons les spectres de diffusion obtenus en DXPA. Nous examinerons les résultats obtenus sur des micelles de faible nombre d'agrégation. Nous décrirons comment, dans ce cas, extraire les différents facteurs de structure partiels des spectres de diffusion. Ces différents facteurs de structure partiels seront discutés. Nous terminerons en examinant les résultats obtenus pour des micelles de grand nombre d'agrégation.

4.1 La diffusion de rayons X aux petits angles

4.1.1 Introduction

La diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA) est une technique permettant d'étudier la forme et l'organisation de systèmes nanométriques dispersés dans un milieu homogène. Dans son principe, la DXPA est similaire à la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).

Les rayons X sont sensibles aux nuages électroniques des diffuseurs et non aux noyaux des atomes étudiés. Ils sont ainsi insensibles à la substitution isotopique. Pour des expériences de rayons X, c'est la densité électronique des diffuseurs qui est importante.

Pour notre système, l'utilisation de cette technique ne donne pas une intensité diffusée aisément interprétable. En effet, on ne peut pas, par modification isotopique des chaînes de polymères ou/et par l'utilisation de divers mélanges H_2O/D_2O , masquer la diffusion d'un des composants. La diffusion obtenue provient de l'ensemble des chaînes de copolymères, y compris

des contre-ions Na^+ car leur diffusion ne peut pas être négligée. Il convient alors en DXPA de décomposer le système en trois diffuseurs élémentaires : les contre-ions, les monomères de la partie chargée et les monomères de la partie neutre.

Toutefois, l'utilisation de la DXPA comme technique d'étude d'un système polyélectrolyte comme le nôtre, est nécessaire si ce n'est indispensable. Seule cette technique permet de déterminer le profil d'ions alcalins, tels les ions Na^+ , ainsi que les corrélations entre ces ions et les chaînes de polymères.

Cette section, consacrée à la description et à l'utilisation de la DXPA pour l'étude de nos solutions micellaires, est divisée en six sous-sections. Nous commencerons par décrire les principes et l'utilisation des sources synchrotrons. Puis les principales différences entre la DXPA et la DNPA seront examinées : nous discuterons notamment des avantages et des inconvénients de la DXPA pour l'étude de notre système. Nous décrirons et discuterons ensuite des méthodes permettant d'obtenir une variation de contraste en DXPA. Puis, les caractéristiques essentielles des spectromètres utilisés et la méthode de traitement des données seront données. Nous terminerons en donnant les configurations et les choix expérimentaux effectués.

4.1.2 Principe et utilisation du rayonnement synchrotron

Pourquoi utiliser un synchrotron ?

Une expérience de DXPA est semblable aux expériences de DNPA décrites précédemment. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X, collimaté, de longueur d'onde λ , sur un échantillon puis à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion θ . L'intensité diffusée dans une direction donnée est définie par le vecteur de diffusion \vec{q} tel qu'il a été défini dans les chapitres 2 et 3. Les longueurs d'onde λ accessibles dépendent de l'énergie des rayons X incidents :

$$\lambda = hc/E \quad (4.1)$$

E l'énergie des rayons X incidents, h la constante de Planck et c la célérité de la lumière.

Il faut à avoir une diffusion assez intense afin d'obtenir une statistique suffisante pour pouvoir séparer la diffusion du solvant et celle du soluté. Notamment dans le cas de l'étude de solutions en régime dilué, la qualité du faisceau incident de rayons X (intensité et focalisation) est le paramètre essentiel de la faisabilité de l'expérience. Les sources synchrotrons permettent d'obtenir un faisceaux de rayons X incidents suffisamment intense et focalisé : ces sources sont donc les candidats idéaux pour la réalisation de nos expériences.

La qualité d'une source de rayons X n'est pas jugée uniquement sur le flux qu'elle fournit mais aussi sur la quantité de photons émis par seconde en tenant compte de la taille (section) et de la divergence du faisceau de photons (divergence horizontale et verticale). Ce paramètre est appelé brillance et est exprimé en $\text{photons/s/mm}^2/\text{mrad}^2/0.1\% \text{BP}$. La brillance dépend cruciallement, ainsi que l'expérience de diffusion, de la divergence du faisceau. Typiquement, avec un bon monochromateur, nous pouvons obtenir une bande passante en énergie (BP) de l'ordre de $\Delta\lambda/\lambda = 0.01\%$.

Le rayonnement synchrotron permet d'obtenir des faisceaux de très haute brillance, c'est à dire des faisceaux très focalisés. Les brillances disponibles et leur évolution selon la source

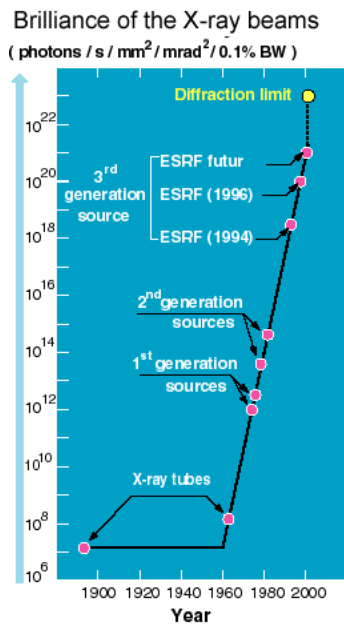


FIG. 4.1 – Illustration de l'évolution des brillances disponibles[2].

de rayonnement sont illustrées figure 4.1 d'après la référence [2].

Entre un tube rayons X classique et un synchrotron de première génération (tel le synchrotron du LURE à Orsay), il y a un facteur 10^4 en brillance et ce facteur atteint 10^{12} avec un synchrotron de troisième génération tel l'ERSF (à Grenoble). Ceci rend la qualité des faisceaux de sources synchrotrons incomparable avec ceux des tubes classiques.

Qu'est ce qu'un synchrotron ?

Le principe de fonctionnement d'un synchrotron, que nous avons schématisé sur la figure 4.2, est d'accélérer des particules chargées (électrons ou positrons) d'abord dans un accélérateur linéaire puis éventuellement dans un accélérateur circulaire jusqu'à des énergies de l'ordre du GeV. Le faisceau est alors stocké dans un anneau de stockage où il tourne avec une trajectoire quasi-circulaire. La trajectoire est déviée à certains endroits par des aimants de courbures, et des rayons X sont alors émis. Les rayons X ainsi émis, ont une grande divergence horizontale, un spectre continu et une faible brillance. Il est également possible d'obtenir un rayonnement dans les parties rectilignes de l'anneau de stockage grâce à des wigglers ou des onduleurs, modules d'insertion qui font osciller les particules autour de leur trajectoire rectiligne pour produire une émission synchrotron très intense et très brillante. Dans le premier cas, le faisceau de rayons X obtenu admet une faible divergence horizontale, un spectre continu et une haute brillance. Dans le cas des onduleurs, le faisceau a une très faible divergence horizontale, un spectre de raies et une très haute brillance. Dans tous les cas, la radiation émise est polarisée linéairement dans le plan horizontal.

Aux endroits où les rayons X sont émis, une sortie est aménagée vers ce que nous appelons une ligne de lumière (ligne expérimentale) qui est l'endroit où les expériences sont effectuées.

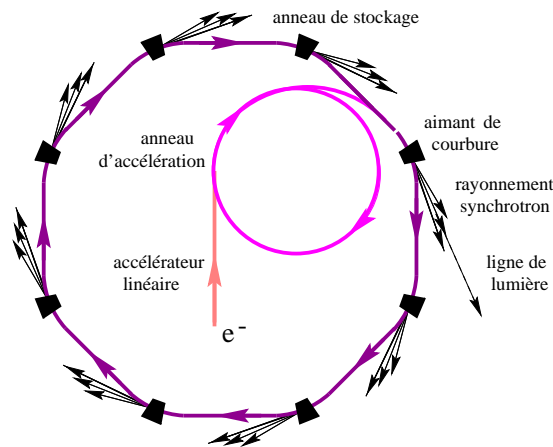


FIG. 4.2 – Principe de fonctionnement d'un synchrotron. Des particules chargées (positrons ou électrons) sont accélérées dans un accélérateur linéaire, et éventuellement dans un accélérateur circulaire, puis stockés dans un anneau. Leur trajectoire est déviée à certains endroits par des aimants de courbure et des rayons X sont alors émis. Aux endroits où les rayons X sont produits, une sortie est ménagée dans l'anneau, en face de laquelle est aménagée une ligne de lumière (ligne expérimentale).

Entre l'émission et l'arrivée sur un échantillon, le faisceau est utilisé comme un faisceau optique, c'est à dire qu'il est dévié par des miroirs, limité par des fentes...

Des informations plus complètes sur les synchrotrons peuvent être trouvées dans les références [2, 3].

4.1.3 Différences avec les expériences de DNPA

La taille de faisceau incident

La taille du faisceau, une fois collimaté, est plus petite sur un synchrotron que pour un faisceau de neutrons. Alors que pour les neutrons, on arrive à obtenir des faisceaux incidents sur un échantillon de diamètre de l'ordre de 5 à 10 mm (horizontal et vertical), sur une ligne de lumière d'un synchrotron, la taille des faisceaux est de l'ordre de $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$.

L'absorption du faisceau

Les rayons X sont plus absorbés et diffusés par l'air et le verre que les neutrons. Ainsi pour une expérience de DXPA, il est important que le faisceau traverse le moins d'air possible, c'est à dire qu'il convient que le faisceau (incident et diffusé) se propage le plus possible dans le vide. Cela implique que le dispositif expérimental portant l'échantillon étudié soit lui aussi sous vide si cela est possible.

De plus, les cellules contenant les échantillons doivent avoir la plus petite épaisseur de face possible afin de minimiser l'absorption du faisceau. Cette absorption par le verre (et donc

le quartz) exclut d'utiliser les mêmes cellules rectangulaires de 2 mm que nous avons utilisés en DNPA. Avec notre montage expérimental, nous avons utilisé des capillaires circulaires de diamètre externe de 1.6 mm dont les faces ont une épaisseur de 10 μm .

Les solvants

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de ce chapitre, les rayons X sont des particules insensibles aux noyaux des atomes et donc insensibles à la substitution isotopique[1]. Ainsi, nous avons toujours utilisé H₂O comme solvant pour nos expériences de DXPA.

Les longueurs de diffusion effectives

En DXPA, comme en DNPA, il est plus utile, compte tenu des échelles explorées, de considérer les diffuseurs élémentaires. La longueur de diffusion d'un diffuseur sera ici la somme des charges qui le compose multipliée par le rayon classique d'un électron, $r_0 = 2.82 \cdot 10^{-15}$ m :

$$a_d = r_0 Z_d = r_0 \sum_i Z_i \quad (4.2)$$

où l'indice d indique le diffuseur.

Dans le cas de solutés, c'est la longueur de diffusion dans le solvant qui compte (contraste). Celle-ci est définie par un nombre de charges effectives Z_{eff} composant le diffuseur dans le solvant tel que :

$$Z_{eff} = Z - \frac{V}{V_{sol}} Z_{sol} \quad (4.3)$$

l'indice sol indique le solvant, V et V_{sol} sont les volumes molaires du diffuseur et du solvant, respectivement.

Dans notre étude, le solvant étant toujours H₂O, nous prendrons le Z_{eff} de chaque diffuseur dans ce solvant. La longueur de diffusion effective est donnée par :

$$a = r_0 Z_{eff} \quad (4.4)$$

Les nombres de charges effectives utilisés dans ce manuscrit sont reportés dans la Table 4.1. Notons, que pour ces expériences, nous avons décomposé la partie chargée des copolymères en un diffuseur élémentaire pour les monomères et un diffuseur élémentaire pour les contre-ions.

Volume hydraté ou volume sec ?

Dans la Table 4.1, nous avons donné les charges effectives des diffuseurs élémentaires aussi bien en utilisant leur volume partiel molaire hydraté (volume dans l'eau) que leur volume molaire sec.

Le volume molaire hydraté n'a pas lieu d'être pour les diffuseurs neutres (PtBS, PEP, PS_d) : il n'a de sens que pour les particules chargées, soit ici les ions et les monomères de PSS_d. Dans la Table 4.1, il est clairement visible que les charges effectives (et donc le contraste) peuvent varier du simple au double selon que l'on prenne le volume molaire hydraté ou le

volume molaire sec. Ainsi, pour connaître le contraste exact (le contraste expérimental) des diffuseurs, il faut trouver un critère expérimental avant traitement des spectres pour déterminer le bon volume de diffusion (compris entre le volume molaire sec et le volume molaire hydraté). Cette détermination expérimentale sera effectuée pour les ions dans la troisième section de ce chapitre. Par contre, la détermination expérimentale du volume du PSS_d ne sera pas possible avant traitement.

Dans la Table 4.1, nous ne donnons pas de volume molaire sec pour le PSS_d car ce volume n'est pas connu de manière exacte. Toutefois, d'après la référence [5], le volume molaire d'un monomère libre de PSS (n'appartenant pas à une chaîne) est de $133 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et le volume molaire du monomère appartenant à une chaîne est de $113.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Il est raisonnable de considérer que le volume molaire du PSS est compris entre ces deux valeurs.

Le cas particulier des monomères de la partie chargée

En DXPA, il n'y a pas de différence de longueur de diffusion effective dans H_2O entre un PSS hydrogéné et un PSS deutéré (noté PSS_d). Lors de nos expériences, nous avons toujours utilisé des copolymères dont la partie chargée était entièrement deutérée (copolymères 251/52 et 590/43) car ce sont les copolymères pour lesquels nous avons obtenu le plus d'informations (voir parties précédentes). Ainsi, dans la Table 4.1 et dans la suite, les monomères de la partie chargée sont toujours indiqués avec l'indice d .

Il convient, toutefois de remarquer qu'en DXPA, la longueur de diffusion effective dans H_2O d'un PSS_d et d'un PS_d sont très différentes. Le PS_d a une très faible longueur de diffusion effective tandis que le PSS_d a une très bonne longueur de diffusion effective à cause du groupement SO_3^- . Cet écart n'est pas vrai en DNPA, où les deux ont un très fort contraste (et l'écart entre les deux est faible), ce qui nous a permis de ne pas tenir compte du taux de sulfonation de la partie chargée.

En DXPA, il faut prendre en compte le taux de sulfonation. On admet que les corrélations entre les monomères de PS_d et de PSS_d sont négligeables et on construit un monomère effectif tel que sa longueur de diffusion effective soit :

$$a_m = r_0 Z_m = r_0 [f Z_{PSS_d} + (1 - f) Z_{PS_d}] \quad (4.5)$$

Z_{PSS_d} et Z_{PS_d} sont les nombres de charges effectives dans H_2O (Table 4.1) des monomères sulfonés et non sulfonés, respectivement, f est le taux de sulfonation (f varie de 0.79 à 0.93 dans notre étude), et l'indice m représente le monomère effectif.

De cette manière, nous tenons compte, en toute rigueur, de la différence de longueur de diffusion des chaînes de polymères entre chaque copolymère.

4.1.4 Rayons X et variation de contraste

Il existe deux méthodes classiques de variation de contraste en DXPA[8].

La première consiste à changer la densité électronique de l'eau (le solvant) en introduisant du sel ou une substance considérée comme inactive comme par exemple la glycérine. Outre le changement d'espèce chimique du solvant, le domaine de variation de contraste est faible.

Diffuseur	Z	V_H (cm ³ /mol)	$(Z_{eff})_H$	V_S (cm ³ /mol)	$(Z_{eff})_S$
H ₂ O	10	18	-	-	-
PtBS C ₁₂ H ₁₆	88	168.42 ^a	-5.56	-	-
PSS _d C ₈ D ₇ SO ₃	96	113.2 ^b	33.11	-	-
PS _d C ₈ D ₈	56	97.86 ^a	1.63	-	-
TMA ⁺ (CH ₃) ₄ N ⁺	42	84.2 ^c	-4.77	90.3 ^e	-8.17
Na ⁺	10	-6.6 ^c	13.66	2.43 ^d	8.73
Cs ⁺	54	15.9 ^c	45.16	11.7 ^d	47.5

TAB. 4.1 – Nombre de charges effectives dans H₂O et longueurs de diffusion effectives des diffuseurs élémentaires de notre étude. Les volumes molaires sont donnés d'après : ^a obtenu d'après la densité en fondu, ^b d'après la référence [5], ^c d'après la référence [4], ^d calculé comme $V_S = (4\pi/3)R_S^3$ où R_S est le rayon ionique donné dans la référence [6], ^e d'après la référence [7].

Cette méthode est en fait pratiquement abandonnée depuis le développement de la DNPA. De plus, elle est très peu adaptée à l'étude des systèmes polyélectrolytes car l'ajout d'électrolyte peut modifier la conformation des chaînes chargées (dans notre cas, la conformation de la couronne des micelles), et donc modifier le système.

La deuxième méthode consiste à utiliser le fait que la diffusion des atomes devient importante au voisinage du seuil d'absorption. Cette méthode est appelée diffusion anormale. L'avantage de cette technique est d'utiliser toujours le même échantillon puisque la variation de contraste est obtenue en changeant la longueur d'onde du faisceau incident. Il suffit alors de modifier le réglage du spectromètre (ligne). Toutefois, il n'est pas possible de faire du marquage spécifique ce qui dans notre cas est un inconvénient. De plus, l'absorption des rayons X est fortement augmentée, ce qui est un autre inconvénient. Pour des longueurs d'onde raisonnables (λ compris entre 2 et 6 Å), cette diffusion anormale est observable pour les atomes lourds comme les métaux ou pour le soufre mais beaucoup moins pour les atomes légers tel que l'hydrogène, le carbone ou l'oxygène. Ainsi, cette méthode n'est pas non plus adaptée.

Dans le cas de solutions de polyélectrolytes, il existe une autre méthode de variation de contraste possible : l'échange des contre-ions par d'autres contre-ions de densités électroniques différentes. Cette méthode admet plusieurs restrictions. Tout d'abord, l'échange des ions ne doit pas modifier les caractéristiques physiques de l'échantillon : les corrélations entre monomères, entre contre-ions et les corrélations croisées doivent être indépendantes des contre-ions utilisés. D'après Oosawa[9], cela est valide pour les petits ions tel les ions alcalins (Li⁺, Na⁺, Cs⁺...). Par cette méthode, Essafi et collaborateur[10] ont obtenu une variation de contraste pour des chaînes de PSS linéaire. Pour notre étude, cette possibilité est attractive car en remplaçant les contre-ions originaux Na⁺ par des ions tels que les ions Cs⁺, nous obtiendrons une variation de contraste du signal des ions tout en gardant celui des monomères constant.

Une difficulté importante de cette méthode est la préparation des solutions : il faut effectuer l'échange des ions ce qui demande une grande préparation et il est nécessaire d'effectuer une

caractérisation chimique de chaque échantillon après échange.

Toutefois, c'est cette dernière méthode que nous avons appliquée. La méthodologie utilisée ainsi que les techniques de caractérisation après échange sont développées dans la prochaine section.

Que va nous apporter la DXPA ?

Suite au précédent paragraphe, on peut se poser la question suivante : pourquoi ne pas effectuer l'échange des ions pour des expériences de DNPA et n'utiliser ainsi que cette technique ? La réponse est simple : la diffusion de petits ions tel les ions alcalins sera toujours négligeable en DNPA. Il faut utiliser des ions ammonium[11, 12] pour obtenir la diffusion des ions. Or ce type d'ions devient rapidement de grosse taille impliquant la possibilité d'une modification de la structure même des micelles. Seul le tétraméthylammonium (TMA^+) a une taille acceptable pour notre système dans le cas de faible nombre d'agrégation. Dans le cas de grand nombre d'agrégation, il peut lui aussi impliquer des modifications dans la structure des micelles.

Heinrich et collaborateurs[12] ont montré que les différentes corrélations existantes dans les étoiles de PSS- TMA^+ (entre monomères, entre contre-ions, et les corrélations croisées) pouvaient être extraites par DNPA grâce à la variation de contraste. Notons que ces auteurs n'ont étudié que des faibles nombres de bras (~ 20 au maximum), mais pour des degrés de polymérisation plus petit que les nôtres. Groenewegen et collaborateurs[13] ont aussi utilisé la DNPA et le TMA^+ pour extraire les diverses corrélations dans les micelles de PS-PA.

La DXPA doit permettre de déduire les différentes corrélations quel que soit le nombre de bras et cela pour des contre-ions alcalins. Notons que le TMA^+ sera aussi étudié afin de déterminer s'il a des effets sur la structure de la micelle.

Toutefois comme cela est visible dans la Table 4.1, nous ne sommes pas dans le cas idéal. On ne peut en aucun cas négliger la diffusion des monomères que les ions soit des Na^+ ou des Cs^+ par exemple. Cette diffusion rend l'interprétation des spectres extrêmement difficile car nous devons tenir compte des différentes diffusions de chaque diffuseur élémentaire ainsi que des termes de corrélations entre diffuseurs.

Par variation de contraste, et par recoupement avec le profil des monomères obtenus en DNPA, la DXPA peut nous apporter de nouvelles informations quant à la distribution des contre-ions par rapport à la distribution des monomères.

4.1.5 Les spectromètres utilisés

La ligne D22

La ligne D22¹ est un des spectromètres de diffusion aux petits angles de la source synchrotron du Laboratoire pour l'Utilisation et le Rayonnement Electromagnétique (LURE) d'Orsay. Cette ligne est construite sur l'aimant de courbure H2 de l'anneau de stockage DCI. Un monochromateur composé de deux cristaux parallèles Ge(111), placé en amont, sous vide, permet

¹A ne pas confondre avec le spectromètre D22 de l'ILL.

de sélectionner la longueur d'onde et de collimater le faisceau issu de l'anneau en un faisceau parfaitement monochromatique. Il est possible de sélectionner l'énergie des rayons X incidents dans la plage $4 < E < 15$ keV. Cette ligne est parfaitement adaptée pour faire de la diffusion anormale. Les intensités diffusées sont mesurées par un détecteur linéaire à localisation à gaz, en anglais Position Sensitive Detector (PSD), en position verticale. Ce type de détecteur utilise l'ionisation par les photons X d'un gaz formé par exemple d'un mélange Xe/CO₂ ou Xe/CH₄. Son fonctionnement peut être schématisé comme suit. Un photon ionise une molécule de Xénon (Xe⁺) par exemple, libérant un électron. Des fils verticaux sont portés à un potentiel électrique de l'ordre du kV. L'électron est donc accéléré vers l'un d'eux. Il provoque lorsqu'il atteint une vitesse suffisante une cascade d'ionisation, détectée par l'anode. Celle-ci couplée à une ligne à retard le long de laquelle se propagent deux signaux électriques en provenance de l'événement, l'un vers le haut, l'autre vers le bas. La position verticale du photon incident est déduite de l'écart temporel avec lequel les deux signaux arrivent aux extrémités respectives de la ligne de retard. Ce genre de détecteur sature aisément et un trop fort faisceau diffusé peut l'endommager de manière irrémédiable. Ainsi, afin de protéger, le PSD du faisceau direct, un piège est placé entre l'échantillon et le détecteur, permettant de ne conserver que le faisceau diffusé. Le PSD peut être décalé par rapport au faisceau incident ou centré sur celui-ci (le faisceau incident arrive sur le centre du détecteur). La distance entre deux canaux du PSD est de 0.219 mm. Le chemin entre l'échantillon et le détecteur se fait dans une chambre à vide. La distance de l'échantillon au détecteur peut varier de 0.3 à 1.8 m.

Une description plus détaillée de la ligne D22 (et du synchrotron d'Orsay) peut être trouvée sur le serveur du LURE[3].

4.1.6 Le traitement des données

Le traitement des données en DXPA est très similaire à celui effectué en DNPA. L'intensité brute mesurée s'exprime de manière similaire à celle obtenue en DNPA. Il y a, toutefois, quelques différences comme par exemple l'absence de diffusion incohérente. Décrivons les différentes étapes nécessaires au traitement des spectres bruts obtenus en DXPA.

Normalisation par le faisceau direct, la transmission et l'épaisseur

Cette première étape permet de pouvoir comparer, les spectres bruts entre eux. Nous écrivons :

$$I_X^{(1)}(q) = \frac{I_X(q)}{I(0)T_X e_X} \quad (4.6)$$

où l'indice X indique l'échantillon, T_X est la transmission de l'échantillon, e_X est l'épaisseur de l'échantillon, $I(0)$ est l'intensité du faisceau direct.

Soustraction du capillaire vide

Cette étape permet d'éliminer la diffusion par les faces du capillaire. Nous avons alors :

$$I_X^{(2)}(q) = I_X^{(1)}(q) - I_{cv}^{(1)} \quad (4.7)$$

où l'indice *cv* indique le capillaire vide.

Comme dans le traitement en DNPA, cette étape n'est pas nécessaire lorsque il y a un échantillon témoin (typiquement le solvant) à soustraire. Dans ce cas, le témoin et l'échantillon doivent être mesurés dans un capillaire de même épaisseur.

4.1.7 Soustraction d'un échantillon témoin

Cette étape est nécessaire pour éliminer la diffusion indésirable. Dans le cas de l'étude de solutés, la diffusion à soustraire est la diffusion du solvant :

$$I_X^{(3)}(q) = I_X^{(2)}(q) - I_{tem}^{(2)}(q) \quad (4.8)$$

où l'indice *tem* indique l'échantillon témoin.

Lorsque l'échantillon et le témoin ont été mesurés dans des capillaires de même épaisseur, nous pouvons écrire directement :

$$I_X^{(3)}(q) = I_X^{(1)}(q) - I_{tem}^{(1)}(q) \quad (4.9)$$

La soustraction du capillaire vide n'a pas besoin d'être effectuée.

Mesure en intensité absolue

Pour obtenir une mesure absolue de l'intensité, l'équation 4.8 doit être normalisée par la diffusion d'un diffuseur isotrope dans l'espace, mesuré dans les mêmes conditions expérimentales. C'est la diffusion de H₂O (corrigée de la diffusion du capillaire vide) qui est le plus généralement utilisée. Toutefois, expérimentalement la diffusion de H₂O n'est pas isotrope dans toute la gamme de vecteurs de diffusion étudiée. Aux petits vecteurs de diffusion et aux grands vecteurs de diffusion de la plage explorée, des déviations peuvent apparaître. Dans ce cas, il ne faut pas normaliser par tout le spectre de H₂O, mais par la valeur donnée par la plage dans laquelle la diffusion est isotrope[14]. Cette valeur est notée $\sigma_{w_{exp}}$. La gamme de vecteurs de diffusion où les expériences sont valides, se réduit à la plage où le spectre de H₂O est isotrope.

L'intensité obtenue est sans dimension. Il suffit de la multiplier par la valeur théorique (en cm⁻¹) de la diffusion de l'eau pour obtenir une intensité absolue. Nous avons finalement :

$$\sigma_X = \left(\frac{\sigma_{w_{th}}}{\sigma_{w_{exp}}} \right) \frac{\frac{I_X(q)}{T_X} - \frac{I_{tem}(q)}{T_{tem}}}{e_X I(0)} \quad (4.10)$$

La valeur théorique de la diffusion de l'eau est $\sigma_{w_{th}} = 1.65 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Rappelons que l'on a $e_X = e_{tem} = e_{cv}$.

L'équation 4.10 est le traitement appliqué : la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume ainsi obtenue est celle qui contient les informations de forme et d'organisation des solutés.

4.1.8 Choix expérimentaux

Les configurations utilisées

Nous avons réalisé nos expériences sur la ligne D22 pour une distance de 1.783 m et à une longueur d'onde de 1.547 Å (correspondant à une énergie de $E=8$ keV). Le détecteur est en position dissymétrique par rapport au faisceau. Les fentes d'entrée du détecteur linéaire sont de 4 mm. Tout le montage est sous vide à l'exception du capillaire (et du porte échantillon). Ces conditions expérimentales, nous ont permis d'obtenir des spectres de diffusion valides dans la gamme de vecteur de diffusion q de 0.15 à 1.5 nm⁻¹ (plage dans laquelle le spectre de l'eau est indépendant de q).

Le montage expérimental

Nous avons utilisé le porte échantillon de la ligne D22. Ce montage permet d'utiliser un seul capillaire cylindrique de section circulaire pour la totalité d'une expérience (pour toutes les mesures).

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 4.3. Pour la clarté du schéma, le porte échantillon n'est pas représenté, ni les joints existant entre le capillaire et les tuyaux en téflon. Le capillaire est orthogonal au faisceau incident et au détecteur. Le porte échantillon est positionné de manière à ce que le faisceau vienne au centre du capillaire. Une fenêtre d'entrée (en amont du capillaire), d'ouverture 1 mm permet d'éliminer une grande partie de la diffusion des rayons X par l'air (le capillaire étant à l'air) ainsi que la diffusion pouvant provenir de l'aspect circulaire du capillaire (1.6 mm de diamètre externe).

Mise en place et extraction de l'échantillon

A l'aide d'une seringue de faible volume (~ 5 ml), nous aspirons l'échantillon dans le capillaire (étape (1) de la figure 4.3). Une fois, l'échantillon passé dans le capillaire, nous pouvons laisser en équilibre (les pressions de part et d'autres sont équilibrées) comme l'indique l'étape (2) de la figure 4.3. La mesure de l'intensité diffusée peut se faire. Une fois que celle-ci est terminée, il suffit d'aspirer à l'aide de la seringue (autre extrémité à l'air) pour enlever l'échantillon du capillaire (étape (3) de la figure 4.3).

Notons qu'à tout moment, il est possible d'enlever la seringue afin de la vider et ensuite de la remettre. De plus, le capillaire étant fragile, de trop brusques ou de trop grandes aspirations peuvent le casser ou provoquer une fuite : il convient d'aspirer lentement et continûment.

Lavage du capillaire entre les mesures

Le capillaire est lavé après chaque mesure d'un échantillon par de l'eau pure (aspiration à l'aide de la seringue, étapes (1) et (3) de la Figure 4.3). La quantité d'eau utilisée pour le rinçage est de trois à cinq seringues. Puis, le capillaire est séché toujours par aspiration d'air à l'aide de la seringue jusqu'à ce qu'il ne reste plus de liquide (eau) dans le capillaire.

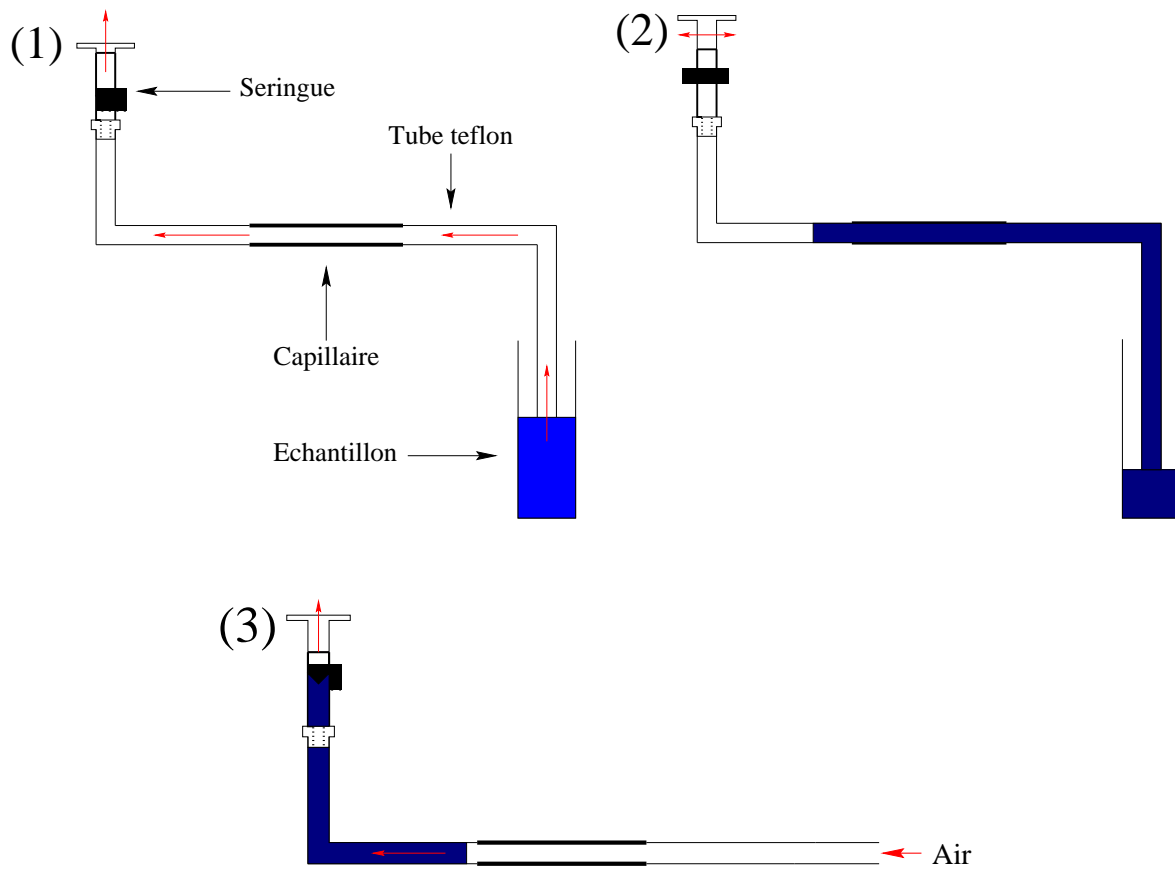


FIG. 4.3 – Schéma de montage et du protocole expérimental utilisés sur la ligne D22. Le schéma (1) représente, le remplissage du capillaire par aspiration à l'aide de la seringue. Dans le schéma (2), l'échantillon est arrivé dans la totalité du capillaire. Le dispositif est en équilibre et la mesure du spectre de diffusion peut se faire. Le schéma (3) représente l'extraction de l'échantillon du capillaire.

Protocole de mesures

L'ordre de mesure des spectres de diffusion s'effectue toujours comme suit :

- (1) Le capillaire vide.
- (2) Le solvant (H_2O).
- (3) les échantillons par ordre croissant en concentrations en polymère ou/et en concentrations en électrolyte.

Notons qu'afin de vérifier la propreté du capillaire en cours d'expérience, une mesure du spectre de l'eau est effectuée périodiquement.

4.1.9 Conclusion

Nous venons de voir comment obtenir par DXPA, la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume d'un soluté.

Pour notre système, cette section efficace contiendra une contribution de l'ensemble des diffuseurs élémentaires (monomères et contre-ions). Il n'est pas possible d'isoler, la diffusion de tel ou tel diffuseur comme nous pouvons le faire par DNPA. Toutefois, l'échange des contre-ions Na^+ par d'autres petits ions permet d'obtenir une variation de contraste, et ainsi d'estimer les corrélations des contre-ions alcalins présents dans les micelles. Ceci fait de la DXPA une méthode parfaitement complémentaire de la DNPA.

L'échange d'ions demande une préparation des échantillons ainsi qu'une caractérisation de ceux-ci après échange. La prochaine section est consacrée à ces études

4.2 Echange et condensation des contre-ions

4.2.1 Introduction

Afin d'obtenir une variation de contraste en DXPA, nous échangeons les contre-ions Na^+ par d'autres ions de densités électroniques différentes. Cet échange permet de modifier le contraste des contre-ions tout en gardant celui des monomères constant tel que nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent.

L'application de cette méthode demande de définir un protocole expérimental afin que l'échange des contre-ions se fasse totalement et n'implique pas de modification de la solution comme par exemple un taux d'électrolyte résiduel plus important.

Cette section est consacrée à la description de ce protocole. Nous décrivons le principe choisi pour échanger les contre-ions. Puis les conditions expérimentales appliquées seront définies. Une fois l'échange effectué, il nous faut caractériser les solutions obtenues aussi bien en concentration en polymère qu'en concentration en électrolyte. Nous décrivons la technique permettant d'effectuer la caractérisation en concentration en polymère, ainsi que les résultats obtenus. Nous terminerons cette section en examinant les concentrations en électrolyte obtenues.

4.2.2 Principe de la dialyse

Définition

Lorsqu'une membrane semi-perméable permettant le transfert et le passage de quelques solutés (à part les plus gros) sépare deux solutions de même solvant, il y a mouvement de tous les composants pouvant traverser la membrane, jusqu'à l'équilibre du potentiel chimique du solvant de part et d'autre de la membrane. C'est le phénomène de dialyse.

La dialyse de nos solutions

En plaçant une solution de nos copolymères, de concentration en polymère c , dispersés dans H_2O (ou tout autre solvant H_2O/D_2O) d'un côté de la membrane et de l'autre une solution de sel d'ions X^+ dispersés dans le même solvant, nous avons mouvement du solvant et des ions tel qu'une fraction des ions X^+ passent du côté de la solution de copolymère et qu'une fraction des ions Na^+ passent de l'autre côté. Nous avons schématisé ce phénomène sur la figure 4.4.

Toutefois, notons que la dialyse peut se passer en plusieurs temps. Dans un premier temps, les contre-ions X^+ passent de leur milieu (milieu 1) vers le milieu contenant la solution de copolymère (milieu 2) et si il y a des ions Na^+ hors des micelles ceux-ci passent du milieu 2 au milieu 1 de manière à ce que l'équilibre électrique soit réalisé. Une fois cet équilibre atteint, les ions X^+ dans le milieu 2 se retrouvent devant de nouvelles membranes que sont les micelles. Il doit y avoir équilibre entre l'intérieur et l'extérieur des micelles en ions X^+ et Na^+ des micelles. Ainsi une partie des ions Na^+ sont remplacés par des X^+ ; puis il y a de nouveau équilibre entre les milieux 1 et 2.

Afin de remplacer tout les ions Na^+ , cette opération de dialyse doit être répétée plusieurs fois.

Les membranes de dialyse

Nous avons utilisé comme membranes de dialyse des cassettes Slide-A-Lyzer (Pierce) de coupure $3600 M_w CO$ pouvant contenir un maximum de 5 ml. De manière générale, nous avons effectué des dialyses d'environ 3 cm^3 de produit (notons ce volume V_{ech}). Après l'injection de la solution de copolymère dans la cassette, l'air en surplus est aspiré.

Les cassettes de dialyse sont placées dans un volume d'environ 200 cm^3 soit d'eau pure soit de solution ionique (voir le protocole expérimental plus en avant dans cette section). Nous notons ce volume V_{bain} .

Les bains de dialyse

Les bains ioniques sont obtenus en dispersant un sel de chlorure du contre-ion à dialyser, XCl (normapur, Prolabo), de manière à obtenir une solution de concentration en électrolyte supérieure à la concentration en sel de l'échantillon. Typiquement, nous avons utilisé des concentrations de 1M. Les sels utilisés sont le Chlorure de Césium ($CsCl$), le Chlorure de Tetraméthylammonium ($TMACl$), le Chlorure de Lithium ($LiCl$), le Chlorure de Rubidium

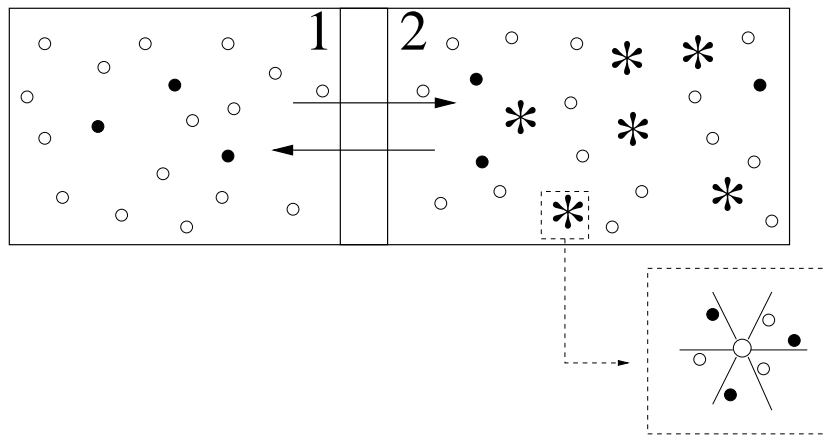


FIG. 4.4 – Schéma représentant la dialyse d'une solution de micelles chargées. Dans un premier temps les contre-ions X^+ (représentés par une coloration blanche) passent la membrane du milieu 1 vers le milieu 2 de manière à ce que l'équilibre soit réalisé. Si des ions Na^+ (représentés par une coloration noire) sont présents hors des micelles dans le milieu 2, une partie de ceux-ci vont passer dans le milieu 1. Une fois cet équilibre atteint, les ions X^+ du milieu 2 se retrouvent devant de nouvelles membranes que sont les micelles. Une partie des ions Na^+ de celles-ci vont alors être remplacés par des ions X^+ . Ensuite un nouvel équilibre entre les milieux 1 et 2 a lieu.

(RbCl), ainsi que l'acide Chlorhydrique (HCl) pour échanger les ions Na^+ pour des ions Cs^+ , TMA^+ , Li^+ , Rb^+ et H^+ , respectivement.

Le protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé, permettant une dialyse complète des ions Na^+ est :

- (1) La cassette contenant la solution originelle est dialysée dans un bain d'eau pure, pendant environ une demi-heure. Le rapport des volumes $V_{ech}/V_{bain} \ll 1$ permet d'éliminer les impuretés de faibles masses molaires pouvant exister dans l'échantillon.
- (2) La cassette est plongée dans un bain ionique (XCl à 1M), pendant un minimum de deux heures. L'échange des ions X^+ et Na^+ se fait tel que nous l'avons décrit précédemment.
- (3) La cassette est plongée dans un bain d'eau pure, pendant une à deux heures. De nouveau, le rapport des volumes permet d'éliminer les excès d'électrolytes.

les étapes (1) et (2) sont répétées quatre fois afin que tout les Na^+ puissent être considérés comme échangés.

4.2.3 La concentration en polymère après dialyse

Bien que la membrane des cassettes de dialyse ne permette pas en théorie aux chaînes de copolymères de passer, il est nécessaire de déterminer la concentration en polymère après dialyse.

La méthode

Afin de déterminer la concentration en polymère présente dans les solutions après dialyse, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie absorption ultra-violet (UV). Pour ces expériences, nous avons profité de l'appareil de C. Petit du Service de Chimie Moléculaire de Saclay.

Cette méthode consiste à mesurer l'absorbance ξ d'un échantillon éclairé par une lumière de longueur d'onde-ultra violette. L'absorbance détectée s'exprime par :

$$\xi = \xi(\lambda)ce \quad (4.11)$$

où $\xi(\lambda)$ est le coefficient d'extinction de l'espèce détectée à la longueur d'onde donnée, c la concentration en mol/l de cette espèce dans l'échantillon et e l'épaisseur traversée (épaisseur de la cellule contenant l'échantillon).

Cette méthode est parfaitement adaptée pour la détection de la concentration en PSS dans nos solutions. En effet, le PSS admet deux pics d'absorption dans l'UV : un pic majoritaire à $\lambda = 225$ nm et un second pic à $\lambda = 263$ nm.

Le protocole de mesure

La spectroscopie d'absorption UV nécessite l'utilisation de solutions diluées car le détecteur sature très rapidement. Ainsi, les solutions dialysées sont diluées de manière à ce que la concentration attendue soit 10^{-2} wt%, la référence en concentration étant la solution originelle (non dialysée).

Les cellules utilisées sont des cellules rectangulaires de quartz (Hellma) de 0.5 cm d'épaisseur. Le spectre d'un échantillon, typiquement le solvant, qui n'admet pas de pics d'absorption dans la gamme de longueur d'onde explorée est mesuré. Ce spectre sert de ligne de base pour les mesures.

La mesure du spectre d'absorption d'échantillons ayant une concentration en PSS connue, nous permet de déterminer $\xi(\lambda)$ à une longueur d'onde. Nous avons choisi de faire nos mesures de concentration à partir de l'absorbance du pic à $\lambda = 263$ nm. Nous trouvons $\xi(263) = 427$ (mol/l) $^{-1}$ cm $^{-1}$.

Ainsi, de l'équation 4.11, à partir de l'absorbance ξ mesurée à $\lambda = 263$ nm pour chaque solution, nous déduisons la concentration en PSS :

$$c_{PSS} = \frac{\xi}{427 \times 0.5} \quad (4.12)$$

De la concentration en PSS déduite, nous pouvons remonter à la concentration en copolymère par :

$$c = \frac{M_w}{M_{wA}} c_{PSS} \quad (4.13)$$

où c est la concentration en copolymère, c_{PSS} la concentration en PSS mesurée, M_w la masse molaire d'une chaîne du copolymère, $M_{wA} = N_A M_{wPSS}$ la masse molaire de la partie PSS du copolymère².

²Notons que nous considérons ici que le taux de sulfonation est 1

Les résultats

Nous avons observé une dilution presque systématique des solutions. De plus, cette dilution n'est pas constante. En effet, pour un même copolymère (même solution de départ), les solutions une fois dialysées peuvent être diluées par un facteur allant de 5 à 10, alors que les temps de dialyse dans chacun des bains sont identiques. Nous ne maîtrisons donc pas bien le paramètre de la concentration des échantillons dialysés.

Pour palier à cet inconvénient, il est nécessaire de dialyser des solutions plus concentrées que celle que l'on veut étudier afin de pouvoir réajuster les concentrations après dialyse. Nous verrons, dans le chapitre suivant, qu'obtenir au moins trois solutions avec différents contre-ions à la même concentration est nécessaire afin d'analyser les résultats de DXPA.

4.2.4 La concentration en électrolyte après dialyse

La comparaison de la concentration en électrolyte avant et après dialyse est par définition une des clés de ces expériences. Afin de déterminer la concentration en électrolyte présent dans les solutions après (et avant) dialyse, nous avons choisi d'utiliser l'électrophorèse capillaire. C'est une méthode parfaitement adaptée au dosage des ions. Lors de ces expériences, nous avons profité de l'appareil et des compétences de P. Lixon du Service de Chimie Moléculaire de Saclay.

Le principe de base de l'électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire est une méthode de séparation d'espèces chargées sous champ électrique. Par interaction avec une solution tampon ionique adéquate les espèces migrent à des vitesses différentes de la cathode vers l'anode selon leur charge et leur taille. Ainsi un détecteur, UV ou de fluorescence, placé le long du capillaire permet de distinguer les différentes espèces présentes dans la solution ainsi que leurs concentrations respectives.

Les expériences effectuées se sont déroulées comme suit :

Dans un premier temps, un capillaire (typiquement, pour nos expériences, de silice) est rempli d'une solution tampon. Cette solution permet une séparation des différents éléments de la solution à doser.

Dans un deuxième temps, nous injectons une très faible quantité de la solution à doser. Puis nous remettons l'extrémité du capillaire dans la solution tampon.

Les deux extrémités du capillaire sont plongées dans une solution du tampon. Une tension est alors appliquée entre les deux extrémités : elles jouent le rôle d'électrodes. Les ions (soumis à une force électrique) se déplacent dans le capillaire à différentes vitesses suivant leur taille et leur nature : ils arrivent devant le détecteur de manière décalée. La vitesse de migration entre les deux électrodes caractérise la mobilité des espèces. La définition mathématique de la mobilité sera donnée dans le chapitre 5. Dans la présente section, cette expression n'est pas utile.

Nous commençons par faire la calibration des expériences sur différentes solutions ioniques de concentrations définies (de 0.05 mM à 2 mM). Ces solutions sont des solutions étalons

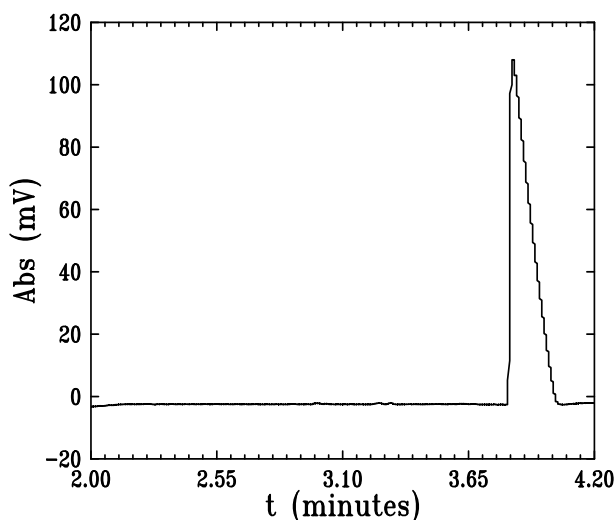


FIG. 4.5 – *Electrophérogramme typique obtenu pour le dosage des ions Na^+ . Le copolymère est le 251/52 à une concentration de $c = c^*/4$. Un seul pic est observé. La position de ce pic correspond au temps de migration attendu pour les ions Na^+ . L'aire corrigée par le temps du pic observé correspond à une concentration d'environ 40% de la concentration en ion Na^+ attendue.*

permettant de déterminer le temps de migration d'un ion donné et de calibrer sa concentration dans une solution. Cette méthode a été appliquée à tous les ions dialysés ainsi qu'au Na^+ .

La détection

Pour nos expériences, la détection utilisée a été la détection absorption UV dite inverse. Ce n'est pas l'absorbance proprement dite des espèces chimiques qui est détectées mais l'absence d'absorbance de la solution tampon.

Le détecteur est placé à une distance de 40 cm de l'extrémité de départ du capillaire (distance le long du capillaire).

Les solutions tampons

Pour la détection des cations, nous avons utilisé comme solution tampon, un mélange de 50 mg de Tropolone, 50 mg d'UV CAT 2 (produit ANALYS), 52 mg de 18-Crown-6-Ether dissous dans 100 ml d' H_2O pure.

Pour la détection des anions, nous avons utilisé comme solution tampon, un mélange Chromate-OFM.

Les résultats sur les cations

Nous avons représenté sur la figure 4.5, un électrophérogramme typique obtenu sur un échantillon de copolymère (ici le copolymère 251/52 à une concentration de $c = c^*/4$) avec comme contre-ion Na^+ (solution avant dialyse).

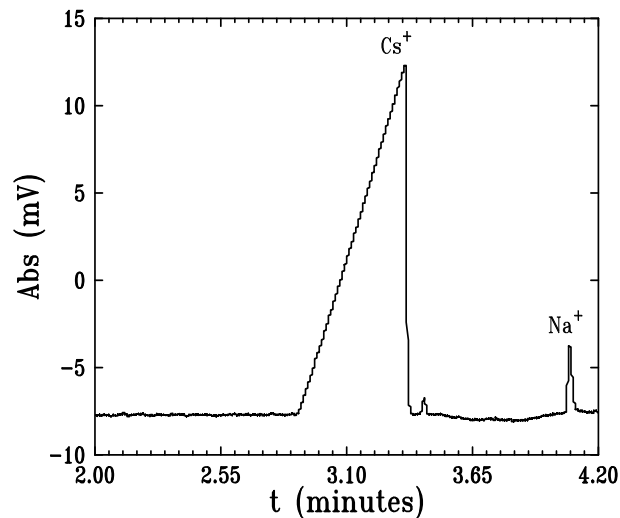


FIG. 4.6 – *Electrophérogramme typique obtenu pour le dosage des ions Cs^+ . Le copolymère est le 251/52 à une concentration de $c = c^*/23$. Deux pics sont observés. Le pic majoritaire correspond au temps de migration des ions Cs^+ . Le second pic correspond au temps de migration des ions Na^+ (voir texte). L'aire corrigée par le temps du pic Cs^+ correspond à une concentration d'environ 300% de la concentration attendue. Une dialyse dans un bain d'eau pure corrige ce surplus de Cs^+ .*

Un seul pic est observé, symbole de la présence d'une seule espèce de cations. Le temps de migration, autour de 3.9 minutes, de ce pic correspond au temps obtenu avec les solutions étalons de NaCl. Il correspond donc aux cations Na^+ . L'aire du pic (corrigée par le temps) nous donne la concentration de ces ions. Nous avons obtenu, quelle que soit la concentration et le copolymère (voir en dessous), un résultat auquel nous ne nous attendions pas : nous ne récupérons qu'en moyenne 40% de la concentration attendue. De manière comparative, nous avons fait l'expérience dans les mêmes conditions avec un PSSNa linéaire entièrement sulfoné. Nous avons obtenu un résultat comparable, c'est à dire autour de 40% de la concentration en Na^+ attendue.

Nous pensons que seuls les contre-ions libres (non liés à un polyion) sont observés. La concentration déterminée par ces expériences d'électrophorèse capillaire, permet donc d'avoir une idée de la renormalisation des charges. Un résultat de 40% de contre-ions libres est en accord avec le taux de renormalisation du modèle de Manning (Chapitre 1).

Notons que pour certains copolymères, nous avons obtenu, dans un premier temps, des concentrations en Na^+ de l'ordre de 200 % à ce que nous attendions. Toutefois, après un bain de dialyse (~ 200 ml) d'une heure dans de l'eau pure de ces solutions, nous avons retrouvé une concentration de 40 % de la concentration que nous attendions (la concentration de la solution après dialyse a été définie par UV). Cela nous a indiqué que la concentration obtenue en premier lieu provenait d'un surplus de Na^+ dans les solutions. Ce surplus semble provenir de résidus de la polymérisation (Chapitre 1). Il faut donc dialyser les solutions dans leur solvant afin d'éliminer le possible sel en surplus.

Sur la figure 4.6, nous présentons un électrophérogramme typique obtenu sur une solution de copolymère dialysé avec du Cs^+ . Ici le copolymère 251/52 a une concentration en polymère de $c = c^*/23$.

Un pic majoritaire (autour de 3.15 minutes) et un second pic qui peut correspondre au pic précédemment observé pour les cations Na^+ (autour de 4 minutes) sont observés.

Le temps de migration observé pour le pic majoritaire correspond à celui attendu pour les cations Cs^+ . Afin de confirmer l'origine du second pic, du NaCl est ajouté à la solution. L'aire du second pic augmente bien dans les proportions de la concentration en NaCl ajouté. Cela confirme que dans certains cas du Na^+ dans les solutions est encore présent après dialyse. Toutefois, la figure 4.6 montre que la concentration restante de Na^+ est négligeable par rapport à celle de Cs^+ .

Les concentrations correspondantes aux contre-ions dialysés sont généralement trouvées en excès par rapport à la concentration attendue. Comme dans le cas des solutions originelles, un bain de dialyse dans de l'eau pure ramène la concentration en contre-ion X^+ à 35% de celle attendue. Cela confirme que les dialyses doivent être impérativement terminées par plusieurs bains de dialyse dans de l'eau pure afin d'éliminer le surplus d'ions dans les solutions.

Les résultats sur les anions

L'étude des anions est plus intéressante sur les solutions originelles que sur les solutions dialysées. En effet, dans les solutions dialysées, nous ne rajoutons que du sel. Donc, en terme d'anions, la seule différence que nous nous attendons à trouver est du Cl^- en excès.

Pour certaines solutions originelles (avant dialyse), nous avons trouvé dans l'analyse des cations du Na^+ en excès. Cet excès peut provenir soit de Na^+ résiduel dans les tubes dans lequel sont dissous les solutions, soit du copolymère lui-même (de sa polymérisation). Les anions attendus sont le Cl^- et le SO_4^{2-} provenant de reste de la sulfonation.

Les anions sont calibrés par un mélange d'étalons multi-élémentaires de calibration appelé CALIKIT S4 (produit ANALYS) contenant les anions en concentration définie suivant : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , ClO_3^- , CO_3^{2-} .

Nous avons toujours la présence soit de Cl^- , soit de SO_4^{2-} . La présence des anions Cl^- n'a pas été trouvée récurrente. Cela confirme que les Cl^- proviennent essentiellement d'une pollution des tubes. La présence de SO_4^{2-} est couplée avec l'excès, récurrent pour certains copolymères, de Na^+ . Ce résultat indique que les copolymères ne sont pas purs. La collaboration avec J.W. Mays a permis de modifier le processus de lavage des copolymères juste après leur polymérisation. La modification de ce lavage semble éliminer les excès de sel constatés.

Le cas particulier des ions H^+

Les ions H^+ sont trop mobiles (trop petits) pour pouvoir être détectés par électrophorèse capillaire. Ainsi la caractérisation de la dialyse des ions Na^+ par des ions H^+ doit être déterminée par une autre méthode.

La mesure du pH des solutions est la méthode la plus adaptée. La concentration en ions H^+ s'exprime par : $C_H^+(\text{mesurée}) = 10^{-\text{pH}}$. Cette concentration peut alors être comparée à

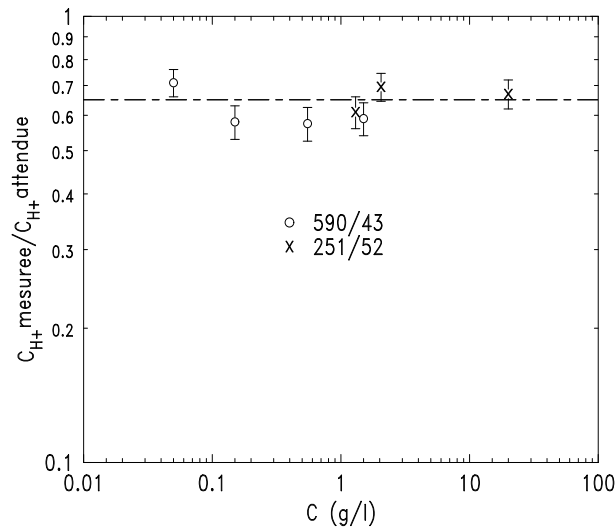


FIG. 4.7 – Rapport de la concentration en ions H^+ mesurée par pHmétrie et celle attendue en fonction de la concentration en polymère, c , pour les copolymères 251/52 et 590/43. Le rapport est indépendant de la concentration en polymère et peut être estimé entre 60 et 70 %.

la concentration attendue, C_{H^+} (attendue). Sur la figure 4.7, cette comparaison est reportée pour des échantillons du copolymère 251/52 et pour le copolymère 590/43 en fonction de la concentration en polymère c .

Pour les deux copolymères, on obtient entre 60 et 70 % de la concentration attendue. Aussi bien les ions libres que les ions condensés mais dissociés contribuent au pH. Ces mesures indiquent donc qu'il y a entre 30 et 40 % d'ions ne contribuant pas au pH.

4.2.5 Conclusion

Nous venons de voir dans cette section, la méthode pour remplacer les contre-ions Na^+ par d'autres ions. Nous avons montré que cet échange n'est pas trivial. Beaucoup de précautions doivent être prises et une caractérisation précise, autant sur la concentration en polymère après dialyse que sur les concentrations en électrolyte obtenues, doit être effectuée.

Ces expériences ont aussi permis de mettre en évidence que nous dosons par électrophorèse capillaire, uniquement 40% des contre-ions attendus (à concentration donnée) pour nos solutions de copolymères ainsi que pour les PSSNa linéaires.

Une fois, les étapes de dialyse et de caractérisation effectuées, les solutions sont prêtes pour les expériences de DXPA. Le résultat de ces expériences est discuté dans la prochaine section.

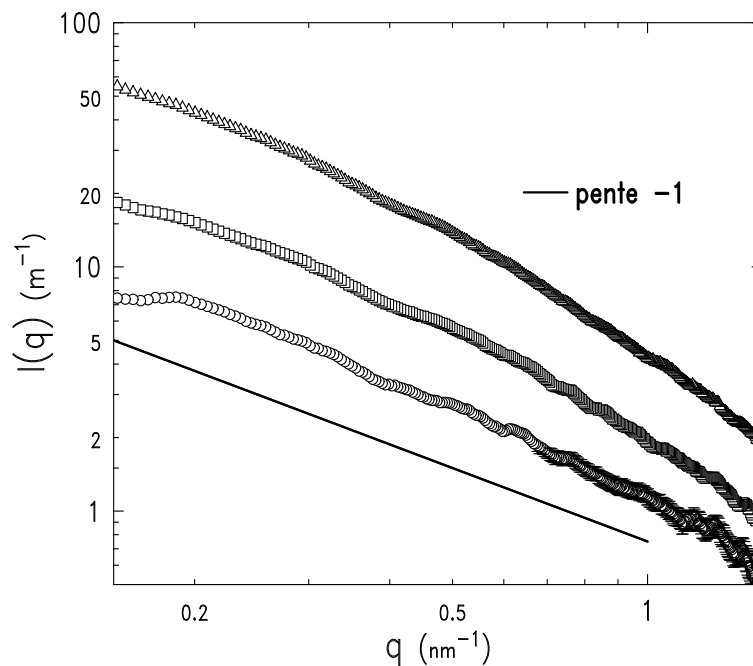


FIG. 4.8 – Intensité diffusée en DXPA par des solutions de copolymère 590/43 à une concentration en polymère de $c = 10c^*$ pour trois différents contre-ions : TMA^+ (\circ), Na^+ (\square), Cs^+ (\triangle)

4.3 Les facteurs de structure partiels

Nous présentons dans cette section, les facteurs de structure partiels monomère/monomère, contre-ion/contre-ion, et contre-ion/monomère obtenus grâce à la DXPA. Nous commencerons par examiner les résultats obtenus (spectres de diffusion) pour le copolymère 590/43 à $c = 10c^*$ à l'échelle des fluctuations (échelle locale). Le profil des monomères dans cette gamme de vecteurs de diffusion et à cette concentration en polymère a été déterminé par DNPA au Chapitre 3. Ensuite, nous discuterons et déterminerons la manière de modéliser l'intensité diffusée. Nous discuterons le contraste expérimental des ions. Les différents facteurs de structure seront alors déterminés. Ils seront examinés et les résultats obtenus seront comparés à des simulations numériques. Nous terminerons cette section, en discutant des résultats obtenus sur le copolymère 251/52 en régime dilué, dont le profil des monomères a été étudié par DNPA au chapitre 3.

4.3.1 Les spectres de diffusion obtenus

Nous avons représenté sur la figure 4.8, l'intensité diffusée par les solutions de copolymère 590/43 à une concentration de $c = 10c^*$ avec trois différents contre-ions : Na^+ , TMA^+ et Cs^+ . La gamme de vecteurs de diffusion est ici de $q = 0.15$ à 1.5 nm^{-1} . Cette gamme de vecteurs de diffusion correspond à l'échelle de fluctuations du copolymère 590/43.

Sur cette figure, l'intensité diffusée augmente avec la densité électronique du contre-ion.

Toutefois, l'intensité n'est pas simplement décalée de la densité électronique effective des contre-ions (ou de son carré) : la diffusion ne provient pas uniquement des contre-ions. De plus, lorsque la densité électronique des contre-ions augmente, une déviation de plus en plus marquée par rapport à une pente q^{-1} est visible. Il faut donc déterminer les différentes contributions des monomères et des contre-ions afin de décrire l'intensité diffusée.

4.3.2 Influence du coeur

Au début de ce chapitre, nous avons vu qu'en toute rigueur, on ne peut pas négliger la diffusion des monomères de PtBS. Toutefois dans la gamme de vecteurs de diffusion explorée (figure 4.8), l'intensité diffusée par les coeurs de PtBS du copolymère 590/43, n'admet pas de pic de corrélations (chapitre 3). De plus, le nombre de monomères de PtBS est très faible par rapport au nombre de monomères de PSS_d et au nombre de contre-ions, et il est raisonnable de penser que les corrélations PtBS/PSS_d et PtBS/contre-ions sont négligeables par rapport aux corrélations PSS_d/contre-ions. Pour ces raisons, la contribution des monomères de PtBs à l'intensité diffusée (figure 4.8) peut être négligée. Les termes contribuant à l'intensité diffusée sont les termes provenant des diffuseurs de la couronne : les monomères de PSS_d et les contre-ions.

4.3.3 La diffusion de la couronne

Les précédents résultats de DNPA obtenus pour le copolymère 590/43 à une concentration de $c=10c^*$ (chapitre 3) montrent que l'intensité diffusée dans la gamme de vecteurs de diffusion $q = 0.15$ à 1.5 nm^{-1} par les monomères PSS_d correspond au facteur de forme d'une seule chaîne chargée à l'intérieure des couronnes. Ce facteur de forme est bien décrit par le facteur de forme d'un bâton. La concentration et la gamme de vecteurs de diffusion explorées (figure 4.8) étant ici les mêmes qu'en DNPA, nous modélisons la diffusion de la couronne comme la fonction de diffusion de bâtons indépendants entourés simplement de leurs contre-ions. La diffusion de la couronne, en m^{-1} , s'écrit alors :

$$I_c(q) = r_0^2 K \left[Z_m^2 S_{mm}(q) + 2Z_m Z_c S_{mc}(q) + Z_c^2 S_{cc}(q) \right] \quad (4.14)$$

avec r_0 le rayon classique de l'électron, Z_i la charge effective du diffuseur i et $S_{ij}(q)$ le facteur de structure partiel des diffuseurs i et j où i et j sont les monomères chargés (indice m) ou les contre-ions (indice c) d'une chaîne de copolymère, et $K = f^2 N_A^2 c \mathcal{N}_A / M_w$ avec f le taux de sulfonation, N_A le degré de polymérisation de la partie chargée du copolymère, c la concentration en polymère en g/m^3 , \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro, M_w la masse molaire d'une chaîne de copolymère en g/mol .

L'équation 4.14 admet trois inconnues : les facteurs de structure partiels. Si ils sont indépendants des contre-ions considérés[9], il suffit de trois contre-ions différents pour les extraire.

Remarquons toutefois que la diffusion de la couronne peut être simplifiée. En effet, l'équation 4.14 modélise une couronne dont chaque bras avec ses contre-ions est indépendant des autres.

Cette équation est donc équivalente à un modèle de cellule où chaque portion de chaîne appartient à une cellule à l'intérieure de laquelle l'électroneutralité est respectée. Ainsi, pour un bâton, en prenant en compte la symétrie cylindrique et pour $qL \gg 1$, les termes $S_{ij}(q)$ peuvent être exprimés par :

$$S_{ij}(q) = \frac{\pi}{qL} [P_i(q)P_j(q)] \quad (4.15)$$

où $P_i(q)$ (respectivement $P_j(q)$) est la transformée de Fourier à deux dimensions de la densité électronique par unité d'aire et L la longueur du bâton[15].

Ce qui conduit à écrire la diffusion de la couronne chargée comme :

$$I_c(q) = (r_0^2 K \frac{\pi}{qL}) [Z_m S_{mm}(q) + Z_c S_{cc}(q)]^2 \quad (4.16)$$

avec le terme croisé qui s'écrit $S_{mc}(q) = \sqrt{S_{mm}(q)S_{cc}(q)}$.

Dans ce cas, il suffit de deux contre-ions différents pour extraire les facteurs de structure partiels. Peut-on expérimentalement justifier l'équation 4.16 par rapport à l'équation 4.14? On peut remarquer que, pour un triplet de contre-ions différents (A, B, C), l'équation 4.16 est satisfaite si :

$$R_A(q) = \frac{[(I_A(q))^{1/2} - (I_C(q))^{1/2}]}{[(I_A(q))^{1/2} - (I_B(q))^{1/2}]} = \frac{Z_A - Z_C}{Z_A - Z_B} \quad (4.17)$$

et

$$R_B(q) = \frac{[(I_B(q))^{1/2} - (I_C(q))^{1/2}]}{[(I_B(q))^{1/2} - (I_A(q))^{1/2}]} = \frac{Z_B - Z_C}{Z_B - Z_A} \quad (4.18)$$

avec $R_A(q) + R_B(q) = 1$.

Sur la figure 4.9, en prenant le triplet (A, B, C)=(TMA, Na, CS) et les trois spectres de la figure 4.8, sont représentés $R_{TMA}(q)$ et $R_{Na}(q)$. Il est clairement visible sur cette figure que $R_{TMA}(q)$ et $R_{Na}(q)$ sont trouvés expérimentalement constants pour $0.28 < q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$, et valent respectivement 3 ± 0.17 et -2 ± 0.17 . Ceci justifie et valide l'équation 4.16.

Notons ici que le fait que $R_{TMA}(q)$ soit constant indique qu'il n'y a pas de modification du profil des monomères par ces contre-ions. Les ions TMA^+ n'induisent donc pas d'effet de taille dans les micelles de copolymère 590/43.

Remarquons maintenant que $R_{TMA}(q)$ et $R_{Na}(q)$ sont, d'après les équations 4.17 et 4.18, fonctions des charges effectives des contre-ions : $R_{TMA}(q) = (Z_{TMA} - Z_{Cs}) / (Z_{TMA} - Z_{Na})$ et $R_{Na}(q) = (Z_{Na} - Z_{Cs}) / (Z_{Na} - Z_{TMA})$.

Les deux valeurs expérimentales de $R_{TMA}(q)$ et $R_{Na}(q)$ permettent de déduire les charges effectives expérimentales des contre-ions. En utilisant les valeurs des volumes molaires partiels de la Table 4.1, les valeurs de $R_{TMA}(q)$ et $R_{Na}(q)$ sont satisfaites en prenant pour chaque contre-ions son volume molaire moyen (moyenne du volume molaire hydraté et du volume molaire sec) : il faut utiliser pour les contre-ions les $\langle Z_{eff} \rangle$ (moyenne de Z_{eff_H} et de Z_{eff_S}). Notons que le produit $(r_0 \langle Z_{eff} \rangle)$ détermine la valeur des contrastes pour les ions TMA^+ , Na^+ et Cs^+ pour toutes expériences de DXPA.

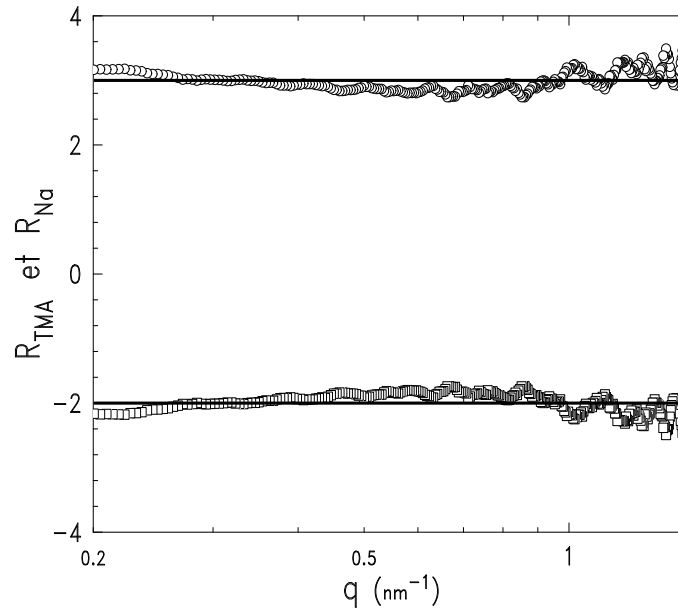


FIG. 4.9 – Rapport $R_{TMA}(q)$ et $R_{Na}(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q . Les deux rapports sont constants dans la gamme de vecteur de diffusion étudiée, et valent respectivement 3 ± 0.17 (\circ) et -2 ± 0.17 (\square). Ce résultat indique que l'équation 4.16 modélise la diffusion de la couronne.

4.3.4 Extraction des facteurs de structure partiels

D'après l'équation 4.16, il suffit de deux spectres avec des contre-ions différents pour extraire les facteurs de structure partiels. Ces facteurs de structure sont déterminés pour les différents couples de contre-ions. Les résultats (non représentés ici) sont identiques aux erreurs expérimentales près quel que soit le couple de contre-ions utilisé. La moyenne est alors effectuée pour obtenir les facteurs de structure partiels finaux.

Le facteur de structure partiel monomère/monomère

Le facteur de structure partiel monomère/monomère $S_{mm}(q)$ obtenu est représenté sur la figure 4.10. Ce facteur de structure doit être cohérent avec le profil de diffusion obtenu en DNPA (Chapitre 3). Ce dernier est représenté sur la figure 4.10 en ligne discontinue. Notons que nous l'avons arbitrairement ramené à la même hauteur de diffusion, car c'est la forme des profils qui nous intéresse.

Les deux profils sont en bon accord. Le facteur de structure partiel monomère/monomère déduit à la même forme que le profil de diffusion des monomères de la couronne obtenu en DNPA. Les corrélations monomère/monomère sont donc compatibles avec la diffusion d'un bâton. On peut toutefois noter une différence aux grands vecteurs de diffusion.

Aux grands vecteurs de diffusion, le profil d'un bâton est sensible à l'épaisseur de celui-ci. Jusqu'à présent, cette épaisseur n'a pas été prise en compte. Néanmoins, il est évident d'après les tailles obtenues pour la couronne que les chaînes chargées sont étendues mais ne sont

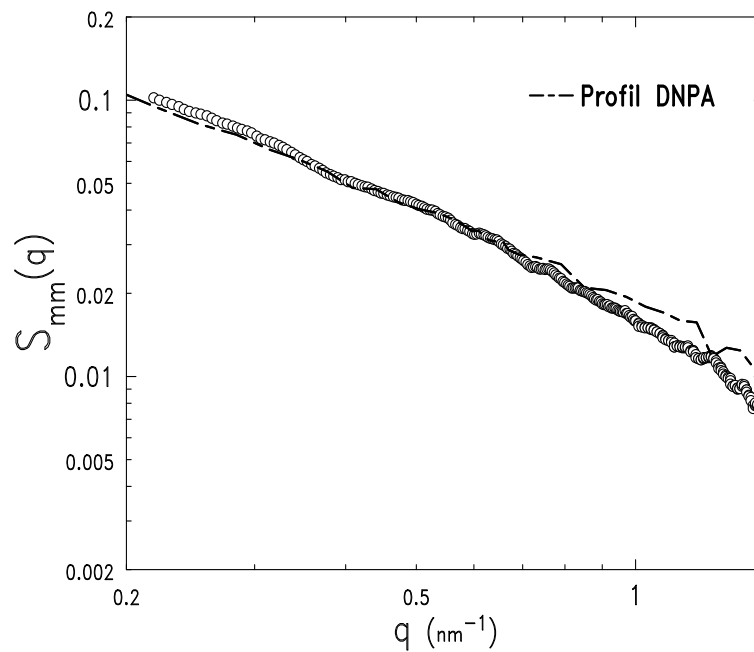


FIG. 4.10 – Facteur de structure partiel $S_{mm}(q)$ pour le copolymère 590/43 à une concentration en polymère de $c = 10c^*$. La ligne discontinue représente le profil de diffusion obtenu en DNPA à la même concentration (Chapitre 3).

pas strictement étirées. La conformation d'une chaîne de la couronne est un bâton admettant aussi une dimension transversale, une épaisseur. Aux grands vecteurs de diffusion, le facteur de forme d'un tel bâton s'écrit comme :

$$P(q) = \frac{\pi}{qL} \left[\frac{2J_1(qE)}{qE} \right]^2 \quad (4.19)$$

où E est l'épaisseur du bâton et le terme π/qL représente la forme asymptotique de l'élongation du bâton.

Si nous ajustons les profils de la figure 4.10 par un tel facteur de forme, nous obtenons un bâton de longueur $L = 110$ nm (à partir de la courbe DNPA, voir la discussion plus en avant) et d'épaisseur $E = 1.2$ nm et $E = 0.7$ nm pour le profil de diffusion de la couronne en DNPA et pour le facteur de structure partiel $S_{mm}(q)$, respectivement. La longueur du bâton trouvée, $L = 112$ nm, est en bon accord avec l'estimation précédente de la taille de la couronne des micelles de copolymère 590/43, $L = 106$ nm (Chapitre 3). L'épaisseur est trouvée plus importante en DXPA qu'en DNPA. Les neutrons sont sensibles principalement aux atomes C et H et peu aux groupements SO_3^- , tandis que pour les rayons X c'est l'inverse. Ainsi, en DNPA, la diffusion des monomères provient essentiellement du squelette des monomères (squelette hydrophobe), tandis qu'en DXPA c'est le groupement SO_3^- qui fait la diffusion. Ces groupements étant placés en position extérieure, il apparait normal de trouver une épaisseur de bâton légèrement plus grande en DXPA qu'en DNPA.

Notons que la détermination de L à partir des données de DXPA n'est pas assez précise car

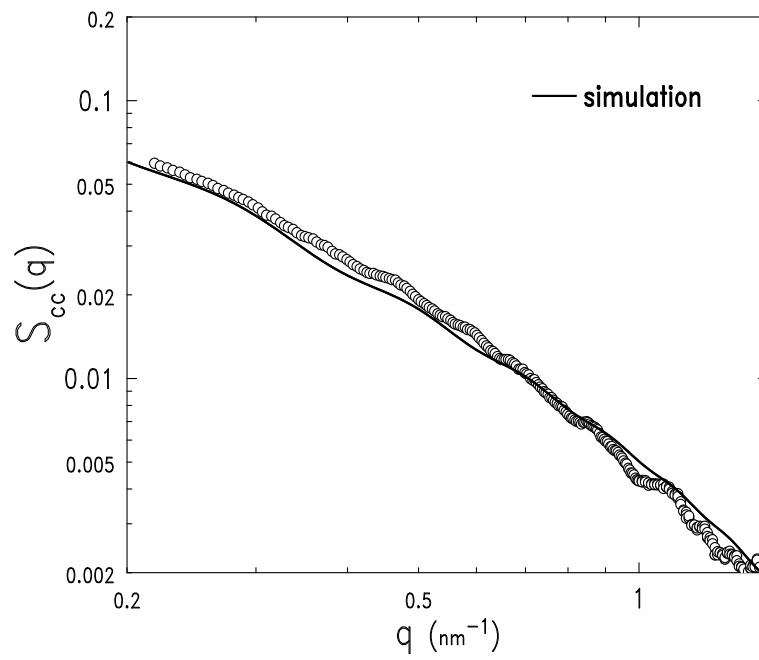


FIG. 4.11 – Facteur de structure partiel $S_{cc}(q)$ pour le copolymère 590/43 à une concentration en polymère de $c = 10c^*$. La ligne continue représente une simulation de ce facteur de structure par un modèle de boîte.

cette valeur dépend fortement de la valeur exacte du volume molaire partiel de diffusion des monomères PSS_d qui n'est pas explicitement connue. Nous déduisons cette valeur en imposant $L = 109$ nm (moyenne des valeurs obtenues par DNPA et DQEL, voir plus haut). Cela conduit à une valeur de $Z_{effm} = 28.14$ qui correspond à un volume molaire partiel de diffusion de 122 cm³/mol. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs de la littérature (Table 4.1 et la discussion sur les volumes dans la partie 4.1.3 de ce chapitre).

Nous avons montré qu'il est possible d'extraire le facteur de structure partiel monomère/monomère des bras de la couronne des micelles de copolymère 590/43, en accord avec le profil obtenu par DNPA. Examinons maintenant le facteur de structure partiel contre-ion/contre-ion.

Le facteur de structure partiel contre-ion/contre-ion

Sur la figure 4.11 est représenté le facteur de structure partiel contre-ion/contre-ion obtenu. Ce facteur de structure est comparé à celui obtenu par des calculs numériques (effectués par L. Belloni du service de Chimie Moléculaire de Saclay) déterminant le profil des contre-ions autour d'un bâton selon un modèle de cellule[16] où l'électrostatique de chaque cellule est donnée par l'approche de Poisson-Boltzmann (chapitre 1). Le résultat du calcul est représenté sur la figure 4.11 avec comme paramètres : la taille des cellules est de 30 nm (correspondant à l'espace moyen pouvant être occupé par une chaîne de la couronne), un nombre de monomère de 590, une taille de bâton de 109 nm et un taux de sulfonation de $f = 0.8$ (les trois derniers paramètres sont des paramètres fixés par le copolymère).

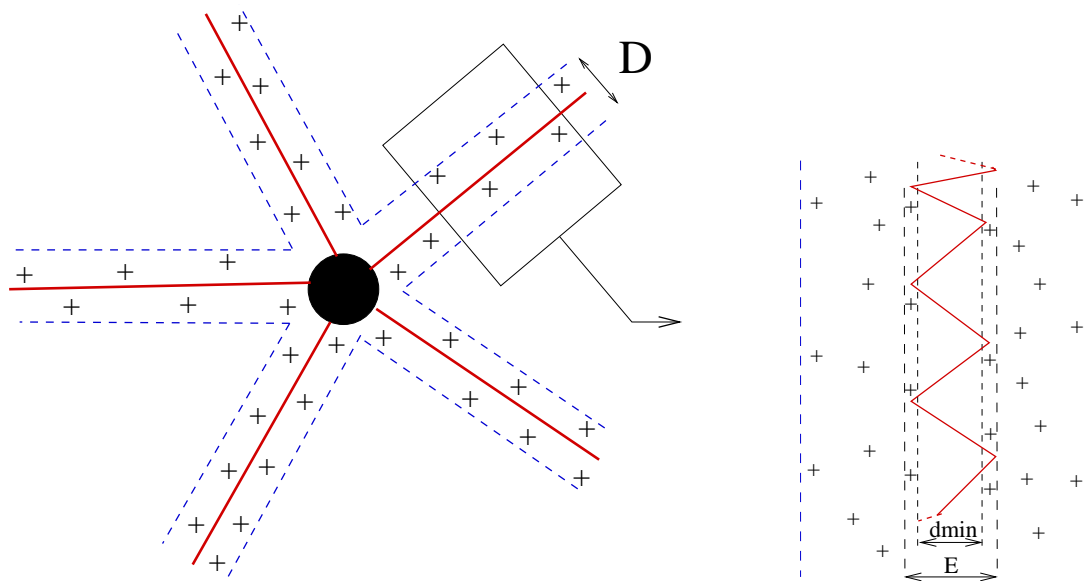


FIG. 4.12 – *Modèle de la distribution des contre-ions à l'intérieur des micelles du copolymère 590/43. A gauche* : Illustration de la localisation des contre-ions autour de chaque bras de la micelle selon une distribution de chaînes polyelectrolytes isolées. **A droite** : Illustration sur une partie de la chaîne polyelectrolyte de la distance minimale d'approche des contre-ions, d_{min} , en considérant que la chaîne polyelectrolyte n'est pas un bâton parfait mais admet une épaisseur E .

Le calcul est trouvé en bon accord avec le facteur de structure partiel $S_{cc}(q)$ extrait. Chaque chaîne ne voit que son propre nuage de contre-ion dont la distribution n'est pas modifiée par la présence des autres chaînes et les contre-ions sont en grande majorité contenus dans un tube de taille D autour des chaînes. Cette distribution est illustrée de manière schématique sur la figure 4.12 (à gauche).

Un résultat important du calcul est la détermination de la distance minimale d'approche des contre-ions par rapport au centre d'une cellule, c'est à dire par rapport à un bâton parfait d'épaisseur négligeable. Cette distance est trouvée égale à 0.6 nm. La valeur de la distance minimale d'approche des contre-ions est donc un peu plus petite que l'épaisseur du bâton trouvée à partir de $S_{mm}(q)$. Toutefois, le bâton n'est pas de densité homogène. Pour donner une image, nous pouvons voir, en première approche, la conformation des monomères comme une chaîne d'arpenteur. Il est alors parfaitement concevable que les contre-ions puissent s'approcher des monomères sur une distance plus petite que l'épaisseur du bâton. Ce modèle est schématisé sur la figure 4.12 (à droite).

Nous avons montré que le facteur de structure partiel contre-ion/contre-ion a été trouvé en parfait accord avec des calculs numériques déterminant le profil des contre-ions autour d'un bâton selon un modèle de cellule[16]. L'ensemble de la discussion et des résultats sur ces micelles de faible nombre d'agrégation peut être retrouvé dans la référence [17].

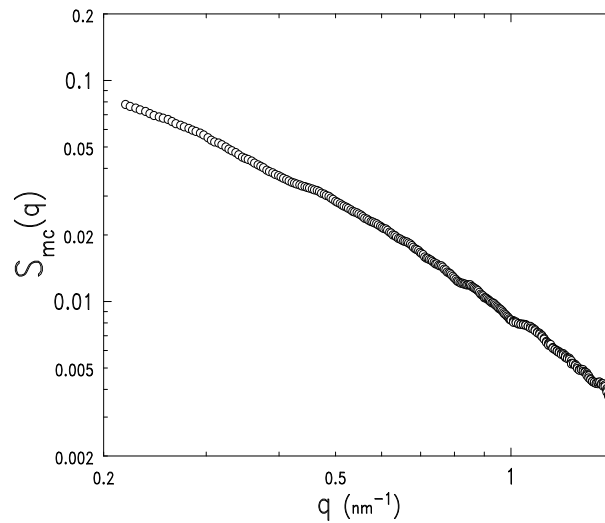


FIG. 4.13 – Facteur de structure partiel $S_{mc}(q)$ pour le copolymère 590/43 à une concentration en polymère de $c = 10c^*$. Ce facteur de structure est déduit par $S_{mc}(q) = \sqrt{S_{mm}(q)S_{cc}(q)}$.

Le facteur de structure partiel monomère/contre-ion

Nous avons représenté sur la figure 4.13, le facteur de structure $S_{mc}(q)$ obtenu. On ne peut pas dire grand chose de ce terme croisé puisque, de l'équation 4.16, il est simplement défini par $S_{mc}(q) = \sqrt{S_{mm}(q)S_{cc}(q)}$.

Examinons maintenant le cas de micelles de plus grand nombre d'agrégation.

4.3.5 Le cas du copolymère 251/52 en régime dilué

Le copolymère 251/52 possède un nombre d'agrégation de $p \sim 54$ soit deux fois plus grand que celui du copolymère 590/43. Il est donc intéressant d'étudier ce copolymère par DXPA, afin d'examiner l'influence du nombre d'agrégation. De plus, ce copolymère a été très étudié par DNPA[18].

On peut déjà souligner le caractère encore plus complexe de l'interprétation de ces spectres. Les facteurs de structure partiels ont été précédemment extraits à l'échelle des fluctuations. Ce régime est à plus grand vecteur de diffusion q pour le copolymère 251/52 (autour de 0.5 nm^{-1} (chapitre 3)). Ainsi, pour une gamme de vecteur de diffusion équivalente (q compris entre 0.15 et 2 nm^{-1}), la gamme de q , dans laquelle les fluctuations sont dominantes, est beaucoup plus petite. Dans le reste de la gamme de q , on a l'influence du profil de diffusion moyen (chapitre 3).

Les spectres de diffusion obtenus en DXPA pour des solutions de copolymère 251/52 à une concentration de $c = c^*/2.8$ sont représentés sur la figure 4.14 pour des contre-ions : TMA^+ , Na^+ , Cs^+ . Cette figure montre que les spectres de diffusion admettent tous une bosse autour de 0.5 nm^{-1} , c'est à dire autour du vecteur de diffusion à partir duquel commence la diffusion

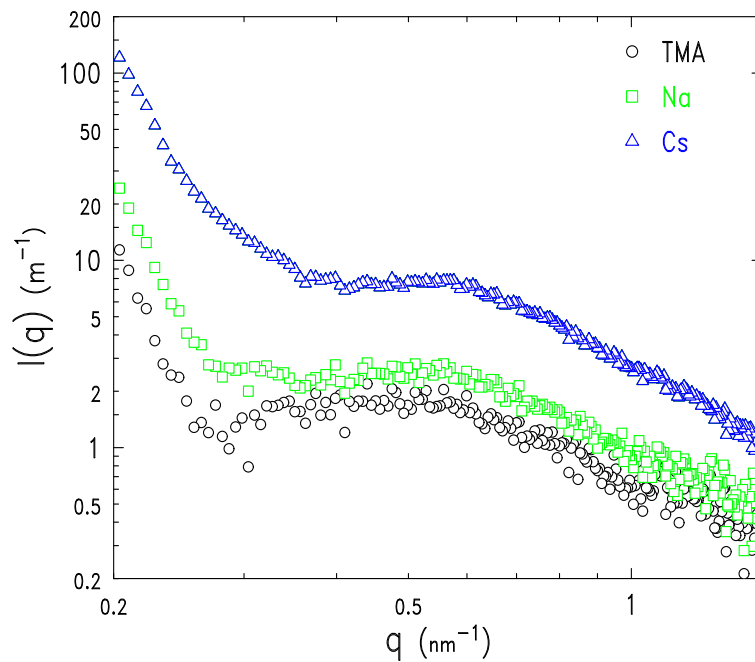


FIG. 4.14 – Intensité diffusée en DXPA par des solutions de copolymères 251/52 à une concentration en polymère de $c = c^*/2.85$ pour différents contre-ions : TMA^+ (\circ), Na^+ (\square), Cs^+ (\triangle). Nous voyons que tous les spectres admettent une bosse autour de $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$.

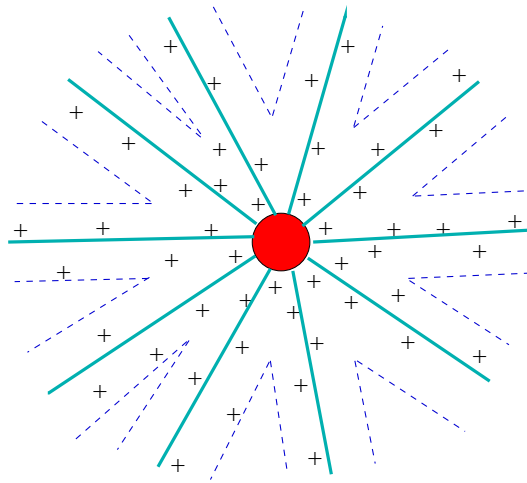


FIG. 4.15 – Modèle de la distribution des contre-ions à l'intérieur des micelles de copolymère 251/52. Vers l'extérieur de la micelle, sur une taille finie, les différents nuages de contre-ions n'interagissent pas entre eux. La distribution des contre-ions est, dans cette zone, celle trouvée pour les micelles de copolymère 590/43. Plus à l'intérieur de la micelle, le fort nombre d'agrégation provoque un recouvrement des nuages de contre-ions des différentes chaînes. Les contre-ions interagissent fortement entre eux et leur distribution est modifiée.

du profil local (chapitre 3).

Examinons ces spectres tel que nous l'avons fait pour le copolymère 590/43. Tout d'abord, nous remarquons que l'intensité diffusée augmente bien avec la densité de charges effectives des contre-ions. Par contre, on ne peut pas considérer l'influence des coeurs comme négligeable dans tous les cas. En effet ici, l'intensité absolue (intensité à $q \rightarrow 0$) du signal des coeurs est égale à $K = 3.37c \text{ m}^{-1}$ avec c la concentration en polymère en *wt%*. Pour une concentration de $c = c^*/2.8$ comme représenté sur la figure 4.14, cela donne une intensité absolue du signal des coeurs de $K = 2.3625 \text{ m}^{-1}$. Bien que dans la gamme de q explorée, le signal des coeurs soit en partie décroissant (chapitre 3), il est clair sur la figure 4.14 que ce signal n'est pas négligeable par rapport à l'intensité de tous les spectres obtenus : elle peut être négligée uniquement dans le cas du Cs^+ . De plus une simple soustraction aux spectres (Na^+ et TMA^+) de $KP_{sphere}(q)$, où $P_{sphere}(q)$ est le facteur de forme des coeurs (chapitre 3), ne semble pas suffisante. En effet, si on regarde les rapports $R_{TMA}(q)$ et $R_{NA}(q)$ (comme définis plus haut dans ce chapitre) avant et/ou après la soustraction, ceux-ci ne sont pas trouvés constants. On ne peut donc pas appliquer ici l'équation 4.16. Si on applique alors l'équation 4.14, le $S_{mm}(q)$ déduit admet toujours une bosse autour de 0.5 nm^{-1} et n'est donc pas en accord avec le signal diffusé en DNPA (chapitre 3). Cela indique que l'ensemble du spectre ne peut pas être modélisé par l'équation 4.14.

Il faut tenir compte du signal des coeurs pour les spectres avec des contre-ions Na^+ et TMA^+ , et donc aussi des possibles corrélations coeur/couronne et coeur/contre-ions. Ceci est visible sur la figure 4.14, où l'on voit que les spectres TMA^+ et Na^+ sont différents du spectre Cs^+ : autour de 0.3 nm^{-1} , ils admettent un trou de corrélation qui n'est pas visible sur le spectre Cs^+ .

De plus il faut compte du profil de diffusion moyen. Nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à bien modéliser ce profil moyen, car la situation n'est pas aussi simple qu'en DNPA. En DXPA, nous ne savons pas quel contraste prendre pour la couronne dans le profil moyen. En effet, nous devons tenir compte de la condensation des charges qui est une des inconnues du problème.

L'absence de trou de corrélation et la présence d'une bosse sur le spectre Cs^+ suggère qu'il existe de fortes corrélations entre contre-ions dans la micelle. Ces fortes corrélations peuvent être vue comme le résultat de l'influence du nombre de bras. Les nuages de contre-ions de chaînes voisines interagissent entre eux, ce qui modifie leur distribution. La situation en est d'autant plus compliquée. Nous avons illustré de manière schématique, l'influence de l'interaction des nuages de contre-ions entre eux sur leur distribution sur la figure 4.15.

L'étude ces spectres de diffusion du copolymère 251/52 n'est pas un sujet clos.

4.3.6 Conclusion

Nous avons montré dans cette section que nous pouvions extraire les différents facteurs de structure partiels d'une couronne polyélectrolyte par DXPA.

Les résultats obtenus dans le cas de couronnes avec un faible nombre de bras, ont été trouvés, pour le facteur de structure monomère/monomère, en très bon accord avec le profil de diffusion équivalent obtenu en DNPA, et pour le facteur de structure contre-ion/contre-ion, en accord avec une absence d'interaction des nuages de contre-ions de différentes chaînes. Notons

que dans cette étude, les charges effectives des contre-ions ont été discutées et déterminées expérimentalement, ce qui est un point primordial à toutes interprétations des données en DXPA.

Nous n'avons pas réussi à extraire des facteurs de structure partiels, notamment un $S_{mm}(q)$ en accord avec les expériences de DNPA, à partir des spectres obtenus pour un copolymère ayant un fort nombre d'agrégation. Néanmoins, il semble dans ce cas, que les différents nuages de contre-ions interagissent fortement entre eux.

4.4 Conclusion du Chapitre 4

Le but de ce chapitre était de déterminer les facteurs de structure partiels des couronnes de nos micelles, par DXPA. Nous voulions démontrer que la diffusion des contre-ions complique l'interprétation des spectres.

Le nécessité de devoir étudier des solutions similaires, mais avec des contre-ions différents, demande une préparation délicate des échantillons. Le résultat des dialyses, technique qui permet de faire l'échange des ions, n'est pas facile à maîtriser. Cela demande une forte caractérisation des échantillons après dialyse aussi bien en concentration en polymère qu'en concentration en électrolyte.

Avec des échantillons de même concentration mais avec différents contre-ions sont obtenus, nous avons montré que nous pouvions extraire les différents facteurs de structure partiels de la couronne. Il faut au moins trois échantillons différents pour déterminer les charges effectives des contre-ions. Deux échantillons différents suffisent si le signal obtenu est purement un signal de forme. Nous avons obtenu de très bons résultats dans le cas des brosses ayant un faible nombre d'agrégation : les monomères de la couronne sont trouvés étendus et entourés de leur nuage de contre-ion. La distribution des contre-ions se fait comme si chaque chaîne était seule. Les chaînes ne perturbent pas la distribution des contre-ions d'une autre chaîne.

Bibliographie

- [1] J.P. Cotton, in *Neutron and light scattering*, P. Lindner, T. Zemb eds. (Elsevier, Amsterdam 1991), p.3.
- [2] <http://www.esrf.fr>
- [3] <http://www.lure.u-psud.fr>
- [4] H.L. Friedman, C.V. Krishnan, *Thermodynamics of ion hydratation in Water volume 3, Aqueous solutions of simple electrolytes : a comprehensive treatise*, F. Franks ed. (Plenum Press, New York 1973).
- [5] C. Tondre, R. Zana, *Apparent molal volumes of polyelectrolytes in aqueous solutions*, J. Phys. Chem. **76**, 3451 (1972).
- [6] Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide ed. (80th edition CRC press Boca Raton, 1999-2000).
- [7] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, New York 1991, 2nd edition), p110.
- [8] J.P. Cotton, *DNPA : introduction et variations de contrastes*, J. Phys. IV (France) **9**, Prl-21 (1999).
- [9] F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (Dekker, New York 1971).
- [10] W. Essafi, *Structure des polyélectrolytes fortement chargés*, Thèse de doctorat de l'université Paris VI (1996).
- [11] K. Sumaru, H. Matsuoka, H. Yamaoka, G.D. Wignall, *Evaluation of the counterion distribution around spherical micelles in solution by small angle neutron scattering*, Phys. Rev. E. **53**, 1744 (1996).
- [12] M. Heinrich, *Structure de solutions aqueuses de polyélectrolytes en étoiles*, Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg (1998).
- [13] W. Groenewegen, A. Lapp, S.U. Egelhaaf, R.C. van der Maarell, *Counterion distribution in the coronal layer of polyelectrolyte diblock copolymer micelles*, Macromolecules **33**, 4080 (2000).
- [14] J.P. Cotton, in *Neutron and light scattering*, P. Lindner, T. Zemb eds. (Elsevier, Amsterdam 1991), p.19.
- [15] G. Porod, *Small Angle X-ray Scattering*, O. Gattler and O. Kratky eds. (Academic Press, London 1982).

- [16] R.M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter-ions*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **37**, 579 (1951).
- [17] F. Muller, P. Fontaine, M. Delsanti, L. Belloni, J. Yang, Y.J. Chen, J.W. Mays, P. Lesieur, M. Tirrell, P. Guenoun, *Counterion distribution in a spherical charged brush*, soumis à Eur. Phys. J. E. (2001).
- [18] F. Muller, M. Delsanti, L. Auvray, J. Yang, J.W. Mays, B. Demé, M. Tirrell, P. Guenoun, *Ordering of urchin-like charged copolymer micelles : Electrostatic, packing and polyelectrolyte correlations*, Eur. Phys. J. E **3**, 45 (2000).

Chapitre V

Chapitre 5

Comportement des micelles sous électrophorèse capillaire

Ce chapitre est consacré à l'étude des solutions de copolymères neutres-chargés dissymétriques par électrophorèse capillaire. Le but premier de ces expériences est de déterminer la concentration micellaire critique de ces solutions en utilisant cette technique. En effet, il existe peu de méthodes expérimentales permettant la mesure de concentrations aussi faibles que les concentrations micellaires critiques des solutions de copolymères : l'électrophorèse capillaire est un bon candidat. Ces expériences d'électrophorèse capillaire ont commencé en collaboration avec P. Gareil et H. Cottet de Chimie Paris, spécialistes de la méthode, avant que le travail présenté dans ce manuscrit ne soit entrepris. Devant les résultats surprenants obtenus, et ayant la possibilité d'effectuer nous-mêmes de telles expériences à l'université de La Rochelle, nous les avons reproduites sur un autre appareil. Notons que les résultats présentés dans ce chapitre peuvent être retrouvés dans la référence [1].

Nous commencerons ce chapitre, en décrivant les bases de l'électrophorèse capillaire dans la section 5.1. Nous ne décrirons pas toute la théorie de cette technique, mais uniquement les principes de bases permettant de comprendre les expériences effectuées. Les configurations expérimentales seront détaillées. Nous discuterons, dans la section 5.2, les résultats obtenus.

5.1 L'électrophorèse capillaire

5.1.1 Introduction

L'électrophorèse capillaire est une technique permettant la séparation de solutés. Elle est basée sur la différence de migration électrique de ceux-ci. L'utilisation de capillaires de très faibles diamètres (diamètre interne $< 100\mu m$) permet de limiter l'échauffement et la diffusion radiale des solutés dans le capillaire tout en utilisant de forts champs électriques (pouvant aller jusqu'à 1000 V/cm). C'est une expérience de grande résolution : elle est capable de détecter de très faibles concentrations et d'effectuer la séparation d'espèces très proches. Elle permet, de plus, des analyses rapides mettant en jeu des mécanismes de transport et de séparation différents de ceux de la chromatographie classique.

L'électrophorèse capillaire s'est révélée être une méthode très utile dans la séparation et la caractérisation de molécules biologiques comme l'ADN et les protéines. Elle présente l'avantage de permettre une étude des solutions dans des conditions proches de leurs utilisations habituelles (pas de traitement spécifique lourd). L'application de cette méthode aux objets composites tels que les micelles est encore un domaine peu exploré.

5.1.2 La mobilité électrophorétique

La mobilité mesurée

Nous avons décrit au cours du Chapitre 4, le principe de base de l'électrophorèse capillaire lorsque nous avons utilisé cette méthode pour la détection des contre-ions. Rappelons simplement ici, qu'elle consiste à injecter les solutés dans un capillaire rempli de solution tampon (électrolyte) servant à la séparation (et empêchant les solutés de s'adsorber sur les parois du capillaire), puis à appliquer une différence de potentiel entre les deux extrémités du capillaire. Les solutés vont migrer d'une extrémité à l'autre, et seront détectés lors de leur passage. La détection se fera toujours, dans notre cas, par mesure d'absorbance.

Si l'on note la longueur du capillaire L (en cm), l la distance le long du capillaire (en cm) où se fait la détection, U la tension appliquée (en V) et t_m le temps de migration (en s) (temps mis avant de détecter le passage des solutés), la mobilité mesurée s'exprime par :

$$\mu_m = \frac{lL}{Ut_m} \quad (5.1)$$

Ce qui donne en fonction du champ électrique $E = U/L$:

$$\mu_m = \frac{l}{Et_m} \quad (5.2)$$

La mobilité μ_m est exprimée en $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$.

Il faut retirer à cette mobilité la mobilité de la solution tampon.

La mobilité électroosmotique

La mobilité de la solution tampon est appelée mobilité électroosmotique. La solution tampon ne reste pas inerte. Elle s'écoule pendant la durée d'une expérience. La mesure de la mobilité électroosmotique se fait en injectant une espèce neutre dans le capillaire : cette espèce est donc insensible au champ électrique appliqué. Elle migrera le long du capillaire en suivant l'écoulement de la solution tampon. Cette mesure est indispensable pour pouvoir déterminer la mobilité électrophorétique des solutés étudiés. Nous la noterons μ_{eo} .

La mobilité électrophorétique

C'est cette mobilité qui mesure vraiment la capacité de migration d'une espèce. Elle s'exprime simplement par la différence entre μ_m et μ_{eo} :

$$\mu_{ep} = \mu_m - \mu_{eo} \quad (5.3)$$

elle s'exprime donc aussi en $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$.

La connaissance de cette mobilité électrophorétique est la base même des expériences menées dans ce chapitre.

5.1.3 Mobilité électrophorétique d'un copolymère dibloc

La mobilité électrophorétique d'un copolymère dibloc tel que ceux que nous utilisons n'est pas simple à modéliser. De récentes approches théoriques se sont intéressées à la modélisation de la mobilité électrophorétique d'objets composites (objets constitués de différentes sous unités ayant des mobilités électrophorétiques différentes)[2, 3]. Notamment le modèle développé dans la référence [3] par Long et Ajdari tient en compte la distribution des charges et les coefficients de friction hydrodynamique des différentes sous-unités.

Dans notre cas, il y a deux sous-unités : la partie polyélectrolyte de mobilité électrophorétique μ_1 , et la partie neutre de mobilité électrophorétique nulle. Le modèle de Long et Ajdari donne une mobilité pour une chaîne de copolymère, lorsqu'il n'y a pas couplage hydrodynamique entre les deux parties, de :

$$\mu = \frac{f_1 \mu_1}{f_1 + f_0} \quad (5.4)$$

où f_1 et f_0 sont les coefficients de friction hydrodynamique de la partie chargée et de la partie neutre, respectivement.

Lorsqu'une chaîne polymère a une conformation en pelote, le coefficient de friction vaut $6\pi\eta R$, avec R le rayon de gyration. Lorsqu'une chaîne est étirée, le coefficient de friction s'écrit $2\pi\eta L$, avec L la longueur de la chaîne étirée. L'analyse du passage d'une conformation à l'autre en fonction du champ électrique appliqué peut être trouvé dans [3, 4].

Le modèle de Long et Ajdari permet aussi d'estimer la mobilité électrophorétique d'une micelle. Une micelle est constituée d'un coeur neutre de coefficient de friction hydrodynamique $6\pi\eta R_c$ et d'une couronne de PSS de coefficient de friction hydrodynamique $6\pi\eta R_s$ avec $R_s \sim R_h - R_c$ où R_h est le rayon hydrodynamique des micelles. Bien que nous ayons montré précédemment que les chaînes de la couronne micellaire sont étirées, la configuration sphérique fait que le coefficient de friction hydrodynamique de la couronne micellaire est celui d'une sphère (proche de la pelote) et non pas celui d'une chaîne étirée.

En appliquant l'équation 5.4, la mobilité d'une micelle s'écrit[4] :

$$\mu_{micelle} = \mu_{PSS} \frac{R_s}{R_h} \quad (5.5)$$

Nous avons tous les éléments pour modéliser les résultats expérimentaux. Examinons maintenant les configurations expérimentales utilisées.

5.1.4 Les configurations expérimentales

Conditions opératoires

Les capillaires utilisés sont des capillaires de silice vierge (à Chimie Paris et à la Rochelle). Le diamètre intérieur est dans les deux cas de $50 \mu\text{m}$, la longueur totale du capillaire est de

33.5 cm (à Chimie Paris) et de 70 cm (à la Rochelle). La distance jusqu'au détecteur est de 25 cm (à Chimie Paris) et de 40 cm (à la Rochelle).

Les tensions appliquées sont fixées (hors étude de l'influence du champ électrique appliqué) à 7.5 kV lors des expériences à Chimie Paris et à 20 kV à la Rochelle.

La solution tampon est une solution de Borate de Sodium à une concentration de 40 mM et à un pH de 9.2 (force ionique de 20 mM).

Le marqueur de flux électroosmotique est l'oxyde de mésityle.

L'injection s'effectue de manière hydrodynamique à 50 mbar (temps d'injection de 3s) pour les expériences à Chimie Paris et de manière hydrostatique (temps d'injection de 0.5 à 2s) à la Rochelle.

La détection se fait par détection de l'absorption UV à une longueur d'onde de 225 nm.

Les solutions

Nous avons étudié principalement des solutions composées des copolymères 227/48, 404/25 et 257/21. Notons que ce dernier n'a pas du tout été étudié par une autre technique! Les caractéristiques des solutions des deux premiers copolymères peuvent être trouvées dans le chapitre 2 et dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Dans tous les cas, une solution mère est préparée dans de l'eau pure. Les différents échantillons sont préparés par dilution de la solution mère dans la solution tampon.

Les expériences sont effectuées quelques minutes après dilution. Les concentrations en polymère sont faibles, autour de 0.03 wt%. Toutefois, notons que des expériences réalisées avec des échantillons plus anciens n'ont pas montré de différences dans les résultats.

5.2 Les résultats

Nous avons représenté sur la figure 5.1, les électrophérogrammes obtenus pour les trois copolymères à une concentration de 0.03 wt%. Si nous laissons de côté le pic noté **M** qui est le pic du marqueur de flux électroosmotique, tous les électrophérogrammes obtenus comportent deux pics quel que soit le copolymère. Ils sont notés pic 1 et pic 2 sur la figure. Nous avons regroupé les mobilités électrophorétiques déduites pour ces deux pics dans la Table 5.1 en fonction de la nature du copolymère.

La structure majoritaire dans les solutions est, d'après les résultats obtenus dans les précédents chapitres, celle des micelles. Comme le pic 1 est le pic majoritaire, il est raisonnable de l'attribuer, en première approche, aux micelles. De plus, ce pic est plus large que le pic 2, ce qui est cohérent avec une polydispersité en taille plus importante et donc compatible avec une structure auto-associée comme des micelles.

D'après l'équation 5.5, nous pouvons tester l'attribution de ce pic. L'application pour le copolymère 227/48 donne une valeur mobilité électrophorétique théorique de $-36 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Nous obtenons une valeur expérimentale de $-34.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Pour le copolymère 404/25, la valeur théorique est trouvée de $-39.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour une valeur expérimentale de $-36.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Les valeurs des mobilités électrophorétiques sont cohérentes entre le modèle et l'expérience pour attribuer le pic 1 aux micelles.

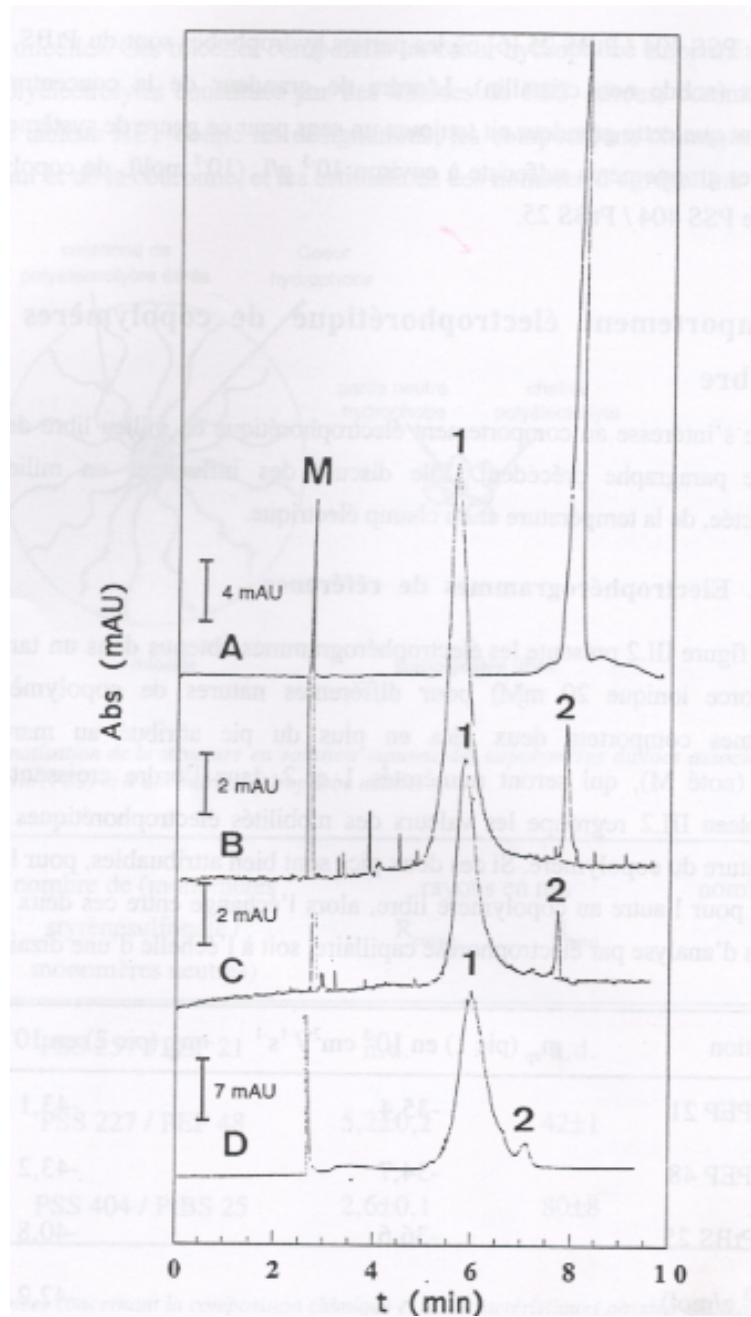


FIG. 5.1 – *Electrophérogrammes des copolymères et d'un PSS de taux de sulfonation de 0.9, dans le borate de sodium 40 mM, pH=9.2. A : PSS, B : copolymère 227/48, C : copolymère 257/21, D : copolymère 404/25. La concentration des copolymères est de 0.03 wt% et celle du PSS de 0.05 wt%. Le marqueur neutre est indiqué sur le graphe par M. La tension appliquée est de 7.5 kV. La température est de 27°C.*

Pour le copolymère 257/21, la mobilité électrophorétique observée est de $-35.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Bien que nous ne connaissons pas la taille des micelles ni le nombre d'agrégation, on peut remarquer qu'il possède environ le même nombre total de monomères que le copolymère 227/48 : la partie PSS est un peu plus grande mais le nombre de monomères neutres est deux fois plus petit pour le copolymère 257/21 que pour le copolymère 227/48. Il est alors raisonnable de considérer que le coeur des micelles de copolymère 257/21 est plus petit que celui des micelles de copolymère 227/48, tandis que leurs tailles de couronne micellaire sont très proches l'une de l'autre. D'après l'équation 5.5, on s'attend donc à trouver une mobilité électrophorétique supérieure pour le copolymère 257/21 par rapport à celle du copolymère 227/48. Les mobilités observées sont dans ce sens.

Nous pouvons donc attribuer le pic 1 aux micelles. Il nous faut montrer à quelle population correspond le pic 2.

Tout d'abord, on peut penser que ce pic provient d'impuretés anioniques. Toutefois, le rapport des aires corrigées (par le temps de migration) des deux pics n'est pas modifié après dialyse des échantillons. Ceci exclut que le pic 2 provienne d'impuretés.

On peut attribuer le pic 2 à des chaînes PSS (chaînes de copolymère ayant perdu leur partie neutre). Cette hypothèse a été réfutée par ajout de tensioactifs neutres dans les solutions[4]. Cet ajout montre clairement que la position du pic 2, et elle seule, est modifiée par le tensioactif. Ce résultat signifie que la population correspondant au pic 2 est capable de s'associer au tensioactif neutre, ce qui exclut les chaînes linéaires de PSS.

La seule hypothèse plausible pour le pic 2, est qu'il correspond aux chaînes libres de copolymères. Cette hypothèse implique que la concentration en chaînes libres n'est pas du tout négligeable par rapport à la concentration en micelles comme on peut l'attendre : la concentration en chaînes libres dans nos solutions est prédite pour être très faible (environ $10^{-6} \text{ wt}\%$). Cela implique que nous ne sommes pas dans le cas d'une cmc classique ou bien que les solutions sont hors équilibre. Nous développerons plus en détail ce point dans le prochain paragraphe. Toutefois cette attribution du pic 2 est cohérente avec l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

La question suivante peut toutefois se poser : pourquoi la mobilité électrophorétique d'une chaîne de copolymère est-elle si proche de la mobilité électrophorétique d'une chaîne PSS (Table 5.1) ? En effet, le nombre de monomères de la partie neutre des copolymères représente de 6 à 20% du nombre de monomères total pour tous les cas étudiés ici. On peut donc s'attendre, en première approche, à ce que la mobilité électrophorétique d'une chaîne de copolymère soit modifiée, par rapport à celle d'une chaîne linéaire, par la présence de ces monomères.

La mobilité électrophorétique d'une chaîne de copolymère peut être modélisée grâce à l'équation 5.4. En exprimant, les coefficients de friction hydrodynamique en fonction des rayons de gyration des deux parties, on peut écrire :

$$\mu = \mu_{PSS} \left[\frac{1}{1 + \frac{R_{neutre}}{R_{PSS}}} \right] \quad (5.6)$$

avec R_{neutre} et R_{PSS} , les rayons de gyration en solution de la partie neutre et de la partie chargée, respectivement, d'une chaîne libre de copolymère.

Copolymère	μ_{ep1} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_{ep2} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
227/48	$-34.7 \cdot 10^{-5}$	$-43.2 \cdot 10^{-5}$
257/21	$-35.4 \cdot 10^{-5}$	$-43.1 \cdot 10^{-5}$
404/25	$-36.6 \cdot 10^{-5}$	$-40.8 \cdot 10^{-5}$
PSS	-	$-42.2 \cdot 10^{-5}$

TAB. 5.1 – Mobilités électrophorétiques obtenus pour les copolymères et le PSS pour les expériences présentées sur la figure 5.1.

Dans tous les cas étudiés, le rapport R_{neutre}/R_{PSS} est toujours petit devant 1 et donc μ n'est jamais très différent de μ_{PSS} .

L'attribution des pics 1 et 2 s'est effectuée et a été discutée pour une seule concentration en polymère. La variation ou non de l'aire de ces pics, en fonction de la concentration des solutions, permet d'étudier la manière dont évoluent les concentrations respectives des deux espèces correspondant aux pics.

Nous avons alors étudié des solutions de concentration de 0.03 wt% (solutions mères) à des concentrations de l'ordre de 0.001 wt%. Un résultat commun à tous les copolymères est obtenu : les aires corrigées des pics 1 et 2 augmentent linéairement avec la concentration. Ce résultat signifie que la concentration en micelles (pic 1) et surtout la concentration en chaînes libres (pic 2) augmentent linéairement avec la concentration en polymère, ce qui indique que nous ne sommes pas dans le cas d'une cmc classique ou bien que le système n'est pas à l'équilibre.

Le rapport de l'aire corrigée des deux pics, c'est à dire le rapport des concentrations, donne un taux de chaînes libres constant quelle que soit la concentration : il y a toujours entre 15 et 20% de chaînes libres dans les solutions.

Afin de tester si ce taux de chaînes libres n'est pas un artefact du processus de séparation, à cause d'une cinétique lente d'échange entre les deux populations par exemple, nous avons étudié les mobilités électrophorétiques et le rapport entre les aires corrigées des pics 1 et 2 en fonction de la température.

5.2.1 Influence de la température

Les expériences ont été réalisées pour des températures variant de 27 à 55°C. L'allure générale des électrophérogrammes est conservée (deux pics) pour toutes les températures. Les mobilités électrophorétiques déduites à chaque température sont représentées sur la figure 5.2 pour le copolymère 227/48 à une concentration de 0.03 wt%. Les mobilités sont normalisées par la mobilité électroosmotique afin de s'affranchir de l'augmentation de mobilité due à la diminution de la viscosité avec la température. Cette figure montre que la température n'a pas d'influence sur les mobilités électrophorétiques des deux pics.

Sur la figure 5.2, le rapport des aires corrigées des deux pics est aussi représenté : lui non plus ne semble pas affecté de manière significative par la température.

Ces résultats montrent que si il y a une cinétique d'échange lente entre les deux populations,

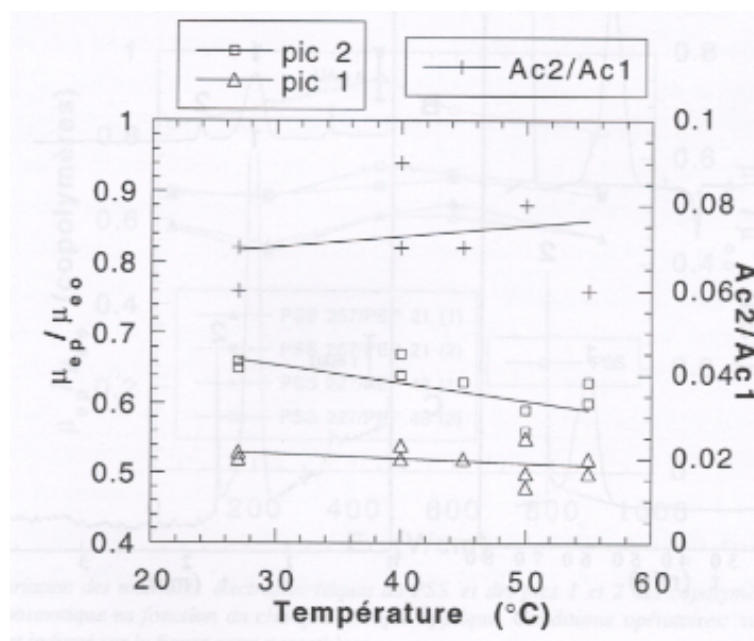


FIG. 5.2 – Mobilités électrophorétiques des pics 1 et 2, et rapport des aires corrigées des deux pics pour le copolymère 227/48 à une concentration de 0.03 wt% en fonction de la température. Les légendes sont indiquées sur la figure. Les mobilités électrophorétiques sont normalisées par la mobilité électroosmotique afin de s'affranchir de l'augmentation de la mobilité due à la diminution de la viscosité avec la température. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles de la figure 5.1.

celle-ci n'est pas modifiée dans la gamme de température étudiée. Il n'a malheureusement pas été possible d'aller plus haut en température (de manière contrôlée) sur les deux appareils dont nous disposons.

Des résultats similaires ont été obtenus pour le copolymère 257/21. Examinons maintenant l'influence du champ électrique appliqué.

5.2.2 Influence du champ électrique

Nous avons étudié l'influence du champ électrique sur les mobilités électrophorétiques des pics 1 et 2. Le domaine de variation du champ électrique appliqué est de 30 à 900 V/cm. Sur la figure 5.3, les mobilités électrophorétiques des copolymères 227/48 et 257/21 à une concentration de 0.03 wt% en fonction du champ électrique appliqué sont représentées. La mobilité électrophorétique pour un PSS de taux de sulfonation de 0.9 est aussi représentée. Les mobilités électrophorétiques sont normalisées par la mobilité électroosmotique pour corriger des effets d'échauffement.

La figure 5.3 montre clairement que les mobilités électrophorétiques des pics 1 et 2 ne dépendent pas du champ électrique appliqué dans la gamme étudiée. Toutefois, il est difficile de conclure car, dans cette gamme, la mobilité électrophorétique du PSS est elle aussi

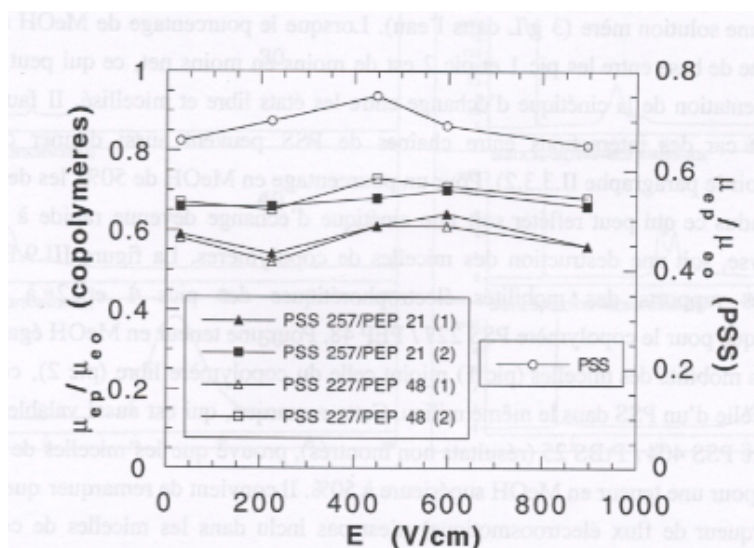


FIG. 5.3 – Mobilités électrophorétiques des pics 1 et 2 pour les copolymères 227/48 et 257/21 à une concentration de 0.03 wt% et pour un PSS de taux de sulfonation de 0.9 à une concentration de 0.05 wt%, en fonction du champ électrique appliqué. Les légendes sont indiquées sur la figure. Les mobilités électrophorétiques sont normalisées par la mobilité électroosmotique pour corriger des effets d'échauffement. Les conditions opératoires sont identiques à celles de la figure 5.1.

indépendante de la différence de potentiel. Il n'a pas été possible d'augmenter le champ électrique appliqué afin d'atteindre la gamme où la mobilité électrophorétique du PSS est modifiée.

5.3 Conclusion du Chapitre 5

Nous avons montré dans ce chapitre, que l'électrophorèse capillaire est une méthode intéressante pour l'étude de systèmes micellaires formés par des copolymères neutres-chargés dissymétriques. Deux pics ont été observés. Le pic majoritaire peut être attribué aux micelles. Le second pic peut être attribué aux chaînes de copolymères libres. L'ensemble des résultats montre que la cinétique d'échange entre les deux états est lente. L'influence de la température et du champ électrique appliqué a été étudiée : ces deux paramètres ne semblent avoir aucune influence sur les mobilités électrophorétiques des deux populations. Le résultat le plus inattendu provient du taux de chaînes libres trouvé : il est de l'ordre de 20% quel que soit le copolymère et quelle que soit la concentration. Ce résultat indique que les solutions sont soit hors équilibre ou que nous ne sommes pas dans le cas d'une cmc classique. Toutefois, remarquons que ce résultat n'est pas compatible avec les intensités absolues, des spectres de diffusion, obtenues en DNPA (Chapitre 3). En effet, dans ce cas, les intensités absolues sont cohérentes avec un taux de chaînes libres totalement négligeable par rapport aux micelles. Ces résultats contradictoires ne sont pas encore bien compris.

Bibliographie

- [1] H. Cottet, P. Gareil, F. Muller, P. Guenoun, M. Delsanti, J.W. Mays, *Capillary electrophoresis of associative diblock copolymers*, soumis à J. Chrom. A (2000).
- [2] D. Long, J.L. Viovy, A. Ajdari, *A Zimm model for polyélectrolytes in an electric field*, J. Cond. Matter **8**, 9471 (1996).
- [3] D. Long, A. Ajdari, *Electrophoretic mobility of composite objects in free solution : Application to DNA separation*, Electrophoresis **17**, 1161 (1996).
- [4] H. Cottet, *Caractérisation physico-chimique de polyélectrolytes par électrophorèse capillaire*, Thèse de l'université Paris 6 (1999).

Conclusion générale

Conclusion générale

Résumé des principaux résultats

Nous avons étudié des solutions aqueuses de copolymères neutres-chargés dissymétriques. Ces molécules, composées d'une courte partie neutre (hydrophobe, PEP ou PtBS) et d'une longue partie chargée (polyélectrolyte, PSSNa), forment, lorsqu'elles sont mises en solution aqueuse, des micelles sphériques. Ces micelles sont formées par un petit coeur sphérique (correspondant à l'association des parties neutres en mauvais solvant dans l'eau) duquel les parties polyélectrolytes émergent en une grande couronne étendue.

Ces solutions micellaires représentent un bon modèle pour l'étude de la protection de colloïdes par des chaînes polyélectrolytes accrochées ou greffées à leur surface. Alors que les solutions colloïdales stabilisées seulement par leurs charges de surface sont connues pour être très sensibles à la force ionique du solvant, la stabilisation des colloïdes par des chaînes polyélectrolytes est très peu sensible à l'ajout de sel. Ces solutions sont aussi d'un grand intérêt fondamental. En effet, il existe de nombreux problèmes irrésolus dans les polyélectrolytes. La compréhension des brosses de polyélectrolytes peut aider à clarifier certains de ces problèmes. La couronne des micelles peut être vue comme une brosse en géométrie sphérique. La contraction de cette couronne avec l'addition d'électrolyte nous a donné des informations sur l'existence d'une longueur de persistance au sein des chaînes de polyélectrolytes ainsi que sa variation en fonction du sel. Un autre sujet de débat à propos des polyélectrolytes est le concept de condensation des contre-ions, qui a été beaucoup examiné pour des chaînes isolées, mais dont l'application à des chaînes concentrées peut conduire à une attraction effective entre chaînes de même charge. Les brosses polyélectrolytes, à cause de leur haute densité de chaînes, peuvent être des systèmes idéaux pour tester ce genre de comportement, notamment en déterminant la distribution des contre-ions dans la brosse. Nous nous sommes donc attachés à déterminer la structure des objets (taille et forme du coeur et de la couronne, profil des contre-ions) et les interactions entre micelles, à la fois pour des solutions sans sel ajouté et avec sel ajouté pour différentes gammes de concentration (régime dilué et concentré).

Nous avons débuté par l'étude des solutions en régime très dilué, par diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL), afin de déterminer la taille des objets. Nous avons trouvé des tailles R_h variant de 40 à 140 nm selon les degrés de polymérisation respectifs de chaque partie. Toutefois ces mesures ne sont pas suffisantes en elles-mêmes pour déterminer l'extension des bras chargés. Il faut déterminer au moins un autre paramètre de taille de la micelle tel que le rayon du coeur, afin de pouvoir estimer la loi d'échelle reliant la taille de la couronne à la

longueur des chaînes.

Nous nous sommes alors intéressés à la structure fine des micelles par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). Par DNPA, il est possible de masquer le signal de diffusion des parties neutres ou chargées en utilisant un solvant mixte H_2O/D_2O . Nous avons commencé ces études par la structure du coeur des micelles (parties neutres). Le facteur de forme des parties neutres a été trouvé correspondant à des sphères de taille R_c , taille constante sur une gamme de concentration allant du régime dilué au régime concentré. La structure du coeur a été trouvée dense et homogène. Aucun décalage de l'intensité absolue (en cm^{-1}), intensité reliée à la masse du coeur, n'a été observé en fonction de la concentration. Cela montre que le nombre d'agrégation des micelles reste constant avec la concentration. Des expériences similaires avec ajout d'électrolyte (NaCl) ont donné des résultats allant dans le même sens. Même avec une concentration en sel ajouté de 1M, le coeur des micelles et l'intensité absolue du signal ne changent pas. Ces résultats indiquent que le nombre d'agrégation reste constant malgré l'ajout d'électrolyte. Les micelles ressemblent donc fortement à un colloïde stabilisé par des chaînes polyélectrolytes. Ce sont des résultats surprenants pour les coeurs PEP qui sont à l'état liquide. Nous nous attendions à un changement du nombre d'agrégation avec le sel et la concentration pour les micelles avec un tel coeur, et non pas un objet figé dans un état donné. Ce résultat pose la question de l'équilibre des micelles.

En couplant cette étude du coeur avec les expériences de DQEL, nous avons pu déduire la loi d'échelle reliant la taille de la couronne R_s (donnée ici par $R_s \sim R_h - R_c$) à la longueur des parties chargées N_A : $R_s \sim N_A^{0.9}$. Un tel exposant prouve la statistique étendue des bras chargés de la couronne micellaire. Les études similaires en sel nous ont montré l'existence d'un seuil de salinité en dessous duquel le sel ajouté (de concentration S) n'a aucune influence sur la taille de la couronne. Ce seuil correspond à la salinité interne de la couronne et indique qu'une partie des contre-ions libres est localisée à l'intérieur de celle-ci. Au-dessus de ce seuil, nous avons observé une diminution de la taille de la couronne en fonction de la concentration en sel S avec un exposant compris entre -0.1 et -0.2. Ce faible exposant montre que les couronnes polyélectrolytes sphériques sont peu sensibles à l'ajout de sel.

Les expériences de DNPA sur le signal diffusé par la couronne, nous ont permis d'étudier la structure fine de celle-ci. L'avantage de la DNPA est que la diffusion des ions Na^+ est négligeable par rapport à celle des monomères PSS. Nous avons observé, à grand vecteur de diffusion q , que la diffusion se fait en q^{-1} sur une grande gamme de concentration, allant jusqu'à des concentrations légèrement supérieures à la concentration d'empilement compact c^* (concentration à partir de laquelle les objets sont en contact). Cette diffusion en q^{-1} provient du profil de fluctuations (statistique local) des monomères et indique que les bras polyélectrolytes ont une structure proche d'un bâton sur une échelle inférieure à une longueur de persistance. Nous avons montré que dans le régime dilué ($c < c^*$), le signal de diffusion à vecteur de diffusion intermédiaire provenait de la somme pondérée des diffusions du profil de densité moyen d'une couronne de bâton et du profil de fluctuation d'un bâton. Les expériences en fonction du sel dans le régime dilué montrent que le profil de densité moyen de la couronne passe d'une conformation de bâton (chaînes rigides) à une conformation en volume exclu (chaînes plus flexibles) vers 1M. Aux plus petites échelles, nous avons observé une faible dépendance du régime en q^{-1} à l'ajout de sel. Le comportement observé est compatible avec

celui observé pour R_s par DQEL (voir plus haut) : le régime en q^{-1} dépend de la concentration en sel S avec un exposant 0.13. Ces résultats donnent l'image d'une chaîne polyélectrolyte de plus en plus flexible lorsque la salinité augmente (écranage des charges) mais qui garde une structure rigide à petite échelle (longueur de persistance).

La structure en bâton provient essentiellement de répulsions électrostatiques entre les charges le long de la chaîne polyélectrolyte. Nous avons donc été incité à étudier la localisation des charges (contre-ions) dans la couronne. Ces expériences ont été effectuées par diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA), car c'est l'unique méthode expérimentale permettant d'observer le profil de diffusion d'ions alcalins tel que l'ion sodium. Toutefois nous avons montré qu'il est nécessaire d'acquérir le profil de diffusion des micelles pour plusieurs contre-ions différents. Le remplacement des ions sodium par des ions césium ou des ions tétraméthylammonium s'effectue par dialyse. L'utilisation de plusieurs contre-ions permet d'obtenir une variation de contraste et ainsi de pouvoir extraire les facteurs de structure partiels monomère/monomère, contre-ion/contre-ion et contre-ion/monomère. Nous avons mis en évidence pour une micelle de faible nombre d'agrégation (~ 25 bras) qu'il n'y avait pas d'interactions entre les bras aux petites échelles (statistique locale). Le facteur de structure partiel monomère/monomère est bien trouvé identique à celui observé en DNPA. L'analyse du facteur de structure contre-ion/contre-ion par des calculs numériques déterminant le profil des contre-ions autour d'un bâton à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann, montre que les contre-ions sont principalement localisés le long des bras comme indiqué par l'équation de Poisson-Boltzmann.

En parallèle à ces études structurales, nous avons mené l'étude des interactions entre micelles. Nous avons observé que les interactions électrostatiques et/ou d'empilement ordonnent les solutions (ordre liquide) sur une gamme de concentration allant du régime dilué au régime très concentré ($c \gg c^*$). Aux très hautes concentrations, nous avons observé l'apparition d'un second ordre à petite échelle. Cet ordre est similaire à celui rencontré dans les solutions semi-diluées de polyélectrolytes. Le résultat le plus surprenant, est la coexistence des deux ordres à très hautes concentrations : l'apparition de l'ordre polyélectrolyte ne détruit pas l'ordre liquide. Ces études ont aussi montré la richesse des comportements possibles au-dessus de c^* . Nous avons distingué divers comportements selon la densité des couronnes (nombre d'agrégation) : grossièrement, les micelles avec un fort nombre d'agrégation (~ 90) ont un comportement de type sphère et les micelles avec un faible nombre d'agrégation (~ 20) ont un comportement de type engrenage.

Dans le dernier aspect de notre travail, nous avons étudié l'association des micelles (concentration micellaire critique) par électrophorèse capillaire. Les résultats montrent deux populations dans les solutions : des micelles et des chaînes libres. Par contre, le rapport des concentrations entre les deux populations est constant quelle que soit la concentration en polymère. Nous nous attendions à ce que la concentration des chaînes libres ne varie pas : c'est l'image classique de l'existence d'une concentration micellaire critique. Ces expériences ne sont pas encore bien comprises, et notamment leur résultat n'est pour le moment pas compatible avec le reste des expériences menées (DNPA notamment).

Perspectives

Comme nous venons de le voir, les expériences d'électrophorèse capillaire posent la question de l'équilibre thermodynamique des solutions de copolymères neutres-chargés dissymétriques. L'image classique d'une concentration micellaire critique fixant la concentration en chaînes libres est remise en cause par ces expériences. Des expériences nouvelles et complémentaires doivent être menées afin de confirmer l'attribution des deux pics observés en un pic de micelles et un pic de chaînes libres. En effet, la concentration de chaînes libres est trouvée comme étant d'environ 20 % celle des micelles. Or par DNPA, les intensités absolues (en cm^{-1}) observées ne sont pas du tout compatibles avec un tel taux de chaînes libres, mais avec un taux de chaînes libres complètement négligeable.

Toutefois, les expériences de DNPA sur les coeurs des micelles ont montré que le nombre d'agrégation était indépendant de la concentration en polymère et de la concentration en électrolyte. Ce résultat n'est pas encore bien compris et pose aussi la question de l'équilibre thermodynamique de ces objets.

L'étude et la compréhension de cet équilibre est un des axes principaux à développer dans l'avenir pour ces micelles sphériques de copolymères.

La détermination de la variation de la statistique locale des chanes polyélectrolytes de la couronne avec la concentration en sel de la solution représente un formidable défi : cela permettrait d'obtenir la variation de la longueur de persistance (pour autant que cette longueur ait toujours un sens) des chaînes polyélectrolytes avec le sel.

Nous avons vu que nous savions modéliser le profil de diffusion de la couronne, le cas non salé, aussi bien pour le profil de diffusion moyen que pour le profil de diffusion des fluctuations. Dans le cas salé, nous avons réussi à ajuster le profil moyen de cette couronne, mais nous n'avons pas réussi à obtenir les spectres de diffusion du profil des fluctuations. L'obtention de ces spectres est un axe de travail dans l'avenir.

La compréhension des spectres de diffusion obtenus en DXPA pour les micelles ayant un nombre d'agrégation grand est aussi un futur axe de travail. Nous sommes confrontés à deux principaux problèmes pour une bonne analyse : le premier est qu'il semble y avoir recouvrement entre les contre-ions des chaînes de la micelle, ce qui complique considérablement la mise en place d'un modèle permettant l'ajustement des données. De plus, et c'est le deuxième problème auquel nous sommes confrontés, pour un nombre d'agrégation grand, le régime de fluctuation n'est accessible que sur une petite gamme de vecteurs de diffusion (aux grands vecteurs de diffusion). La majeure partie des spectres provient de la somme pondérée de la diffusion du profil moyen de la couronne et du profil de fluctuations. Nous ne savons pas encore bien modéliser le profil moyen en DXPA (quel doit être le contraste à prendre?). La compréhension de ces données est un point à développer dans l'avenir.

Nous avons montré que nous savions extraire les différents facteurs de structure partiels dans le régime de fluctuations pour les micelles avec un nombre d'agrégation faible. Ces études ont été menées avec des contre-ions monovalents. L'une de nos perspectives est d'utiliser la même méthode (dialyse) afin d'étudier le profil et l'influence d'ions divalents dans les brosses sphériques chargées.

Une autre perspective est de développer les expériences de rhéologie dans ces solutions

de copolymères. Nous avons effectué des expériences préliminaires (non présentées dans ce manuscrit) en régime dilué et en régime semi-dilué. L'un des principaux résultats est qu'une très faible (ou une absence de) viscoélasticité des solutions a été observée et ce même dans le régime semi-dilué. Toutefois, ces expériences ont été menées pour des taux de cisaillement inférieurs ou égaux à 100 s^{-1} . Cette gamme demande à être agrandie. De plus, ces expériences de rhéologie dans le régime concentré permettrait de mieux définir les diverses structures possibles des solutions en fonction du nombre d'agrégation des micelles. Notamment, la détermination et l'analyse des modules G' et G'' devraient nous renseigner sur les propriétés des solutions à hautes concentrations. Remarquons que ces expériences nécessitent d'avoir à disposition une grande quantité de chaque copolymère car ce sont des expériences extrêmement gourmandes en polymère.

La dernière perspective développée ici est la possibilité de jouer sur les degrés de polymérisation des parties neutres et chargées afin d'étudier les propriétés en volume d'autres structures, comme par exemple des micelles cylindriques. Les connaissances acquises lors de l'étude des micelles sphériques nous seront utiles.

Les annexes

Quelques rappels mathématiques

Transformée de Fourier

Soit une fonction $f(r)$, sa transformée de Fourier $f(q)$ est définie par :

$$f(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(r)e^{-iqr} dr. \quad (7)$$

et,

$$f(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(q)e^{iqr} dq. \quad (8)$$

A n dimensions, ces relations deviennent avec $\mathbf{r} = (x_1, \dots, x_n)$:

$$f(\mathbf{q}) = \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (9)$$

et,

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{q}. \quad (10)$$

Fonction de Bessel

On a notamment :

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos(t\cos(x)) dx = 2\pi J_0(t) \quad (11)$$

Les propriétés limites sont :

$$J_0(0) = 1 \quad (12)$$

$$J_n(0) = 0 \quad (13)$$

pour $x \rightarrow 0$:

$$J_n(x) \sim \frac{x^n}{2^n n!} \quad (14)$$

pour $x \rightarrow \infty$:

$$J_n(x) \sim x^{-\frac{1}{2}} \quad (15)$$

Et nous avons les relations de récurrence suivantes :

$$\frac{n}{x} J_n(x) = \frac{1}{2} (J_{n-1}(x) + J_{n+1}(x)) \quad (16)$$

$$J'_n(x) = \frac{1}{2} (J_{n-1}(x) - J_{n+1}(x)) \quad (17)$$

$$J'_0(x) = -J_1(x) \quad (18)$$

Calcul du facteur de forme d'une sphère

Nous donnons ici le calcul du facteur de forme d'une sphère homogène de volume V et de rayon R .

Pour une sphère homogène, l'intensité diffusée ne dépend pas de l'orientation de la sphère. L'amplitude diffusée et normalisée lorsque $q = 0$ s'écrit alors :

$$A_0(q) \approx \frac{1}{V} \int \int \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr. \quad (19)$$

En utilisant le fait que la direction du vecteur \mathbf{q} est suivant l'axe z ($\mathbf{q}\mathbf{r} = qr \cos\theta$) et en faisant le changement de variable $u = \cos\theta$, on obtient après intégration sur φ :

$$A_0(q) \approx \frac{2\pi}{V} \int_{u=-1}^{+1} \int_{r=0}^R e^{-iqr u} r^2 du dr \quad (20)$$

Soit après intégration sur u :

$$A_0(q) \approx \frac{3}{R^3} \int_0^R \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr. \quad (21)$$

L'intégration par partie sur r donne :

$$A_0(q) = \frac{3}{(qR)^3} (\sin qR - qR \cos qR) \quad (22)$$

Le facteur de forme de la sphère est le carré de l'amplitude $A_0(q)$:

$$P(q) = [A_0(q)]^2 \quad (23)$$

Calcul du facteur de forme d'un bâton

Nous donnons ici le calcul du facteur de forme d'un bâton de longueur L et d'épaisseur nulle.

Pour un bâton de longueur L , le centre du bâton peut être pris comme origine pour calculer l'amplitude de diffusion. En utilisant un système de coordonnées classiques avec l'axe z dans la direction du vecteur \mathbf{q} , on obtient :

$$A_0(q) = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{iqr \cos \theta} dr. \quad (24)$$

L'intégration sur r conduit à :

$$A_0(q) = \frac{2}{qL \cos \theta} \sin \left(\frac{qL \cos \theta}{2} \right). \quad (25)$$

Le carré de cette amplitude de diffusion donne la forme du bâton dans une orientation donnée. Le bâton pouvant être dans toutes les orientations possibles de l'espace, le facteur de forme s'exprime par le carré de l'amplitude de diffusion intégré sur toutes les orientations, soit :

$$P(q) = \frac{1}{2} \int_{\theta=0}^{\pi} [A_0(q)]^2 \sin \theta d\theta. \quad (26)$$

Ce qui conduit après intégration par partie au facteur de forme d'un bâton d'épaisseur nulle :

$$P(q) = \frac{2}{qL} S_i(qL) - \left[\frac{\sin(qL/2)}{qL/2} \right]^2. \quad (27)$$

où la fonction $S_i(x)$ est :

$$S_i(x) = \int_0^x \frac{\sin u}{u} du. \quad (28)$$